

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM
VORSTAND DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH
PROF. DR. W. MARCKWALD

REDAZIERT VON
DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE UND DR. ERNST BEHRLE

97. JAHRGANG
1926. I

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ
SEITE 1—2424

*Inv.-Nr.
11.611*



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.
LEIPZIG — BERLIN
1926

PRINTED IN GERMANY

Ständige Mitarbeiter.

- Dr. F. ACKERMANN in Wolfen (*Ack.*)
 Prof. Dr. ARNDT in Breslau (*Arndt.*)
 Prof. Dr. ARON in Breslau (*Ar.*)
 Dr. ASCHER in Berlin-Charlottenburg (*Asch.*)
 Dr. Ing. KARL BECKER in Berlin-Steglitz (*Bk.*)
 Dipl.-Ing. HERTA BECKER-ROSE in Berlin-Steglitz (*Bk-Ro.*)
 cand. chem. GERTRUD BEREND in Berlin W. (*Ber.*)
 Dr. BRELENBERG in Freiberg i. Sachsen (*Biel.*)
 cand. chem. JAKOB BIKERMAN in Charlottenburg (*Bkm.*)
 Prof. BÖRNSTEIN in Berlin W. (*Börnst.*)
 Dr. KÄTHE BÖRNSTEIN in Berlin (*K. Börnst.*)
 Prof. Dr. H. BÖTTGER in Berlin-Grünwald (*Bö.*)
 Dr. PAUL BORINSKI in Berlin NW. (*Bo.*)
 Dr. FRITZ BRAUNS in Berlin W. (*Brauns.*)
 Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. (*Bu.*)
 Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg (*Byk.*)
 Dr. H. CASSEL in Berlin W. (*Cas.*)
 Apoth. F. DIETZE in Goslar (*Dt.*)
 cand. chem. ENSSLIN in Bad Nauheim (*Enss.*)
 Dr. OTTO ERBACHER in Berlin-Friedenau (*Erb.*)
 Dr. FRITZ EVERS in Berlin-Wilmersdorf (*Evers.*)
 Dr. L. FRANK in Berlin-Wilmersdorf (*Fk.*)
 Dr. W. FRANKENBURGER in Ludwigshafen a. Rhein (*Fkbg.*)
 Prof. Dr. OTTO GEBRGROSS in Berlin-Grünwald (*Gg.*)
 Dr. CARL GOTTFRIED in Heidelberg (*Gottfr.*)
 Dr. ELSE GOTTSCHALDT in Berlin (*Gdt.*)
 Dr. C. GRIMME in Hamburg (*Gri.*)
 Dr. J. GROSSFELD in Recklinghausen (*Gd.*)
 Dr. KARL GRUNERT in Rohrbeck b. Döberitz (*Grun.*)
 Dr. GÜNTHER in Charlottenburg (*Gth.*)
 Dr. M. GUGGENHEIM in Basel (*Gu.*)
 Dr. Ing. WILLY HAAS in Berlin W. (*Haas.*)
 Dr. HAASE in Berlin-Lichtenberg (*Haase.*)
 Dr. HERBERT HAEVECKE in Charlottenburg (*Haev.*)
 Oberregierungsrat Dr. F. HAHN in Berlin NW. (*Hahn.*)
 cand. chem. GERHARD HANTKE in Berlin NW. (*Hant.*)
 Dr. HARMIS in Berlin-Lichterfelde (*Harms.*)
 Dr. HEIMANN in Berlin W. (*Heim.*)
 Dr. HANS HELLER in Magdeburg-S. (*Hell.*)
 Dr. A. R. F. HESSE in München-Laim (*Hs.*)
 Dr. HIRSCH-KAUPPMANN in Breslau (*Hirsch-K.*)
 Dr. CARL HORST in Höchst a. M. (*Ho.*)
 Dr. med. R. HÜCKEL in Göttingen (*Hü.*)
 Dr. EDITH JOSEPHY in Charlottenburg (*Jos.*)
 Dr. ELISE JUNG in Emmerich (*Ju.*)
 Dr. Ing. H. KALPERS in Partenkirchen (Obb.) (*Kalp.*)
 Prof. Dr. KAST in Berlin-Grünwald (*Kast.*)
 Dr. KELLERMANN in Clausthal (*Kell.*)
 Dr. Ing. DEODATA KRÜGER in Berlin-Wilmersdorf (*Krü.*)
 Dr. S. KYROPOULOS in Göttingen (*Kyr.*)
 Dr. GRETE LASCH in Berlin-Südende (*Lasch.*)
 Dr. FRITZ LEHMANN in Berlin-Friedenau (*Leh.*)
 Dr. WERNER LESZYNSKI in Berlin-Charlottenburg (*Le.*)
 Dr. LINDENBAUM in Bochum (*Lb.*)
 Dr. HERM. LÖWE in Charlottenburg (*Löwe.*)
 Dr. K. LOHMANN in Berlin-Dahlem (*Loh.*)
 Dr. ERICH LÜDER in Berlin N. (*Lü.*)
 Oberregierungsrat Dr. MAI in Berlin W. (*Mai.*)
 Dr. ROLF MEIER in Göttingen (*Meier.*)
 Prof. Dr. FRANZ MÜLLER in Charlottenburg (*Mü.*)
 Dipl.-Ing. ERNST NEIDHARDT in Leverkusen (*Nei.*)
 Dr. OSKAR NEUSS in Charlottenburg 5 (*Neuß.*)
 Dr. RUDOLF NITSCHKE in Charlottenburg (*Nit.*)
 Dr. H. OHLE in Berlin S. (*Ohl.*)
 Dr. ERNST OPPENHEIMER in München (*Opp.*)
 Dr. RUDOLF OSTERTAG in Berlin W. (*Ost.*)
 Dr. KURT PHILIPP in Berlin-Steglitz (*Phil.*)
 Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald (*Pos.*)
 Dr. ST. REINER in Duisburg (*Rein.*)
 Dipl.-Ing. KARL RIESS in Darmstadt (*Rieß.*)
 Dr. C. A. ROJAHN in Braunschweig (*Roj.*)
 Prof. Dr. ROTH in Gliersmarode b. Braunschweig (*Roth.*)
 Dr. JOH. RÜHLE in Bentheim (*Rühle.*)
 Dr. RUDOLF SAHMEN in Berlin-Lichterfelde (*Sa.*)
 Dr. Ing. H. SALMANG in Aachen (*Salm.*)
 Dr. SCHIEBOLD in Berlin-Dahlem (*Schieb.*)
 Dr. RICHARD SCHMIDT in Berlin-Halensee (*R. Schmidt.*)
 Dr. SCHUSTER in Ludwigshafen a. Rh. (*Schu.*)
 Dr. phil. LISELOTTE SITTIG in Berlin NW. (*Sit.*)
 Prof. Dr. A. SONN in Königsberg i. Pr. (*So.*)
 Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg (*Sp.*)
 Dr. A. SPLITZGERBER in Wolfen, Kr. Bitterfeld (*Spl.*)
 Dr. WERNER STEINER in Lichterfelde-West (*Stein.*)
 Dipl.-Ing. STOJANOWA in Berlin (*Stoj.*)
 Geh. Reg.-Rat Dr. K. SÜVERN in Berlin-Lichterfelde (*Sü.*)
 Dr. KARL TAUBE in Zehlendorf West (*Tau.*)
 Dr. MICHAEL TENNENBAUM in Berlin-Wilmersdorf (*Tenn.*)
 Dr. MAX TRÉNEL in Berlin-Dahlem (*Tr.*)
 Dr. M. ULMANN in Tübingen (*Ul.*)
 Dipl.-Ing. WECKE in Abbach-Donau (*We.*)
 Dr. K. WILKE in Cöthen (Anhalt) (*Wil.*)
 Dr. WINKELMANN in Großbeuthen (*Wink.*)
 Dr. Ing. KUNO WOLF in Charlottenburg (*K. W.*)
 Dr. med. et phil. PAUL WOLFF in Berlin NW. (*P. W.*)
 Dr. H. W. WOLFFRAM in Hamburg (*Wfsm.*)
 Reg.-Rat Dr. C. ZAHN in Berlin (*Za.*)
 Dr. HEINZ ZANDER in Berlin N. (*Zand.*)

(An Stelle der Referentennamen werden am Schluß der Referate auch die in Klammern stehenden Abkürzungen gebraucht.)

Abkürzungen im Texte.

Abd.Rk. Abderhaldensche Reaktion.	EK. Elektromotorische Kraft.	physiol. physiologisch.
A. Alkohol (<i>nur für Äthylalkohol</i>).	Entw. Entwicklung.	Prior. Unionspriorität.
a. unsymmetrisch.	E. P. [Prior.] Englisches Patent [Priorität].	% Prozent.
absol. absolut.	EZ. Esterzahl.	$\frac{0}{100}$ Promille.
Ä. oder Ae Äther (<i>nur für Äthyläther</i>).	F. Schmelzpunkt.	$\frac{0}{100}$ ig. prozentig.
äth. ätherisch.	Fl. Flüssigkeit.	$\frac{0}{100}$ ig. promillig.
akt. aktiv.	f. flüssig.	Prod. Produkt.
alkal. alkalisch.	F. P. [Prior.] Französisches Patent [Priorität].	rac. racemisch.
alkoh. alkoholisch.	gek. gekennzeichnet.	Rk. Reaktion.
A.P. Amerikanisches Patent.	gel. gelöst.	Red. Reduktion.
App. Apparat.	gesätt. gesättigt.	s. symmetrisch.
At.-Gew. Atomgewicht.	g. w. Gegenwart.	schm. schmelzend, schmilzt.
ausg. ausgegeben.	h. heiß.	Schwed. P. [Prior.] Schwedisches Patent [Priorität].
Aust. P. [Prior.] Australisches Patent [Priorität].	Herst. Herstellung.	Schwz. P. Schweizerisches Patent.
AZ. Acetylzahl.	Holl. P. [Prior.] Holländisches Patent [Priorität].	sd. siedend, siedet.
B. Bildung.	It. P. [Prior.] Italienisches Patent [Priorität].	sl. sehr leicht löslich.
Best. Bestimmung.	k. kalt.	spektr. spektroskopisch.
biol. biologisch.	K. elektr. Dissoz.-Konst.	std. stündig.
Blg. P. [Prior.] Belgisches Patent [Priorität].	Konst. Konstitution.	Stde. Stunde.
bzgl. bezüglich.	Konz. Konzentration.	Stdn. Stunden.
Bzl. Benzol.	Kp. Siedepunkt.	swl. sehr wenig (sehr schwer) löslich.
Bzn. Benzin.	konz. konzentriert.	SZ. Säurezahl.
bez. v. beziehungsweise.	korr. korrigiert.	Temp. Temperatur.
ca. zirka.	Kp. ₇₆₀ Siedepunkt bei 760 mm Druck.	übert. an: übertragen an (assignor to*).
Can. P. [Prior.] Canadisches Patent [Priorität].	KW-stoff Kohlenwasserstoff.	u. Mk. unter d. Mikroskop.
Chlf. Chloroform.	l. löslich.	unl. unlöslich.
dad. gek. dadurch gekennzeichnet.	ll. leicht löslich.	Unters. Untersuchung.
Dän. P. [Prior.] Dänisches Patent [Priorität].	Lg. Ligroin.	V. Vorkommen.
D. Dichte (Spez. Gewicht).	Lsg. Lösung.	v. benachbart.
D. ¹⁶ Spez. Gew. bei 16°.	Lösungsm. Lösungsmittel.	Verb. Verbindung.
D. ²⁰ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.	M. Masse.	verd. verdünnt.
D.D. Dichten.	mkr. mikroskopisch.	Verf. Verfahren.
DD. Dampfdichte.	Mol.-Gew. Molekulargewicht.	Verh. Verhalten.
DE. Dielektrizitätskonstante.	Mol.-Refr. Molekularrefraktion.	Vers. Versuch.
Darst. Darstellung.	Mon. Monographie.	Vf. Verfasser.
Deriv. Derivat.	n. normal; dagegen bedeutet:	VZ. Verseifungszahl.
Dest. Destillation.	N- an Stickstoff gebunden.	Vol. Volumen.
dest. destilliert, destillieren.	Nd. Niederschlag.	Vorr. Vorrichtung.
D. R. P. Deutsches Reichspatent.	N. P. [Prior.] Norwegisches Patent [Priorität].	Wa.Rk. Wassermannsche Reaktion.
D. Prior. Deutsche Priorität.	Oe. P. [Prior.] Oesterreichisches Patent [Priorität].	W. Wasser.
E. Erstarrungspunkt.	opt.-akt. optisch-aktiv.	w. warm.
Eg. Eisessig.	PAe. Petroleumäther.	wl. wenig (schwer) löslich.
Einw. Einwirkung.		Wrkg. Wirkung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Legg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, Vff. (die) Verfasser.

Bei den Worten chemisch, physikalisch, spezifisch, anorganisch, organisch etc. wird die Endsilbe „isch“ stets fortgelassen.

In den Schlußziffern werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [9/11.]); Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [19/3.*]) bezeichnet.

*) Ist die in amerikanischen Patenten übliche Bezeichnung, an welche Firma etc. das Patent übertragen ist.

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 1.

6. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilh. Palmær, *Eine neue Anordnung des periodischen Systems*. Vfs. Anordnung ist unten wiedergegeben. Sie gründet sich auf: 1. Die „quadratische Regel“ für die Elementenzahl in den Perioden, welche Anzahl $2 \cdot 1^2 = 2$, $2 \cdot 2^2 = 8$, $2 \cdot 3^2 = 18$, $2 \cdot 4^2 = 32$ beträgt, wie von Vf. 1917 (Svensk Kem. Tidskr. 29. 99) u. später unabhängig von SOMMERFELD betont. Vf. unterscheidet: Eine „sehr kurze Periode“ (2, H-He), zwei „kurze Perioden“ (8, Li-Ne, Na-A), zwei „lange Perioden“ (18, K-Kr, Rb-X), eine „sehr lange Periode“ (32, Cs-Nt) u. den „Anfang der zweiten sehr langen Periode“ (87-U). 2. Den Zusammenhang zwischen dem Normalpotential der Elemente u. ihrer Atomnummer (Tabelle im Original). 3. Die

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
h	b	h	b	h	b	h	b	b	h	b	h	b	h	b ₁	b ₂	b ₃	h		
H																		He	2
Li		Be		B		C		N		O		F						Ne	10
Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl						A	18
K		Ca		Sc*		Ti*		V		Cr		Mn		Fe	Co	Ni			
	Cu		Zn		Ga		Ge	As				Se		Br				Kr	36
Rb		Sr		Y*		Zr*			Nb	Mo		43		Ru	Rh	Pd			
	Ag		Cd		In		Sn	Sb				Te		J				Xe	54
Cs		Ba		La*		Ce*													
				Pr*		Nd*													
				61		Sm													
				Tb		Gd													
				Ho		Ds													
				Tm		Er													
				Cp*		Yb													
					Tl	Hf*			Ta	W		75		Os	Ir	Pt			
87	Au		Hg				Pb	Bi			Po		85					Nt	86
		Ra		Ac*		Th*			Pa	U									

Wertigkeit der Elemente. Sämtliche Elemente, die in den Perioden K-Kr, Rb-X, Cs-Nt in den Gruppen IIIh u. IVh stehen, rechnet Vf., aus eingehend erörterten chem. Gründen, zu den „seltenen Erden“. — In der Tabelle bedeutet h Hauptgruppe, b Nebengruppe, * Element, dessen chem. Eigenschaften gut bekannt sind u. die Zurechnung zu den seltenen Erden rechtfertigen. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 1—17. 1925.)

ARNDT.

Eugenio Saz, *Die Theorie der positiven und negativen Valenzen*. I. Schemat. Darstellung der Valenzverhältnisse der einzelnen Elemente in Zusammenhang mit deren Stellung im period. System. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 455—460. 503—9. 1925. Chem. Inst. von Sarria, Barcelona.) FRANKENBURGER.

N. Koltchin, *Über die Zustandsgleichung und ihr Verhältnis zu den Grundgesetzen der Thermodynamik*. Es wird mathemat. untersucht, bei welchen Grenzbedingungen für U u. s die Zustandsgleichung auf Grund der Forderungen des 1. u. 2. Hauptsatzes unbedingt in endlicher Form auftritt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 312—20. 1925. Leningrad, Technol. Inst.)

HANTKE.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in Systemen mit Phasen, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind*. VI—X. (V. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 16; C. 1925. I. 2277.) Fortsetzung der theoret. Unters. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 150—61. 297—305. 369—76. 446—55. 530—38. 1925. Leiden.) SAHMEN.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und plurivariante Gleichgewichte*. XXIX. (XXVIII. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 726. 1924; C. 1925. I. 2277.) Fortsetzung der theoret. Unters. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 306—15. 1925. Leiden.) SAHMEN.

Y. Rocard, *Bemerkung zur Hypothese der molekularen Anhäufung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2068; C. 1924. II. 1446.) Nach einer kurzen Übersicht der Resultate, zu denen die Anhäufungshypothese in der Theorie der Zustandsgleichung führt, u. die Vf. durch Abänderung des van der Waalschen Ausdruckes $RT/(v-b)$ etwas verbessert, werden die neuerdings vorgeschlagenen Erklärungen der Natur der Kohäsionskräfte von VAN DER WAALS qualitativ erörtert. Vf. stellt fest, daß die Anhäufungshypothese einen Anziehungsmechanismus bedingt, der völlig von den von DEBYE, JEANS, KEESOM herrührenden verschieden ist. Die Theorie der Viscosität eines Gases, gemäß der Anhäufungshypothese, führt zu einer Formel für η , die durch das Experiment nicht bestätigt wird, während die Hypothese der allgemeinen Kohäsionskräfte befriedigende Resultate ergibt, selbst bezüglich der Änderung von η mit dem Druck. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 199—201. 1925.) K. WOLF.

H. Alterthum und **F. Koref**, *Heterogene Gleichgewichte zwischen Wolfram und Sauerstoff, sowie Wasserdampf bei hohen Temperaturen*. Vf. untersuchen die Gleichgewichte zwischen W u. O₂, sowie Wasserdampf unter Bezugnahme auf die Arbeiten von WÖHLER u. Mitarbeitern (Ztschr. f. Elektrochem. **23**. 199. **27**. 406. **29**. 276). Die Vf. berücksichtigen die Verdampfung der W-Oxyde bei höheren Temp. Für die Best. der bisher unbekanntten Kpp. der Wolframoxyde bot das Verschwinden der Anlauffarben beim W-Draht u. das Auftreten des Tyndalleffektes in der gasgefüllten W-Drahtlampe einen Anhalt. Als Kpp. wurden festgestellt für WO₂ 2000°, für W₂O₅ 1800°, für WO₃ 1700°. Die entsprechenden Verdampfungswärmen wurden nach der Troutonschen Regel berechnet zu 48860 cal für WO₂, 43360 cal für W₂O₅, 40640 cal für WO₃. Unter Benutzung dieser Werte für die Verdampfungswärmen ergibt sich aus der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, daß die Angreifbarkeit von W durch O₂ mit zunehmender Temp. abnimmt, die durch Wasserdampf jedoch stark zunimmt. Dieses Ergebnis entspricht auch dem Verh. beider Stoffe als Restgase in den Glühlampen u. gibt auch eine Erklärung für die häufig beobachtete Abtragung des W an heißeren Stellen des Drahtes u. eine Verdickung an kälteren Stellen bei Ggw. von größeren Mengen Wasserdampf. Auch das umgekehrte Verh. bei O₂ steht mit dieser Erklärung im Einklang. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 508—11. 1925.) SITIG.

Camille Matignon, *Physikochemische Untersuchung einiger organischer Synthesen*. Mit Hilfe der Näherungsformel $\log K = Q/4,57 T + \sum v \cdot 1,75 \log T + \sum i$ wurde die Aussicht besprochen, einige organ. Synthesen als Gleichgewichtsrrkk. zu verwirklichen. CH₃OH kann unter mäßigem Druck (z. B. 50 at) unterhalb ca. 350° aus CO u. H₂ dargestellt werden, A. auch unter Atmosphärendruck unterhalb ca. 200°. HCHO entsteht bei mäßigen Drucken u. Temp. aus CO u. H₂ nicht, wohl aber Aceton u. niedere Fettsäuren. Aceton kann sich auch aus Äthylen, CO u. H₂ bilden, Propylalkohol aus Äthylen u. CH₃OH. Aus Methan u. H₂O können bei höheren Temp. (ca. 1000°) CO u. H₂ gewonnen werden, was ein wirtschaftliches Verf. zur H₂-Herst. liefern sollte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 825—36. 1925.) BIK.

W. C. M. Lewis, *Einige Betrachtungen über die chemische Reaktivität*. Vf. behandelt den Verlauf von chem. Rkk. unter Zugrundelegung der MARCELIN-RICE-Gleichung ($d \log K/dT = E/RT^2$) u. der Einsteinschen Gleichung ($E = N_0 h \nu$) u. prüft diese an einigen Rkk., für die gute Daten vorliegen. Von den monomolekularen Rkk. in fl. Phase bespricht er den Zerfall von *Triäthylsulfoniumbromid*. Die beobachteten Absorptionsbanden stimmen mit den nach genannten Gleichungen erwarteten gut überein. Die Umwandlung von *Maleinsäure* in *Fumarsäure* wird von den Gleichungen ebenfalls gut wiedergegeben. Bei der Betrachtung der Rk. *Anthracen* \rightleftharpoons *Dianthracen* ergibt sich aus den Berechnungen, daß bei der Rk. nur ein Anthracenmolekül aktiviert wird, während das andere unaktiviert bleibt. Als Beispiel für bimolekulare Prozesse zieht Vf. die Rk. zwischen einem substituierten Amin u. einem Halogenalkyl heran. In diesem Falle spricht die beobachtete Absorptionsbande für die Aktivierung desamins. In Verb. mit einigen Abweichungen, die durch die Ionisation der Base in verschiedenen Lösungsm. hervorgerufen werden, behandelt Vf. den Einfluß des Lösungsm. auf den gel. Elektrolyten u. die dabei auftretende Ionisationswärme. — Während die Marcelin-Ricesche u. die Einsteinsche Gleichung die in fl. Phase verlaufenden Rkk. gut wiedergeben, ist ihre Übereinstimmung mit Prozessen in homogener Gasphase nicht so befriedigend, wie an den Beispielen des Zerfalls von Ozon, Stickoxyd, Jodwasserstoff, Chlormonoxyd gezeigt wird. Dagegen läßt sich an der B. von H_2S aus den Komponenten die Theorie bestätigen. In dieser Rk. wird nur der S, nicht der H_2 angeregt. Bei dem für monomolekulare Gasrkk. angeführten Zerfall von N_2O_5 dagegen ist keine Übereinstimmung vorhanden. — Weiter behandelt Vf. den Rk.-Mechanismus in Gasrkk. Die bimolekularen Prozesse werden durch die benutzte Gleichung gut dargestellt. Bei der Besprechung der monomolekularen Gasrkk. stellt Vf. die Strahlungshypothese u. die Stoßhypothese einander gegenüber u. wendet sie in Verb. mit der Bohrschen Theorie auf den Zerfall von N_2O_5 an. (Chem. Weekblad 22. 437—49. 1925. Liverpool, Univ.)

HANTKE.

Hugh Stott Taylor und Abraham Lincoln Marshall, *Die Reaktionen von Wasserstoff, der durch angeregte Quecksilberatome aktiviert ist*. Vf. untersuchen die Rkk. zwischen aktiviertem H u. Äthylen bzw. O_2 , CO , CO_2 , N_2 u. N_2O , indem die betreffenden Gasgemische bei Ggw. von Hg-Dampf der Hg-Resonanzstrahlung eines gekühlten Hg-Bogens ausgesetzt werden. Die Temp. im Reaktionsgefäß betrug 15° , der Druck ca. $\frac{1}{2}$ at. Eine Umsetzung erfolgt in allen Fällen außer mit CO_2 u. mit N_2 u. zwar mit C_2H_4 im Sinne der Gleichung: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$. Im System $H_2 + CO$ erfolgt u. a. B. von Formaldehyd, fester Polymerisationsprodd. u. von CH_4 . Der Verlauf der Rk. zwischen aktiviertem H u. N_2O wird dadurch kompliziert, daß N_2O allein sich unter den Versuchsbedingungen zersetzt. — Vf. schließen aus ihren Ergebnissen, daß mit Ausnahme der Gemische mit CO_2 u. N_2 die Aktivierung der einen Komponente, des H_2 zum Eintritt der Rk. genügt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten betragen das mehrtausendfache derjenigen, die von anderen Autoren bei ähnlichen, nur bei niedrigeren Drucken ausgeführten Unters. erhalten wurden. Die hohen Ausbeuten sind möglicherweise auf Kettenreaktionen zurückzuführen. (Journ. Physical Chem. 29. 1140—47. 1925. Princeton, New Jersey.)

KRÜGER.

J. L. Costa, *Massenspektren einiger leichter Elemente*. Vf. konstruiert einen Massenspektrographen analog der von ASTON benutzten Anordnung; es gelingt ihm die Meßgenauigkeit durch Erhöhung der Dispersion um etwa 50% u. Schärferegestaltung der Linien durch Aufrechterhaltung eines besonders hohen Vakuums zu steigern. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,03%. Mittels der „Einreihungsmethode“ werden die Gewichte der Atome der leichten Elemente miteinander verglichen u. folgendes festgestellt: Das Gewicht des H-Atoms verhält sich zu dem des

H_2 -Mol. wie 1:2; die Genauigkeit dieser Best. liegt in der Größenordnung der m eines Elektrons. Das Gewichtsverhältnis $He/4H$ ergibt sich zu $1,0079 \pm 0,0005$, was gut mit dem nach chem. Methode ermittelten Wert $1,0077$ übereinstimmt (ASTONS Wert = $1,006-1,008$) Das Verhältnis He/C ergibt sich genau zu $4/12$. Bei Li liegen die Isotopen Li_6 u. Li_7 vor. Das At.-Gew. des Li_6 ($He = 4,000$) beträgt $6,009$, das des Li_7 $7,010-7,013$. Für N ergibt sich der Wert $14,008$. Vf. diskutiert die Bedeutung der gefundenen Abweichungen der At.-Geww. von der Ganzzahligkeit u. führt sie auf die gemäß der Relativitätstheorie resultierenden Massenänderungen zurück, die dann auftreten, wenn bei der B. der Atomkerne aus ihren Bestandteilen sehr große Energieänderungen auftreten. Es ergibt sich hieraus, daß bei der Vereinigung von $4H$ zu $1He$ $3 \cdot 10^{10}$ erg freiwerden; ebenso wäre die „Kernbildungsreaktion“ $He + 2H = Li_6$ exotherm, indem 6×10^{10} erg frei würden. Hingegen würden bei der „Kondensation“ eines C-Kernes aus $4He$ -Kernen nur geringe Energiemengen umgesetzt werden. (Ann. de Physique [10] 4. 425–56. 1925. Paris, Univ.) FRANKENBURGER.

W. Herz, *Dichte und Temperatur*. V. (IV. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 62; C. 1924. II. 422). Stellt man die DD. der Stoffe von absol. gezählter krit. Temp. (T_k) abwärts zusammen, so ergibt sich, daß die Differenz der Logarithmen von $d:s$, wobei d die D. des Stoffs u. s die seines gesätt. Dampfes bei der Temp. T ist, bei einem Temp.-Intervall von 10° ein Minimum passiert. Bei den Verhältnissen $d:s = 10$ bzw. 20 bzw. 100 sind die Werte $T:T_k$ sehr nahe beieinander u. steigen von 100 über 20 nach 10 . Dieses Verh. wurde bei allen untersuchten Stoffen gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 512–14. 1925. Breslau, Univ.) ENS.

L. Schmid und B. Becker, *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak*. In besonders gereinigtem fl. NH_3 u. mit sehr empfindlicher Apparatur, die $0,0027^\circ$ sicher zu messen gestattete, wurde das Mol.-Gew. des *Inulins* untersucht. Bei kleinen Einwägen konnte mit ziemlicher Sicherheit auf einen Komplex $C_{12}H_{20}O_{10}$ geschlossen werden. Stärke löste sich zu wenig u. fiel mit dem ausfrierenden NH_3 wieder aus. — Die kryoskop. Konstante von NH_3 wurde (mit Mannit u. Acetanilid) zu $13,18$ bestimmt. Theorie $7,25$ (Schmelzwärmewert des NH_3 nach MASSOL). Den Berechnungen liegt der empir. Wert zugrunde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1968–71. 1925. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.) HARMS.

F. P. G. A. J. van Agt und H. Kamerlingh Onnes, *Isothermen einatomiger Substanzen und ihre binären Gemische*. 25. Desgl. von zweiatomigen. 31. *Die Kompressibilität von H_2 und Heliumgas zwischen 90° und 14° K.* Fortsetzung der Verss. von MARTINEZ u. KAMERLINGH ONNES (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3A] 6. 253; C. 1923. III. 1373) über die Kompressibilität von H_2 u. He -Gas bei tiefen Temp. Zahlenmaterial u. Kurven im Original. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 625–37. 1925.) K. WOLF.

F. P. G. A. J. van Agt, *Isothermen zweiatomiger Substanzen und ihre binären Gemische*. 32. *Über das Verhalten von H_2 mit Bezug auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände*. (31. vgl. vorst. Ref.) Durch Umrechnung bestimmter Größen aus früheren Messungen lassen sich Diagramme aufzeichnen. Es bestätigt sich die Regel von KAMERLINGH ONNES u. KEESOM, daß für Substanzen, wobei Assoziation ausgeschlossen ist, die krit. Temp. einen großen Einfluß auf das gesamte Isothermenetz mit Bezug auf das Gesetz der übereinstimmenden Zustände ausübt. Wenigstens für H_2 , Ne u. Ar besteht diese Reihenfolge. O_2 dagegen stört diese Regel. Zahlenmaterial im Original. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 638–43. 1925.) K. WOLF.

F. P. G. A. J. van Agt und H. Kamerlingh Onnes, *Über die Messung sehr tiefer Temperaturen*. 32. *Die thermische Ausdehnung von Jenaglas 16^{III}*. Während

die früheren Messungen der Ausdehnung von *Jenaglas 16^{III}* sich über das Temperaturgebiet $+16^{\circ}$ bis -182° erstreckten, wurden nunmehr genauere Bestst. bis zur Temp. von fl. H_2 durchgeführt. Für die Längenänderungen von 1 m *Jenaglas 16^{III}* ergibt sich folgendes: von $13,1-97,8^{\circ}$ (Längenzunahme $0,671 \cdot 10^{-8}$ m), $-102,8^{\circ}$ ($-0,770$), $-182,5^{\circ}$ ($-1,176$), $-252,8^{\circ}$ ($-1,294$). Graph. Darst. des Ausdehnungskoeffizienten im Original. — Vff. folgern aus der graph. Darst. der Ergebnisse von LINDEMANN (Physikal. Ztschr. 12. 1197. [1911]), daß für die meisten Stoffe der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten wie bei Glas ist. Sowohl die Ergebnisse der Vff., wie die von LINDEMANN, sprechen eher zugunsten des Gesetzes von DEBYE, demzufolge bei genügend tiefen Temp. der Ausdehnungskoeffizient proportional T^3 ist, als für das Bornsche, gemäß welchem bei diesen Temp. Proportionalität mit T sollte bestehen müssen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 618—24. 1925.) K. WOLF.

Michel Samsoen, *Über die Anomalie der Ausdehnung von Gläsern. Fall des Borsäureanhydrids.* Der Ausdehnungskoeffizient von B_2O_3 steigt von $14,4 \cdot 10^{-6}$ bei 10° auf $19 \cdot 10^{-6}$ bei 245° , schnell dann auf $205 \cdot 10^{-6}$ bei 250° u. nimmt darauf wiederum nur ganz wenig mit steigender Temp. zu: auf $210 \cdot 10^{-6}$ bei 334° u. ca. $2 \cdot 10^{-4}$ zwischen 250 u. 1100° (in fl. Zustände). Der Sprung der Ausdehnung zwischen 245 u. 250° findet sein Analogon in der Anomalie der Gläser, die bei einem bestimmten Bruchteil der Erweichungstemp. stattfindet. Die Allgemeinheit der Erscheinung macht ihren Zusammenhang mit einer chem. Modifikation (Allotropie) der Gläser wenig wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 354—56. 1925.) BIKERM.

W. Herz, *Zur Kenntnis gleicher Viscositäten.* In einer Tabelle wird für eine Reihe von Fl. der Quotient aus der absol. gezählten Temp. gleicher Viscosität u. der krit. Temp. zusammengestellt. Dieses Verhältnis T/T_k (bei einer Zähigkeit von 0,0040) ist für die verschiedenen Fl. nicht merklich verschieden (0,5—0,7). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 293—94. 1925. Breslau, Phys.-chem. Abt. d. Univ.) HAN.

Pierre Leroux, *Messung des Viscositätskoeffizienten des Wassers seinem absoluten Werte nach.* Ausführliche Beschreibung der Apparatur u. der Methode, mittels welcher die Messungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences. 180. 914: C. 1925. I. 2677) der Viscosität des W. erfolgten. Die vom Vf. erhaltene Viscositätstemperaturkurve deckt sich nahezu völlig mit den von THORPE u. RODGER erhaltenen Werten (Philos. Trans. Roy. Soc. 185. [A], 397. [1894]). Die Fehlergrenzen der Messungen liegen bei etwa $\pm 0,2\%$. Die Viscosität des W. ergibt sich als unabhängig von der Drehgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders. (Ann. de Physique [10.] 4. 163—248. 1925. Caen.) FRANKENBURGER.

Ernst Cohen und W. D. J. van Dobbenburgh, *Der Einfluß äußerst geringer Spuren von Wasser auf Lösungsgleichgewichte.* I. Vff. bestimmten die Löslichkeit von Salicylsäure in Bzl. Ausgangsmaterial: Salicylsäure (KAHLBAUM, „für calorimetr. Best.“⁴), wurde entweder aus W. oder aus getrocknetem Ä. umkristallisiert. Die Verss. zeigen, daß äußerst geringe Spuren von W. die Löslichkeit von Salicylsäure in Bzl. sehr stark erhöhen. Hierin liegt eine Methode zur genauen Best. der Flüssigkeitsmenge, die die Vakuolen der kristallisierten Substanzen enthalten. Alle Löslichkeitsbestst. wurden bei $30,5^{\circ}$ durchgeführt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 518—29. 1925. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) K. WO.

R. W. Harman, *Wässrige Lösungen von Natriumsilicaten.* I. Herstellung und elektrische Leitfähigkeit. Der vorliegende Teil der Arbeit enthält die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an *Natriumsilicat*sgg. mit einem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 2:1, 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:3 u. 1:4 u. 0,005—2-molar an Na. Als Ausgangsmaterial dient kristallisiertes $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, das aus käuflicher Wasserglaslg. nach der Methode von VESTERBERG (Mitteilungen des VIII. Intern. Kongresses für

angewandte Chemie 2. 235; C. 1913. I. 777) hergestellt u. durch Umkrystallisieren aus warmem W. unter Zusatz von NaOH u. A. gereinigt wurde; rhomb. Krystalle vom F. 47°. Die alkaliärmeren Lsgg. wurden durch Elektrolyse der Lsg. des Metasilicats bei hoher Stromdichte, die alkalireichere durch Zusatz der berechneten Menge NaOH gewonnen. Die Silicate mit $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 + 2:1$ u. $1:1$ leiten annähernd gleich u. zwar in den verdünnteren Lsgg., wahrscheinlich infolge weitgehender hydrolyt. Spaltung, beträchtlich. Die Leitfähigkeit der alkaliärmeren Silicate ist in den verd. Lsgg. sehr gering, in den konzentrierteren verhältnismäßig gut. Vf. nimmt an, daß in letzteren beträchtliche Ionisation unter B. ziemlich beweglicher Silicationen eintritt, während in ersteren entweder die Ionisation zurückgedrängt ist oder kolloide Komplexe vorliegen. Für die Beweglichkeit U des Silications in verd. Lsg. u. für A_∞ bei 25° werden folgende Werte berechnet:

$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	1:1	1:1,5	1:2	1:3	1:4
U	60		35	43	41
A_∞	160	121	95	91	88.

Wird für verschiedene Konz. die Äquivalentleitfähigkeit gegen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ aufgetragen, so weisen die Kurven in den verd. Lsgg. nur einen Knick bei dem Verhältnis 1:2, in den konzentrierteren dagegen auch scharfe Richtungsänderungen bei 2:1 u. 1:1 auf. Vf. schließt, daß Verb. der Zus. $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ u. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ existieren u. alle anderen Verhältnisse Gemische dieser Silicate mit NaOH bezw. mit hydrat. SiO_2 darstellen. (Journ. Physical Chem. 29. 1155—68. 1925. London, Univ.)

KRÜGER.

V. Rothmund, *Die Bindung des Wassers in den Zeolithen*. Vf. teilt Verss. von J. Boehm mit, die sich mit der Wasseraufnahme u. -abgabe von Zeolithen beschäftigen. Eine Reihe von Mineralien werden bei konstanter Temp. veranlaßt, eine bestimmte Menge H_2O aufzunehmen, u. werden dann bei höherer Temp. entwässert. Dann werden sie bei der ersten Temp. wieder gewässert u. s. f. Die Resultate sind graph. aufgetragen u. geben ein Bild von der Beweglichkeit des H_2O in den Zeolithen. — Weiterhin bespricht Vf. Verss., die von früheren Autoren auf diesem Gebiet gemacht worden sind. Es wird hervorgehoben, daß auch andere Stoffe wie Luft, H_2 , N_2 , Br_2 , J_2 , Hg u. a. von den Zeolithen anstelle von H_2O gebunden werden, u. Vf. schlägt vor, zur Best. der Art der Bindung solche Zeolithe röntgenograph. zu untersuchen, in denen H_2O durch Hg oder J_2 ersetzt ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 329—39. 1925. Prag, Physikal.-chem. Inst. d. deutschen Univ.)

HANTKE.

J. Böeseken und H. Gelissen, *Über eine qualitative Übereinstimmung zwischen der Hydratationsgeschwindigkeit von Säureanhydriden und der Hydrolysegeschwindigkeit von Diacylperoxyden*. Aus den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Hydrolyse von Diacylperoxyden (vgl. auch GELISSEN, Chem. Weekblad. 22. 186; C. 1925. II. 23) u. Unters. über die Hydratation der entsprechenden Säureanhydride von VERKADE (Diss., Delft) läßt sich der Satz ableiten: Diacylperoxyde, abgeleitet von Säureanhydriden, die kleine Hydratationskonstante haben, hydrolysieren nicht oder äußerst langsam. Dabei ist die Geschwindigkeit dieser hydrolyt. Rk. kleiner als die der ersten. Diese Übereinstimmung wurde auch an einigen neu dargestellten Diacylperoxyden bestätigt u. erstreckt sich auch auf Benzolsulfonsäureperoxyd. — Cinnamoylperoxyd, Nadeln (aus Aceton), F. 144°. — Phenylpropionsäureperoxyd, Blättchen (aus verd. A.), F. 38,5°. — Trichloracrylsäureperoxyd, Blättchen (aus A.), F. 49°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 456—61. 1925. Delft.)

SPIEGEL.

J. Gróh und I. Kelp, *Diffusion des Jods in reinen Lösungsmitteln und in Lösungsmittelgemischen*. Zur Klärung der Frage, ob zwischen der Farbe u. der Diffusionsgeschwindigkeit des Jods in verschiedenen Lösungsm. ein Zusammen-

hang (Solvatation in braungefärbten Lsgg.) besteht, werden die Diffusionsgeschwindigkeiten von J in *Benzol*, *Äthylalkohol*, *Schwefelkohlenstoff*, *Chloroform* u. *Äther* mit einem modifizierten Öhlmischen App. gemessen. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt; dabei ist besonders das Prod. aus D_{∞} (Diffusionsgeschwindigkeit bei unendlicher Verd.) u. η (Koeffizient der inneren Reibung) berücksichtigt. Es ist in den violetten Lsgg. konstant, weicht aber in den braunen Lsgg. (Ä., A.) beträchtlich von diesem Wert ab. Die Abweichung entspricht bei der äth. Lsg. der Solvatationshypothese, bei der alkoh. dagegen liegt sie in entgegengesetztem Sinne. Um die Solvatation qualitativ zu beweisen, werden Verss. mit Lösungsmittelgemischen (CS_2 bzw. CHCl_3 mit Ä. u. A.) angestellt u. die hiermit erhaltenen Werte für D , η mit den entsprechenden Daten für die reinen Lösungsm. verglichen. Es ist hieraus zu sehen, daß Ä. u. A. die Diffusion im allgemeinen verlangsamen; aus verschiedenen Gründen wollen Vf. aber keinen Schluß auf die Solvatation ziehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **147**. 321—30. 1925. Budapest, Tierärztl. Hochsch.) HANTKE.

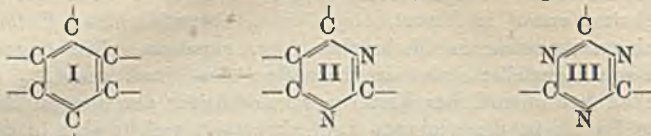
Rudolf Vondrážek und **Jan Izák-Křižko**, *Über den Einfluß von Verunreinigungen in Zink auf seine Löslichkeit in Säuren*. Es wird die Lösungsgeschwindigkeit von reinem Zn in H_2SO_4 bei 17—19° gemessen. Die Rk.-Geschwindigkeit wurde aus der entwickelten Menge H_2 berechnet. Außerdem wurde das Zn in geschmolzenen Zustände mit anderen Metallen versetzt u. die Änderung der Rk.-Geschwindigkeit beobachtet. Zusatz von Hg u. Al erniedrigt die Geschwindigkeitskonstante, während Pb wenig Einfluß hat. Cd, As, Sn, Sb, Fe, Cu erhöhen (in dieser Reihenfolge steigend) die Lösungsgeschwindigkeit bedeutend. Zu Beginn der Rk. liegen die Verhältnisse etwas anders, indem manche Verunreinigungen, die in einem späteren Stadium die Auflösung beschleunigen, Passivität hervorrufen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 376—89. 1925. Brno, Czech. Techn. Coll.) HANTKE.

Donald H. Andrews, *Löslichkeitsbeziehungen isomerer organischer Verbindungen*. III. *Die gegenseitige Löslichkeit der drei Dinitrobenzole*. (II. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 914; C. 1925. II. 1879.) Vf. beschreibt die Darst. von *p*-Dinitrobenzol aus *p*-Nitroanilin, konz. HNO_3 (D. 1,4); nach der Diazotierung sind NaNO_2 u. CuSO_4 hinzuzufügen, worauf nach Erhitzen auf dem Dampfbad das Prod. entsteht, F. 173,5°. — Vf. vergleicht die Daten von der gegenseitigen Löslichkeit der 3 Dinitrobenzole, wie er sie aus Beobachtungen des Gefrierpunktes erhielt, mit denen, die mit Hilfe des Gesetzes von der idealen Lsg. zu errechnen sind. Die Werte stimmen gut überein, d. h., daß die Krystalle jeden Isomeres aus Mischungen der anderen zwei rein sind, u. daß die Vermischung der Fl. von keiner Wärme oder Volumenveränderung begleitet ist. — Vf. gibt die Möglichkeiten der Isomere in verschiedenen Lösungsm. an u. findet, daß die Ergebnisse nur wenig von der idealen Kurve abweichen. (Journ. Physical Chem. **29**. 1041—47. 1925.) HAASE.

G. T. Kohman, *Löslichkeitsbeziehungen isomerer organischer Verbindungen*. IV. *Die gegenseitige Löslichkeit von o-, m-, p-Nitroanilinen und von o-, m-, p-Nitrochlorbenzolen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. teilt die Ergebnisse über die Verss. der gegenseitigen Löslichkeit der 3 Nitroaniline u. Nitrochlorbenzole mit, u. es zeigte sich, daß die gefundenen Werte mit denen aus calorimetr. Daten errechneten fast ganz übereinstimmen, d. h. die Lsgg. sind fast ideal. Die calorimetr. Daten für Nitrochlorbenzol waren nicht verwendbar. (Journ. Physical Chem. **29**. 1048—56. 1925.) HAASE.

Paul Pascal, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften der binären Gemische*. VI. *Triazin- und Benzolderivate*. (V. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 644; C. 1921. III. 1283.) Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren im Ultraviolett u. der magnet. Eigenschaften der Ringe I, II u.

III (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1596; S. 1013) spricht für die gleiche



Konst. derselben. Einen neuen Beleg dafür liefert die therm. Analyse der Derivv. von Bzl. u. Triazin. — 1,3,5-Triphenylbenzol (F. 172°) u. 1,3,5-Triphenyltriazin (F. 232°) geben Mischkristalle bei jeder Zus. des Gemisches; der eutekt. Punkt liegt bei 21% (Gew.-%) Triphenyltriazin u. 162,8°. Gleichfalls mischbar im festen Zustande sind Triäthylester der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (F. 133°) u. Triäthylester der 1,3,5-Triazintricarbonsäure (F. 166°), Eutekticum bei 81% Benzolderiv. u. 126°; Methyläthyltriazin u. 1,3,5-Triphenylbenzol, Eutekticum bei 22% Triphenylbenzol u. 97°. Eine noch vollkommene Mischbarkeit weisen Gemische von Methyläthyltriazin (F. 110°) mit Triphenyltriazin auf, die keinen eutekt. Punkt haben. Triphenyltriazin u. Benzoltricarbonsäureester sind nur bis 37% Ester mischbar, der eutekt. Punkt liegt bei 16% Triphenyltriazin u. 162,5°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 836—40. 1925. Lille, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

Ralph B. Mason und J. H. Mathews, Gleichgewicht in den Systemen: Zinkchlorid-Pyridin und Cadmiumchlorid-Pyridin. Vff. bestimmten das Gleichgewicht der Systeme $ZnCl_2$ -Pyridin in einem Temp.-Intervall von 0—105°, es existiert nur eine feste Phase, nämlich $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$. — Für das Gleichgewicht $CdCl_2$ -Pyridin wurden Tempp. von 0—100° untersucht. Es konnte die Verb. $CdCl_2 \cdot 6C_5H_5N$ identifiziert werden. Diese Verb. ist unterhalb 9° stabil, während oberhalb 9° $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ die stabile Phase ist. (Journ. Physical Chem. 29. 1178—83. 1925.) HAASE.

James Kendall und James Eliot Booge, Die Stabilität additiver Verbindungen zwischen Estern und Säuren. Bereits früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1712 [1916]) berichteten Vff. über additive Verb. zwischen Estern u. Säuren. Die vorliegende Unters. beschäftigt sich quantitativ mit der Beständigkeit derartiger Verb. Da die Frage von Bedeutung für die Kenntnis des Verseifungsvorganges ist, wurden Verss. auch in Ggw. von W. u. einem sicher inakt. Lösungsm., Bzl., ausgeführt. Da l. c. festgestellt war, daß die stabilsten Verb. solche von Estern schwacher Säuren mit starken Säuren sind, wurden zur Unters. Essigester-Trichloressigsäure (I) (F. —26,8°, mol. Schmelzwärme 5170 ± 50 cal.), Benzoesäurebenzylester-Trichloressigsäure (II) (F. 13,6°, mol. Schmelzwärme 5660 ± 40 cal.) u. Bernsteinsäuredimethylester-Bistrichloressigsäure (III) (F. 8,3°, mol. Schmelzwärme 9600 cal.) verwandt. Der F. der Verb. wurde durch entsprechende Mengen W. u. Bzl. prakt. gleich erniedrigt, woraus man schließen muß, daß W. auch als inakt. Lösungsm. wirkt. Dagegen wurde durch den betreffenden Ester der F. weniger erniedrigt, die Verb. muß also in der Schmelze teilweise dissoziiert sein. Mit Hilfe von im Original abgeleiteten Formeln berechnet sich die Dissoziation für I zu 12%, für II zu 35%, für III zu 4—6%. I wurde ferner kryoskop. in Bzl. untersucht. Die Gefrierpunktskurve seiner Lsgg. lag oberhalb der der Komponenten, aber unterhalb der für die Summe der Komponenten errechneten; die Verb. ist also auch in verd. Bzl.-Lsg. nur teilweise dissoziiert. Ein qualitativ gleiches Resultat wurde für Lsgg. von Essigester-Essigsäure in Bzl. erhalten, also ist selbst dieser schwache Komplex in Lsg. einigermaßen beständig, wenn er auch erheblich stärker zerfallen ist als I. Da Eg. eine abnorme Gefrierpunktskurve gibt, war quantitative Auswertung dieser Verss. nicht möglich. Im Zusammenhang hiermit wird der Einfluß des inneren Druckes (vgl. HILDEBRAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1452 [1916]) auf den F. erörtert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1768—77. 1925. New York, Columbia Univ.) HERTER.

James Kendall und Cecil Victor King, *Additive Verbindungen in dem ternären System Ester-Säure-Wasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. der vorst. ref. Arbeit wurden auf das ternäre System Ester-Säure-W. ausgedehnt. Es wurde dazu das kryoskop. Verh. von *Essigester* in W. untersucht. Der Ester liefert eine mit der idealen fast zusammenfallende F.-Kurve, muß also erheblich hydratisiert sein. Kryoskop. Bestst. in Ggw. von *HCl*, *Eg.*, *Chloressigsäure* u. *Trichloressigsäure* ergaben, daß im 1. Fall gar keine Verb. ternärer Art oder zwischen Ester u. Säure vorhanden ist, bei den organ. Säuren nur wenig. Untereinander sind wegen des verschiedenen inneren Druckes u. der Assoziation die Ergebnisse nicht vollkommen vergleichbar. Gegen Verbb. zwischen *HCl* u. Ester spricht auch, daß durch Ggw. von *Essigester* die Inversion von *Rohrzucker* nicht verzögert wird; gleichzeitig legt diese Beobachtung den Schluß nahe, daß die Mechanismen der Verseifung u. der Inversion ganz verschiedene sind. Ggw. von *Essigester* vermindert die Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Säuren u. Neutralsalzen (*KCl* u. *K-Acetat*) beträchtlich, was Vff. auf verminderte Ionenbeweglichkeit zurückführen. Die Verseifungsgeschwindigkeit von *Essigester* in Ggw. verschiedener Mengen von Säure wurde bestimmt, sie wuchs mit *HCl* stärker als die molare Konz. der Säure, mit den schwächeren Säuren weniger. Ggw. der Säuren beeinflusste die Löslichkeit von *Essigester* in W., u. zwar wurde sie merkwürdigerweise von der stärksten u. schwächsten untersuchten Säure, *HCl* u. *Eg.*, erhöht, von den dazwischen liegenden, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ u. $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ erniedrigt. In einem Schlußwort betonen Vff., daß, wenn auch die Existenz ternärer Verbb. in wss. Lsg. zum mindesten von sehr geringer Größenordnung ist, diese trotzdem bei der Verseifung eine große Rolle spielen können. Gerade ihre geringe Beständigkeit kann ein bedeutsamer Faktor der Katalyse sein. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1778—91. 1925. New York, Columbia Univ.) HERTER.

Robert Christie Smith, *Der physikalische Zustand von Katalysatoren*. Stark poliertes *Pt* zersetzt H_2O_2 , durch Entfetten mit A. u. Ä. geht jedoch diese Fähigkeit verloren. Leichtes Einfetten oder Anätzen der Oberfläche sowie Erhitzen über die Sinterungstemperatur vermindern gleichfalls die katalyt. Wirksamkeit. Analog verhalten sich *Au* u. *Pd*. Vff. nimmt an, daß bei amorphen Katalysatoren die B. intermediärer, für die katalyt. Wrkg. maßgebender Verbb. durch Nebenvalenzen erfolgt, die bei kristallinen Katalysatoren innerhalb des Kristallgitters beansprucht werden; die Aktivität wird daher durch alle Einflüsse, die Krystallisation herbeiführen, herabgesetzt. (Journ. Physical Chem. 29. 1116—18. 1925. Glasgow, Univ.) KR.

Franz Fischer, Hans Tropsch und Paul Dilthey, *Über die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan an verschiedenen Metallen*. Die zu prüfenden Metalle befanden sich, meist in 3 Schiffchen zu 1 g verteilt in einem 1 m langen, 1,5 cm weiten, beiderseits glasierten Porzellanrohr, das elektr. erhitzt wurde u. ein Thermoelement zur Wärmemessung enthielt. Darüber wurde ein Gasmisch — meist mit der Geschwindigkeit von 12 cc/Min. — geleitet, das aus CO u. H_2 , meist im Verhältnis von 1 : 5, bestand. Die Metalle waren aus den (durch Glühen der Nitrate erhaltenen) Oxyden durch H_2 bei möglichst niedriger Temp. reduziert worden. Die Reaktionsgase wurden in einem graduierten Gasometer aufgefangen u. analysiert. Von den untersuchten Metallen zeigten folgende sich in der angegebenen Reihenfolge zur Erzielung einer katalyt. Red. von CO zu CH_4 brauchbar: *Ru*, *Ir*, *Rh*, *Ni*, *Co*, *Os*, *Pt*, *Fe*, *Mo*, *Pd*, *Ag*, als unwirksam wurden gefunden *Cu*, *Au*, *W*, *Sb*, *MnO*, Cr_2O_3 . *Ru*, welches sich als bei weitem der beste Katalysator erwies, ermöglichte sogar die Umwandlung von CO_2 in CH_4 . Nach Vergiftung durch S-Verbb. ließ es sich durch Erhitzen im Luftstrom auf 600—700° wieder aktivieren. In vielen Fällen begünstigte der Zusatz von (15%) Al_2O_3 als Auflockerungsmittel (Promotor) die Rk. Die untere Grenze der Einw. lag mehr oder weniger über 200°, für die Rk. mit *Ni* wurde sie bei 180° gefunden. Bei der Anwendung von *Ru*- u. *Pt*-Kon-

takten ließ sich das Auftreten von ungesättigten KW-stoffen als Zwischenprodd. nachweisen. (Brennstoffchemie 6. 265—71. 1925. Mülheim-Ruhr.) BORNSTEIN.

F. H. Constable, *Ein Apparat zur Untersuchung der Wirkung von „Giften“ und gemischten Dämpfen auf die katalytische Aktivität.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 108. 355; C. 1925. II. 881). Vf. beschreibt einen App., bei dem Dampfgemische bestimmter Zus. oder die Dämpfe zweier Fl. abwechselnd mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit über einen auf eine bestimmte Temp. erhitzten Katalysator geleitet werden u. untersucht damit die Dehydrogenierung von A. u. Amylalkohol aus *Fuselöl* am Cu-Kontakt. Beide Alkohole reagieren anfänglich gleich schnell, bei Amylalkohol fällt jedoch infolge der vergiftenden Wrkg. seiner Verunreinigungen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit logarithm. ab. Die Temperaturkoeffizienten der Rk. werden durch die Vergiftung des Katalysators, wie auch durch Sinterung nicht geändert. Durch mathemat. Betrachtungen wird gezeigt, daß sich im allgemeinen experimentell nicht unterscheiden läßt, ob „Gifte“ die Katalysatoroberfläche gleichmäßig oder die Zentren der Aktivität selektiv angreifen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 738—50. 1925. St. Johns Coll.) KRÜG.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

K. Kuhn, *Stand unserer Kenntnisse vom künstlichen Gold.* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten über die Umwandlung von Quecksilber in Gold. (Umschau 29. 772—73. 1925.) JOSEPHY.

R. O. Herzog und K. Weissenberg, *Das Molekül im Krystall.* Vf. diskutieren den Molekülbegriff im Krystall. Hierzu benutzen Vf. den Begriff der „Dynade“, d. h. eine Atommenge, die durch stärkere Kräfte untereinander gebunden ist, als an andere, außerhalb stehende Atommengen. Aus Röntgenogramm, D. u. chem. Bruttoformel ergeben sich für eine spezielle Substanz die für sie möglichen Dynaden. Vf. besprechen weiter Bedeutung u. Anwendungsmöglichkeiten des oben definierten Begriffes. (Kolloid-Ztschr. 37. 23—24. 1925.) HAASE.

W. M. Peirce, E. A. Anderson und P. van Dyck, *Eine Untersuchung über die angebliche Allotropie des Zinks mittels der Röntgenstrahlenanalyse und eine Neubestimmung des Zinkgitters.* Vf. untersuchen nach dem Debye-Scherrer-Verf. die Struktur des Zn zwischen Zimmertemp. u. 400° u. finden keinerlei Andeutung einer Modifikationsänderung. In Übereinstimmung mit den früheren Verss. ergab sich für Zn ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1,86$. Die Kantenlängen des Elementarparallelepeds sind $a = 2,657 \text{ \AA}$, $c = 4,948 \text{ \AA}$. (Journ. Franklin Inst. 200. 349—61. 1925.) BECKER.

H. Mark und E. Pohland, *Über die Gitterstruktur des Äthans und des Diborans.* Äthan, C_2H_6 , u. Diboran, B_2H_6 , kristallisieren hexagonal. Die Molekülschwerpunkte bilden ein hexagonal dichtest gepacktes Elementarparallelepiped, welches entlang der c -Achse etwas dilatiert erscheint. Bezogen auf das ortho-hexagonale Elementarparallelepiped, ergeben sich aus dem Debye-Scherrer-Röntgenogramm für beide Verb. folgende Abmessungen:

	C_2H_6	B_2H_6	
a	7,74 \AA	7,89 \AA	
b	4,46 „	4,54 „	
c	8,19 „	8,69 „	
c/b	1,84	1,91	
n	4	4	
D.	0,694	0,580	
Abstand C—C desselben Mol. } Abstand C—C benachbarter Moll. }	1,5—1,6 \AA	1,8—1,9 \AA	{ Abstand B—B desselben Mol. { Abstand B—B benachbarter Moll.

Im Elementarparallelepiped kann man die Moll. C_2H_6 u. B_2H_6 im Gitter leicht zusammenfassen. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 103—12. 1925. Berlin-Dahlem.) BECKER.

R. Blunck und P. P. Koch, *Über die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in Systemen von Debye-Scherrer-Ringen. Anwendung auf die Erforschung des photographischen Prozesses.* Die Entstehung eines latenten Bildes stellt eine Störung im Raumgitter des AgBr-Kornes dar, die mit Hilfe der Röntgenspektroskopie nachweisbar sein muß, wenn man dafür sorgt, daß das latente Bild genügend ausgeprägt ist u. durch die Röntgenstrahlung kein neues latentes Bild erzeugt wird. Kleine AgBr-Körner werden sich dazu eignen, die den analysierenden Röntgenstrahl durch ein Strömungsverfahren rasch passieren. Vff. untersuchen zunächst entwickelte photograph. Schichten. Für $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ wird die lineare Beziehung zwischen Intensität der Röntgenstrahlung u. Schwärzung bestätigt. Das ausgeschiedene Ag ist krystallin wie gewöhnliches metall. Ag. Aus den Schwärzungen der Debye-Scherrer-Ringe läßt sich die Ag-Menge in dem Präparat berechnen, sie steht in guter Übereinstimmung mit der aus der direkten Schwärzungsmessung berechneten. (Ann. der Physik [4] 77. 477—94. 1925.) KELERMANN.

P. P. Koch und H. Vogler, *Über die Ausscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 32. 384; C. 1925. II. 1131.) Die Methode, eine Debye-Scherrer-Aufnahme photometr. auszuwerten, wird für das aus AgBr durch starke Lichtintensität ausgeschiedene Ag angewendet. Man erhält dabei eine Intensitätskurve, die durch Überlagerung der AgBr- u. der Ag-Ringe zu erklären ist. Damit ist bewiesen, daß das aus dem AgBr ausgeschiedene Ag krystallisiert ist. AgBr, das nach starker Belichtung fixiert wurde, zeigt ebenfalls die Ringe des Ag-Gitters. Mit AgCl werden analoge Resultate erhalten, dagegen scheidet sich das Ag aus dem AgJ nicht in krystallisierter Form ab. (Ann. der Physik [4] 77. 495—502. 1925.) KELERMANN.

Tom. Barth und G. Lunde, *Der Effekt der Lanthanidenkontraktion bei den kubischen Platinmetallen.* Über die Lanthanidenkontraktion vgl. Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. I. Matem.-Naturvid. Klasse 1925. Nr. 7. 5; C. 1925. II. 1127. Vff. machten Röntgenaufnahmen von Rh, Pd, Pt u. Ir in Pulverform nach der Methode von WYCKOFF u. erhielten für Rh $3,795 \cdot 10^{-8}$ cm, für Ir $3,823 \cdot 10^{-8}$, für Pd $3,873 \cdot 10^{-8}$ u. für Pt $3,903 \cdot 10^{-8}$ cm als Kantenlänge des Parallelepipeds mit 4 Atomen. (Norsk geologisk tidsskrift. 8. 4 Seiten. 1925. Sep. Oslo, Univ.) ENSZLIN.

Tom. Barth, *Die Krystallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.). Das Mineral Perowskit von der Zus. $CaTiO_3$ wurde nach der DEBYE-SCHERRER-Methode untersucht, es ist pseudoregulär. Unter der Annahme eines Moleküls im Parallelepiped ist die Kantenlänge des Würfels $3,795 \cdot 10^{-8}$ cm. *Dysanant* ist ein Mischkrystall von $CaTiO_3$ mit $NaNbO_3$. Er ist ebenfalls pseudokub. Die Kantenlänge des Würfels beträgt $3,826 \cdot 10^{-8}$ cm. Künstliches $NaNbO_3$, welches in der erhaltenen fein krystallinen Form doppelbrechend ist, ist auch pseudokub. mit einer Kantenlänge von $3,890 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Atompositionen des Perowskites sind Ca (000), Ti ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), O ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$). (Norsk geologisk tidsskrift. 8. 16 Seiten. 1925. Sep. Oslo, Univ.) ENSZLIN.

I. S. Bowen und R. A. Millikan, *Beziehungen der PP'-Gruppen in Atomen mit derselben Elektronenanordnung.* Vff. geben eine ausführlichere Darst., vor allem der Versuchsergebnisse, von den im (Physical Review. [2] 25. 591; C. 1925. II. 888) gegebenen Bericht über „Doppelsprünge“ von Elektronen, welche eine monochromat. Strahlung veranlassen. Es werden die typ. Liniengruppen (Quintupletts pp' bzw. Quadrupletts pp') für die Zwei- sowie für die Drei-Valenzelektron-Atome (z. B. Mg_{II} , Al_{III} , Si_{III} , P_{IV} , S_V , Cl_{VII} , Be_{II} , B_{III} , C_{III} , N_{IV} , O_V , sowie Al_I , Si_{II} , P_{III} , S_{IV} , Cl_V , C_{II} , N_{III} , O_{IV}) experimentell ermittelt u. ihre Bedeutung für die Atomstruktur diskutiert.

Vf. folgern aus ihren Verss., daß der Wert des Ionisierungspotentials eines Atoms verschieden sein kann je nachdem, in welchem Zustand das ionisierte Atom nach der Ionisierung, z. B. der Entfernung eines s-Elektrons zurückbleibt, d. h. ob z. B. das *p*-Elektron sich auf einer p_1 , p_2 , p_3 oder P-Bahn bewegt. (Physical Review [2] 26. 150—63 1925. Pasadena.) FRANKENBURGER.

Louis A. Turner, *Die Energiewerte mehrfacher Ionisierung leichter Atome durch X-Strahlen*. Vf. legt seinen Berechnungen die Annahme zugrunde, daß die Entfernung eines Elektrons aus der *K*-Schale auf die äußeren Elektronen so wirkt, als ob die Kernladung um eine Einheit gestiegen wäre. Dementsprechend werden die Energiewerte errechnet, die zur sukzessiven Loslösung der *K*- u. *L*-Elektronen bei den Elementen Na bis K aufzuwenden sind. Auf Grund von Wentzels Theorie der Feinstruktur der *K*-Strahlung u. von Hjalmars Messungen der „Funkenlinien“ der *K*-Strahlung werden für die Elemente Na bis S noch weitere Niveaus bei der mehrfachen Ionisierung berechnet. Die Quadratwurzeln der Energien ($\sqrt{v/R}$), die zur sukzessiven Entfernung des 1., 2. u. 3. Elektrons der *L*-Niveaus aufzuwenden sind, ergeben, gegen die Ordnungszahlen aufgetragen, 3 einander parallele Gerade; dies erweist, daß die Entfernung des 1. *L*-Elektrons die Abschirmkonstante (7,27) für die verbleibenden Elektronen auf das 0,62-fache, die des 2. *L*-Elektrons erneut auf das 0,65-fache reduziert. Ähnliche Gerade ergeben sich für die zwei *K*-Elektronen; hierbei wird die Abschirmkonstante (1,5) durch die Entfernung des 1. *K*-Elektrons auf das 0,16-fache reduziert. Die Betrachtungen lassen erkennen, daß der experimentelle Wert für die Grenze der *K*-Absorption des P irrtümlich bestimmt ist. (Physical Review [2] 26. 143—49. 1925. HARVARD-UNIV.) FRANKENB.

Luigi Rolla und Giorgio Piccardi, *Über die chemische Statik der Elektronenphänomene*. Zur quantitativen Auswertung der Gleichung $A \rightleftharpoons A^+ + \text{Elektronen}$ geben Vf. eine Versuchsanordnung an, die auf folgender Überlegung beruht: In eine Flamme, die als vollkommen stationär betrachtet werden kann, bringen Vf. einen dünnen metall. Faden. Beim Glühen ist der Faden befähigt, Elektronen auszusenden. In der Flamme sind dann gemäß obiger Gleichung außer *A* noch Ionen A^+ u. Elektronen vorhanden. Die Ionen, die in der Nähe des Metalls sind oder an das Metall stoßen, neutralisieren ihre positiven Ladungen mit einem Elektron des Metalles u. verwandeln sich in neutrale Atom; die Elektronen dagegen verbleiben frei in der Flamme u. geben gesammelt u. durch einen Leiter fortgeführt einen kontinuierlichen elektr. Strom. Die Intensität dieses Stromes ist eine Funktion der Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit durch den Leiter fließen, oder genauer, der Strom, der einem Elektron pro Sekunde entspricht = $15,84 \cdot 10^{-20}$ Amp., wenn man den Wert der elektrostat. Einheit $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ nimmt.

Die Zahl der Elektronen pro Sekunde ist gleich der Zahl der Ionen pro Sekunde. Da man [*A*] leicht aus dem Gewicht der in der Zeiteinheit verflüchtigten Substanz u. der Avogadro'schen Zahl bestimmen kann, läßt sich sofort der Dissoziationsgrad u. die Gleichgewichtskonstante obiger Gleichung errechnen u. zwar nach den Gleichungen:

$$\text{Dissoziationsgrad} = 100 \frac{[A^+]}{[A]} \quad K = \frac{[A^+][E]}{[A]}$$

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 29—31. 1925.)

GOTTFRIED.

William P. Jesse, *Die relative Ionisierung in verschiedenen Gasen mittels langsam bewegter Elektronen*. Vf. erzeugt einen gleichmäßigen Elektronenstrom, indem er die von einem W-Glühdraht ausgehenden Elektronen durch ein, zwischen diesem Draht u. einer durchlochten Platte angelegtes elektr. Feld beschleunigt u. nach Passieren der Platte in ein, von starken elektr. Feldern freies Gebiet treten läßt. Dort ionisieren sie infolge der erhaltenen Bewegungsenergie das vorhandene Gas; die entstandenen positiven Ionen werden an einem konzent. angebrachten

Ring, die Elektronen an einer, der durchbohrten Platte gegenüberstehenden Scheibe aufzufangen. Die Drucke werden so niedrig gehalten, daß sekundäre Effekte nicht eintreten; es wird die auftretende Ionisierung für Elektronenenergien von 20 bis 30 Volt bestimmt. Mit ansteigender Elektronenenergie erreicht die Ionisierung in jedem der untersuchten Gase einen spezif. Maximalwert u. zwar für He bei 140, für Ne bei etwa 220, für A bei 100, für CO bei 120 u. für N₂ bei 100 Volt. Bei 200 Volt sind die relativen Ionisierungen bei 1 mm Gasdruck: H, 0,91, He 0,48, CH₄ 3,5, N, 3,2, CO 3,45, A 4,1, Ne 1,0. Die Resultate stimmen mit den von HUGHES u. KLEIN (Physical Review [2] 23. 450; C. 1924. II. 149) gefundenen überein; nur der für A bestimmte Wert ist um 0,7 höher. Ein sekundäres Maximum findet sich in jedem Fall bei 350—400 Volt, vermutlich infolge der Wirkung von Sekundärstrahlen. Es zeigt sich, daß die Ionisierbarkeit eines Moleküls nicht im allgemeinen der Zahl der in ihm enthaltenen Elektronen proportional ist. (Physical Review [2] 26. 208—20. 1925. YALE-Univ.) FRANKENBURGER.

D. R. Hartree, *Das Ionisationspotential des ionisierten Mangans*. Vf. berechnet aus den Werten für Cr (I) das Ionisationspotential des Mn (II) zu $14.5 \pm 0,4$ Volt für das $\frac{1}{2}$ Elektron. Dieser Wert stimmt mit den direkten Messungen CATALÁNS (Phil. Trans. Roy. Soc. [A] 223. 127) gut überein. (Nature 116. 356. 1925.) BECKER.

N. v. Reschevsky, *Der Thermioneneffekt vom Standpunkt der Phasenregel*. Bei der Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen Metall u. Elektronendampf muß wie bei einem binären Flüssigkeitsgemisch auf die Konz. der zweiten Komponente, hier der positiven Ionen, Rücksicht genommen werden. Für das thermodynam. Potential des Metalles wird eine spezielle Hypothese eingeführt, aus welcher sich die Richardsonsche Formel ableiten läßt. Es folgt, daß die Konstante A nicht universell sein kann. (Ztschr. f. Physik 33. 606—12. 1925. East Pittsburgh [Pa.]) CASSEL.

R. Seeliger und W. Lindow, *Spektralphotometrische Studien an der Glimmentladung*. (Vgl. SEELIGER, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 20. 353; C. 1924. I. 2667.) Vf. erweitern die früheren Beobachtungen auf die wirklichen Intensitäten für die kathod. Entladungsteile u. untersuchten den Intensitätsabfall im negativen Glimmlicht (vgl. HOLM, Physikal. Ztschr. 16. 72 [1915]); zugleich wurde die Brauchbarkeit einer neuen Methode der direkten Spektralphotometrie erprobt. Für die Feststellung, daß in den von der Kathode entfernteren Glimmlichtteilen der Intensitätsabfall langsamer erfolgt als selbst den schnellsten Elektronen mit einer dem Kathodenfall entsprechenden Geschwindigkeit entsprechen würde, geben Vf. folgende Erklärung. Es wird angenommen, daß die primären Elektronen im Glimmlicht das Gas ionisieren u. zum Leuchten anregen u. daß nun ein Teil der gebildeten positiven u. negativen Ladungsträger in den nur von sehr schwachen Feldern erfüllten Raumteilen nach allen Seiten diffundieren u. bei ihrer Wiedervereinigung zur Lichtemission beitragen. Vf. schreiben der Diffusion eine wesentliche Rolle im opt. Aufbau des Glimmlichtes zu u. denken sich seine Konst. folgendermaßen: Durchgehende, im Mittel nahezu geradlinig fliegende, schnelle Primärelektronen, sowie langsamere, in gebrochenen Bahnen fliegende Sekundärelektronen u. darüber gelagert eine Wolke diffundierender Ladungsträger. Für die vom Glimmsaum entfernteren Glimmlichtteile wird die Diffusion allein nicht mehr zur Erklärung der fraglichen Diskrepanz genügen. (Physikal. Ztschr. 26. 393—405. 1925. Greifswald.) K. WOLF.

Ragnar Holm, *Der gegenwärtige Stand der Theorie des Glimmstromes*. II. Ein Nachtrag. (Vgl. Physikal. Ztschr. 25. 497; C. 1925. I. 466.) Vf. ergänzt seinen früheren Bericht u. Literaturnachweis. (Physikal. Ztschr. 26. 412—20. 1925.) K. WO.

A. Güntherschulze, *Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung*. Vf. entwickelt mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der

Elektronen u. der Verteilung des elektr. Feldes im Fallraum der Glimmentladung die Bedingungen für deren Zustandekommen. Ferner ermöglichen die von HUGHES u. KLEIN gemessenen Kurven der Ionisierungsausbeute der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit eine graph. Berechnung der von einem Primärelektron im Fallraum u. Glimmlicht insgesamt gebildeten Ionenpaare. Diese Überlegungen u. Rechnungen bilden die Grundlage für die Aufstellung einer Anzahl von Beziehungen zwischen der Dicke des Fallraumes, den Kathodenfall, der Stromdichte u. den verschiedenen Variablen. (Ztschr. f. Physik. 33. 810—30. 1925. Charlottenburg.)

FRANKENBURGER.

R. de L. Kronig, *Die Theorie über den Einfluß magnetischer Felder auf die Bremswirkung von Gasen auf α -Teilchen*. Theoret. Betrachtungen im Anschluß an die Bohrsche Theorie. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 773—76. 1925. Columbia, Univ.)

KRÜGER.

R. H. Fowler, *Theoretische Untersuchung der Bremswirkung von Wasserstoffatomen auf α -Teilchen*. Rein mathematisch. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 793—803. 1925. Trinity Coll.)

KRÜGER.

Georges Fournier, *Über die Absorption der β -Strahlen durch Materie*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 284; C. 1925. II. 266) bestätigt Vf. auch noch für den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ von Mg, Fe, Ni, Zn u. Cd die Gültigkeit der von ihm aufgestellten linearen Beziehung $\mu/\rho = a + bN$. Bei den Elementen mit einer Stellenzahl N größer als 50 kann man wegen der vorhandenen starken sek. β -Strahlung den Wert für μ/ρ nicht direkt bestimmen. Vf. berechnet jedoch aus der obigen Formel μ/ρ für die primäre Strahlung u. benutzt diesen Wert, um aus der Absorptionskurve graph. den Anteil der Sekundärstrahlung zu ermitteln. In einfacherer Weise ergibt sich der Massenabsorptionskoeffizient μ'/ρ der Sekundärstrahlung, wenn man den für μ/ρ wie angegeben berechneten Wert in den von LATTÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1400; C. 1925. II. 1543) angegebenen Ausdruck für die Intensität der ganzen von einer homogenen Primärstrahlung erzeugten Sekundärstrahlung

$$Y = \pm k \cdot \left(e^{-\frac{\mu'}{e} \cdot \frac{m}{s}} - e^{-\frac{\mu}{e} \cdot \frac{m}{s}} \right)$$

einsetzt. Man erhält dann für Pt (78), Au (79), Tl (81) u. Pb (82) die Werte 14,7, 14,6, 14,5 u. 14,3, die sämtlich kleiner sind als die der Primärstrahlung (26,076, 26,218, 26,502 u. 26,644), u. die in irgend einer Weise von der Stellenzahl abzuhängen scheinen. Vf. glaubt, daß seine Beobachtungen die Anwendung des linearen Gesetzes auch auf die Elemente hoher Ordnungszahl berechtigt erscheinen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1490—92. 1925.)

PHILIPP.

W. Wien, *Neue Forschungen über positive Strahlen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Bestimmung der freien Weglängen u. der relativen Anzahl geladener u. ungeladener Partikel in einem Strom von Kanalstrahlen in Ggw. von Atomen u. Molekülen verschiedener Elemente. — Verss. von REICHARDT über dasselbe Thema zeigen, daß die reziproken mittleren freien Weglängen der geladenen Teilchen proportional dem Druck sind. An einer graph. Darst. wird gezeigt, wie sich das Verhältnis der geladenen zu den ungeladenen Partikeln mit ihrer Geschwindigkeit, d. h. dem Spannungsgefälle im Entladungsrohr, ändert. — Weiter beschäftigt sich Vf. mit zwei anderen Arten von Zusammenstößen, solchen, die Lichtemission hervorrufen, u. solchen, die die Lichtemission eines angeregten Teilchens verhindern („Störungen“). Er bestimmt im Vakuum von 0,001 mm die Leuchtdauer von von Kanalstrahlen angeregtem H, O, N, He u. Hg, aus der die mittlere Leuchtänge berechnet werden kann. Auch für die sog. „Störungen“ werden die freien Weglängen bestimmt. Hierzu benutzt Vf. eine besondere Vorrichtung, die es gestattet, gleichzeitig in benachbarten Apparaturteilen einen Druck von 8 u. von 0,02 mm zu

halten. Es wird die Intensität der H_{α} -Linie bei verschiedenem Druck verglichen u. dabei festgestellt, daß sie proportional mit dem Druck bis 0,5 mm wächst, wo sie dann konstant wird. Dieses Verhalten wird auf den Einfluß der „Störungs“-stöße zurückgeführt u. steht mit den theoret. Betrachtungen in gutem Einklang. Vf. gibt dann eine Methode an, mit deren Hilfe sich die von geladenen u. ungeladenen Partikeln herstammenden Spektrallinien unterscheiden lassen. In Verb. mit dieser Frage beschäftigt sich die Arbeit mit der Verschiebung der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip, u. es werden Beobachtungen von RAU über den Dopplereffekt bei dem von positiv geladenen N_2 -Molekülen angeregten Bandenspektrum mitgeteilt. Zum Schluß spricht Vf. über die elektromagnet. Analyse der Kanalstrahlen von DÜPEL, die unter anderem zeigt, daß negativ geladene He-Atome bestehen können. (Proc. Physical Soc. London **37**. 324—33. 1925.) HANTKE.

Albert Nodon, *Röntgenstrahlen von großer Wellenlänge*. Kurze, teilweise histor. Übersicht. (Science Moderne **2**. 456—62. 1925. Bordeaux.) BECKER.

L. S. Ornstein, *Die Intensität vielfacher Spektrallinien: Experiment und Theorie*. Vf. gibt eine Methode an, mit deren Hilfe die Intensität von Spektrallinien photograph. verglichen werden kann. (Proc. Physical Soc. London **37**. 334 bis 347. 1925. Utrecht, RIJKS Univ.) HANTKE.

Harvey B. Lemon und Charles M. Blackburn, *Eine dreidimensionale Methode zur Darstellung von Quantenübergängen in Bandenspektren*. Zur Darst. der verschiedenen stationären Quantenzustände eines Atoms haben sich die bekannten Energieniveauschemata als sehr brauchbar u. anschaulich erwiesen. Vff. versuchen für die Bandenspektren ebenfalls eine möglichst anschauliche Darst. zu geben. Die von ihnen gewählte Darst. ist kein Energieniveauschema im quantitativen Sinne, aber sie stellt doch die Bohrsche Frequenzbedingung, Auswahlprinzip u. die Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern der Bandengruppen sehr anschaulich dar. Der grundlegende Gedanke ist die Festlegung zweier paralleler Ebenen, die eine für den Anfangszustand, die andere für den Endzustand des emittierenden Moleküls. In den Ebenen sind die Schwingungsquantenzahlen n als Abszissen u. die Rotationsquantenzahlen m als Ordinaten eingetragen. Ein Quantenübergang wird dann durch die Verbindungslinie zwischen einem Punkt der Anfangsebene u. einem Punkt der Endebene dargestellt. (Astrophys. Journ. **62**. 61—64. 1925.) STEIN.

Albrecht Unsöld, *Über die Abschirmungsdubletts der Bowen-Millikanschen Ultraviolettpektren*. Vf. geht von der Tatsache aus, daß die „Abschirmungsdubletts“ im opt. Gebiet sich dadurch von denen der Röntgenspektren unterscheiden, daß ihre $\Delta\sqrt{\nu}$ -Werte einen starken Gang mit der Ordnungszahl Z aufweisen. Im Anschluß an die von WENTZEL (Ann. der Physik [4] **76**. 803; C. 1925. II. 887) gegebene Anschauung, daß diese Abweichung davon herrührt, daß das Leuchtelektron in die K- bzw. L-Schale eindringt, läßt sich der charakterist. Gang der $\Delta\sqrt{\nu}$ -Werte berechnen. Er ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung; ebenso ergeben sich für die in die mathemat. Ansätze eingehenden Ionenradien Werte, die gut mit den auf anderen Wegen berechneten Werten übereinstimmen. So erhält man für die Radien von Ne, Na^+ u. Mg^{++} die Werte 0,78, 0,57 u. 0,45, während sie, nach GRIMMS Angaben (Ztschr. f. physik. Ch. **98**. 372; C. 1921. III. 1493) als 0,63, 0,52 u. 0,39 beobachtet werden. (Ztschr. f. Physik. **33**. 843—48. 1925. München, Inst. f. theoret. Physik.) FRANKENBURGER.

P. Zeeman, *Magnetisierung von Spektrallinien. Rückblick und Ausblick*. Histor. Übersicht über die Entw. des Zeemaneffektes. (Journ. Franklin Inst. **200**. 305—11. 1925. Amsterdam, Univ.) BECKER.

Max Petersen und Jerome B. Green, *Wellenlängen und Druckänderungen im Magnesiumspektrum*. Die Druckverschiebung der Spektrallinien wurde von STARK (Ann. der Physik **43**. 1017) als Starkeffekt durch die elektr. Felder der Nachbar-

atome gedeutet u. durch RITTER (Ann. der Physik 59. 170; C. 1919. III. 468) wurde diese Deutung experimentell als zutreffend erwiesen. Diesem Standpunkt wurde in der Folgezeit entgegengehalten, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen teils garnicht um Druckveränderungen sondern um den Poleffekt gehandelt habe; letzterer besteht in der Erscheinung, daß die Wellenlänge des emittierten Lichtes an den Polen des Lichtbogens von derjenigen im Zentrum des Lichtbogens etwas verschieden ist. Die Einw. der Pole wird natürlich um so stärker sein je kürzer der Bogen ist. Um die Druckverschiebung von dem Poleffekt experimentell zu trennen, untersuchten die Vf. daher das Mg-Spektrum in einem möglichst langen Bogen einmal in Luft u. dann im Vakuum. Die mit einem Rowlandschen Gitter gemessenen Wellenlängen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Druckänderungen zeigen Übereinstimmung mit früheren Daten, sind aber meist kleiner. Die Verschiebungen wachsen, wie es die Theorie des Starkeffektes verlangt, mit der Seriennummer. Sie sind zum Teil in Übereinstimmung mit den für Mg bekannten Starkeffekten. (Astrophys. Journ. 62. 49—60. 1925.) STEINER.

P. A. van der Harst, *Über die Spektren von Zinn, Blei, Antimon und Wismut im magnetischen Felde.* (Vgl. BACK, Ztschr. f. Physik 15. 206; C. 1923. III. 417.) Es wird der Zeemaneffekt gemessen für Sn (35 Linien), Pb (23), Sb (27) u. Bi (16). Vf. stellt Abweichungen zwischen seinen Resultaten u. denen PURVIS' (Nature 76. 166 [1907]) fest, die den ungenaueren Messungen von PURVIS zugeschrieben werden. Vf. fand außerdem, daß eine Anzahl Sb-Linien von SCHIPPERS (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 235. 241 [1912]) angegeben, nicht reell sind. Tabellen u. Literaturzusammenstellung der Arbeiten über den Zeemaneffekt im Original. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [IIIA] 9. 1—28. 1925. Amsterdam, Univ.) K. WOLF.

W. C. van Geel, *Intensität der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien.* Vf. prüft an Hand von Gitteraufnahmen der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien von BACK die von HÖNL für die Intensität derselben aufgestellten Regeln (vgl. Ztschr. f. Physik 31. 340; C. 1925. I. 1947). Es ergibt sich beim Oktettsystem (Mn), beim Septettsystem (Cr) u. beim Quintettsystem (Cr) befriedigende Übereinstimmung von Rechnung u. Experiment. (Ztschr. f. Physik 33. 836—42. 1925. Utrecht, Physikal. Inst. der Univ.) FRANKENBURGER.

Theodore Lyman und F. A. Saunders, *Über das Neon- und Argonspektrum im extremen Ultraviolett.* Die Verss. der Vf. (Physical Review [2] 25. 886) stehen im Einklang mit den Messungen von HERTZ (Naturwissenschaften 13. 489; C. 1925. II. 637). (Nature 116. 358. 1925. HARVARD Univ.) BECKER.

F. Baldet, *Mit Kohlenstoff verknüpfte Bandenspektren.* Bemerkung zu der Notiz von BIRGE (Nature 116. 170. 207; C. 1925. II. 2128). (Nature 116. 360. 1925.) BE.

W. W. Sleator und E. R. Phelps, *Die Feinstruktur der Wasserdampf-absorptionsbanden im nahen Ultrarot.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung früherer Unterss. von SLEATOR (Astrophys. Journ. 48. 125), die mit wesentlich besseren Gittern ausgeführt wurde. Der Vorteil der neuen Gitter besteht in der größeren Lichtstärke des Spektrums, die die Anwendung eines engeren Spaltes u. damit die Ausmessung kleinerer Spektralbereiche mit der Thermosäule gestattet. Es wird die Feinstruktur der Banden bei 6,26, 3,11, 1,87 u. 1,38 μ ausgemessen. Die gemessenen Wellenlängen u. die Absorption in den einzelnen Linien sind in Tabellen u. Energiekurven zusammengestellt. (Astrophys. Journ. 62. 28—48. 1925.) STEINER.

Duffieux, *Über den Ursprung einiger Bandenspektren.* Vf. geht von der Tatsache aus, daß bei bestimmten Bedingungen die therm. Bewegung der Teilchen eines zum Leuchten erregten Gases dieselbe ist wie die im nichtleuchtenden Gas bei der gleichen Temp. vorhandene. Infolge der Eigengeschwindigkeit der leuchtenden Teilchen entsteht ein Doppler-Fizeau-Effekt, der lediglich von der absoluten

Temp. u. der Masse der Teilchen abhängt. Somit besteht die Möglichkeit, den Ursprung der Spektren lediglich auf Grund der gemessenen Linienverbreiterung, unabhängig von jeder Theorie über die Art der Lichtemission, festzustellen. Diese Methode wird bei der Unters. des sekundären Wasserstoffspektrums, der ersten positiven Bandengruppe des Stickstoffs, der zweiten positiven sowie der negativen Gruppe desselben, der ultravioletten Banden des Cyanspektrums u. der sichtbaren Banden des CO-Spektrums angewendet. Die Linienverbreiterung wird mittels Interferenzmessungen ermittelt. Es ergibt sich, daß die ersten beiden der oben genannten Spektren durch 2-atomige Molekeln (H_2 u. N_2), die anderen durch Atome (N u. O bezw. C) emittiert werden. (Ann. de Physique [10] 4. 249—318. 1925. Marseille.)

FRANKENBURGER.

H. W. J. Dik, *Beobachtungen über Spektren unter besonderen Bedingungen*. (Vgl. DIK u. ZEEMAN, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 672; C. 1924. I. 1633.) Vf. stellte sich die Aufgabe, unter bestimmten Bedingungen das Spektrum von Li zu untersuchen, zwecks Feststellung der Linien des ersten Funkenspektrums u. einiger des zweiten Spektrums, die berechnet worden sind. Weder nach der Methode von GOLDSTEIN (Ann. der Physik [4] 27. [1908]), noch nach der von PASCHEN (Ann. der Physik [4] 50. 901 [1916]) konnten Linien des zweiten Funkenspektrums von Li beobachtet werden. Beide Methoden ergaben einige schwache Linien, deren Identität nicht festgestellt werden konnte. Für einige Linien von Luft, deren Herkunft unbestimmt war, ergab sich, daß sie N_2 oder O_2 zuzuordnen sind. Unter Anwendung der elektrodenlosen Entladungsmethode ergibt sich für K ein starkes Spektrum, das keine Bogenlinien enthält u. als erstes Funkenspektrum von K zu betrachten ist. Letzteres Ergebnis ist theoret. wichtig im Zusammenhang mit der Bohrschen Theorie. Apparative Einzelheiten u. acht Tabellen im Original. (Archives néerland. se. exact. et nat. [IIIA] 9. 29—67. 1925. Amsterdam, Univ.)

K. WOLF.

F. A. Saunders und H. N. Russell, *Über das Spektrum des ionisierten Calciums (Ca II)*. Die Arbeit gibt die Resultate der über mehrere Jahre ausgedehnten Messungen der Vf. in allen Teilen des Ca-Spektrums. Die letzten Unterss. wurden mit dem Ca-Vakuumlichtbogen ausgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurden die Beobachtungen von CREW u. MC CAULY (Astrophys. Journ. 39. 29) hinzugezogen. Die neu aufgefundenen Linien von Ca^+ gehören zu den Serien $2\pi - m\delta$ (2. diffuse Serie), $2\pi - m\sigma$ (2. scharfe Serie), $2\delta - m\Phi$ (2. Fundamentalserie) u. $3\Phi - m\Phi'$ (G-Typ-Serie). Von den Kombinationsserien wurde $1\delta - m\pi$ vervollständigt u. $2\sigma - 3\pi$ u. ebenso die Kombinationslinie $1\pi_1 - 2\pi_4$ neu aufgefunden. Die Hauptserie wird durch ein zweites Paar u. die Andeutung eines dritten ergänzt. Sämtliche bisher bekannten Linien von Ca^+ sind in einer Tabelle zusammengestellt. Auf Grund dieser Zahlen werden die Terme von Ca^+ berechnet u. in einer weiteren Tabelle aufgeführt. Eine größere Linienzahl von Ca^+ war experimentell nicht zu erhalten, da bei starker Störung des Ca-Atoms das Spektrum des doppelt ionisierten Ca^{++} auftrat, von dem die Vf. etwa 100 Linien in Übereinstimmung mit den Angaben von ANDERSON (Astrophys. Journ. 59. 76; C. 1924. II. 279) ausmaßen. (Astrophys. Journ. 62. 1—7. 1925.)

STEINER.
Karl Bechert, *Struktur des Ni-Spektrums*. II. (I. vgl. Ann. der Physik [4] 77. 351; C. 1925. II. 2129.) 1. Im Ni-Spektrum wird ein Quintettsystem nachgewiesen, 2. Singulett-Quintett-Interkombinationen, 3. die Gültigkeit der Auswahlregel für j., 4. Vergleich mit dem Fe- u. Co-Spektrum, 5. Anwendung der neuen Heisenbergschen Systematik auf das Ni-Niveauschema. (Ann. der Physik [4] 77. 537—59. 1925. München, Univ.)

CASSEL.

G. H. Dieke und A. C. S. van Heel, *Über den Unterschied der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Uranyl-salze*. Vf. teilt ein Niveauschema mit, das jedoch



nicht ausreicht um das vollständige Fluorescenz- u. Absorptionsspektrum eines Uranylalzes zu erklären. Die Frequenzdifferenz der Fluorescenzbanden entspricht der Oscillationsenergieänderung im Ruhezustand. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 652—53. 1925.) K. WOLF.

Victor Henri und Claude Fromageot, *Absorptionsspektrum der Brenztraubensäure. Existenz der tautomeren Formen*. Es wurde das Absorptionsspektrum (von 2381 bis 3773 Å) der Brenztraubensäure in Ä., in verschiedenen Mengen W. u. bei verschiedenen [H⁺] bestimmt. Das Spektrum der n. wss. Lsg. kann durch Überlagerung der Spektren von Essigsäure u. Aceton wiedergegeben werden; in verdünnteren Lsgg. tritt die für die Doppelbindung charakteristische Bande (bei ca. 2200 bis 2300 Å) auf. Die absoluten Mengen der Keto- u. der Enolform lassen sich nicht ermitteln, wohl aber das Verschieben der relativen Konz.: es ergibt sich, daß der Bruchteil der Enolform sich verzehnfacht, wenn die Konz. von 0,1-n. auf 0,01-n. sinkt; er nimmt mit p_H stark zu: in 0,1-n. Lsg. im Verhältnis 1 : 10, wenn p_H von 1 auf 2,65 steigt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 845—53. 1925.) BIKERMAN.

Ladislaus Márton, *Ultrarote Absorptionsspektren. Experimentelle und theoretische Bestimmung der ultraroten Absorptionsspektren einiger organischer Substanzen*. An einigen organ. Verbb. werden im Gebiet vom Sichtbaren bis zu Wellenlängen von 4—5 μ Absorptionsbanden gemessen. Als Strahlungsquelle wird ein Nernststift benutzt, u. die Absorption der Substanzen wird in verschiedener Schichtdicke bestimmt. Die maximale Genauigkeit der gemessenen Wellenlängen beträgt ± 0,02 μ, die gefundenen Werte sind tabellar. zusammengestellt. Die untersuchten Substanzen sind Hexan, cyclo-Hexan, Methyl-cyclo-Hexan, Dimethyl-cyclo-Hexan, Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Propylaldehyd, i-Butylaldehyd, Aceton, Acrolein (fl. u. fest, polymerisiert) Chloroform, Phosgen, Thiophosgen. Die Resultate stimmen mit den Messungen anderer Autoren, über die zahlreiche Literatur angegeben ist, z. T. gut überein. Aus den Meßergebnissen zeigt sich, daß die KW-stoffe in offener Kette mit 6 C-Atomen (Hexan), der gesättigte 6-Ring (cyclo-Hexan) u. das Benzol bis zu λ = 4 μ sehr ähnliche Absorptionsspektren besitzen, die aus 4—5 Banden (bei 3,3—3,5, 2,3, 1,7 [1,36], 1,19 μ) bestehen. Bei 3,3—3,5 μ sind die Banden am intensivsten u. werden mit abnehmendem μ immer schwächer. Die verschiedenen Substanztypen unterscheiden sich dadurch, daß vom Hexan zum cyclo-Hexan alle Banden nach größeren Wellenlängen verschoben werden. Auch Benzol u. seine Homologen weisen im Vergleich mit den andern eine Verschiebung der Banden auf, besonders der bei 3,3 u. 2,3 μ. Auf die Intensität der Banden hat die Struktur ebenfalls einen deutlichen Einfluß; sie ist ein Unterscheidungsmerkmal für Homologe. Die Spektren der Aldehyde u. Phosgene weichen von den übrigen erheblich ab. — In der theoret. Besprechung wird die Entstehung der infraroten Banden skizziert. In einer Tabelle werden einige Messungen in Form von Oberschwingungen, die gegenüber der Grundfrequenz ein wenig verstimmte sind, nach der Gleichung: $r_s = p r_0 (1 - p x + \dots)$ dargestellt. Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten recht gut überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 97 bis 128. 1925. Zürich, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) HANTKE.

Rud. Suhrmann und Paul Huppert, *Quantitative Absorptionsmessungen im Ultravioletten an sehr verdünnten Lösungen*. Vff. fanden an Substanzen, deren Extinktionskoeffizient bisher als unabhängig von der Konz. angesehen wurde, wesentliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Genaue Beschreibung der Versuchsanordnung u. Meßmethode im Original. — Die Messungen werden an Salicylsäure in alkoh. Lsg. u. an KNO₃ in wss. Lsg. ausgeführt. — Für Salicylsäure gilt in Konz. von 8,57·10⁻⁵ bis 8,57·10⁻⁸ Mol./Liter das Beersche Gesetz nicht mehr u. zwar zeigt sich eine systemat. Abweichung, indem sämtliche Kurven mit abnehmender Konz. steiler verlaufen, d. h. die Absorptionsbande schärfer heraustreten.

Diese Ergebnisse werden verglichen mit denen von HENRI (Etudes de Photochemie 1919) u. GHOSH u. BISVAS (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 97; C. 1924. II. 432). Auch bei KNO₃ treten Abweichungen auf, wobei aber die Werte der molekularen Extinktion einen Mindestwert zeigen, von dem aus eine schwache Zunahme nach höheren Konz. u. eine starke Vergrößerung nach niedrigeren Konz. erfolgt. (Vgl. HALBAN u. EBERT, Ztschr. f. physik. Ch. 112. 321; C. 1924. II. 2635). Aus dem Auftreten des Mindestwertes wird geschlossen, daß die molekulare Extinktion zweierlei gegeneinander wirkenden Einflüssen unterliegt, die sich bei verschiedenen Konz. verschieden stark bemerkbar machen. Nur wenn sie sich in ihrer Wrkg. aufheben, gilt das Beersche Gesetz. Bei höheren Konz. werden Solvations- u. Hydrationserscheinungen angenommen, bei niedrigen Konz. Wrkg. elektr. Fernkräfte, die mit der Konz. abnehmen u. bei höheren Konz. zu einer Dämpfung u. damit Verbreiterung der Absorptionsbande führen. Bei Anwendung von Lösungsm. mit verschiedener DE. müßte für dasselbe Salz u. die gleiche Konz. die Absorptionsbande steiler verlaufen. Dies wird an den Beobachtungen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1216 [1908]) an H₂PtCl₆ u. Na₂PtCl₆ bewiesen. — Vff. nehmen an, daß die von ihnen gefundenen Erscheinungen eine durch elektr. Fernkräfte hervorgerufene Polarisation des Anions andeuten, die mit der Konz. abnimmt, so daß die im Anion befindlichen Resonatoren besser auf entsprechende Lichterscheinungen ansprechen. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 319—31. 1925. Physik. chem. Inst. der Techn. Hochsch. Breslau.) LASCH.

J. J. Sudborough, H. E. Watson und B. T. Narayanan, *Die photochemische Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. I. Um die Wrkg. des trop. Sonnenlichtes in Indien zu untersuchen, wurden einige Verss. unter den von ECKERT (Ind. Patent 8425, Juli 1922) angegebenen Bedingungen ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß zu dem KW-stoff (in den meisten Fällen Toluol) W. (50% des Vol. des Toluols) zugesetzt wurde. Als Katalysator wurde Anthrachinon (5% des Gewichtes des angewandten KW-stoffs) verwandt; Nitrobenzol war als Katalysator unwirksam. In einigen Fällen wurde der Wasserzusatz vermindert, mit dem Erfolge, daß die Oxydation vermindert wurde. Außer dem Sonnenlicht wurde die Einw. der Quarzquecksilberlampe untersucht. Die Temp. der dem Sonnenlicht ausgesetzten Gemische schwankte tagsüber zwischen 29 u. 50°, einige Male wurde ein Maximum von 53° erreicht. *m-Xylol* u. *Mesitylen* waren nach 200 Stdn. noch nicht merklich oxydiert. — Die bei der Oxydation von Toluol entstandene *Benzoesäure* wurde titrimetr. bestimmt, der Katalysator blieb in den meisten Fällen unverändert, nur in zwei Fällen erfolgte Red. zu Anthracen. Die Ausbeute an Säure ist ungefähr der Belichtungszeit proportional; die Ggw. von W. beschleunigt die Oxydation; W. im Betrage von 20—50% des Gewichtes des angewandten Toluols verursacht größere Beschleunigung als 5%ig. Wasserzusatz. Bei Anwendung von ultraviolettem Licht hat der Wasserzusatz keinen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit. (Journ. of the Indian Inst. of Science. 8. 1—7. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.) ZANDER.

I. C. Jones, *Durch Belichtung von Luft-Halogenmischungen hervorgerufene Kondensationskerne*. Es wird eine Mischung von Luft u. Joddämpfen belichtet. Dabei entstehen *Kondensationskerne*, die sich durch Trübung u. Nebel zu erkennen geben. Dieselben Verss. werden mit Mischungen von Luft mit Br-Dämpfen u. von Luft mit Chlor gemacht. Dabei zeigen sich unter denselben Bedingungen dieselben Effekte. Die Erklärungen für diese Kondensationsvorgänge, wie sie von verschiedenen Autoren gegeben werden, werden diskutiert. Nach Ansicht des Vfs. geschieht die B. der Kondensationskerne in 2 Etappen. Es findet zuerst eine Oberflächenwrkg. von oxydierenden Substanzen, die im Glas vorhanden sind, im Dunkeln statt, u. dann wird durch die Belichtung ein photochem. Prozeß angeregt,

der den „aktivierten“ Dampf zur B. von Kondensationskernen veranlaßt. Über den Verlauf der chem. Rk. besteht noch Unklarheit. (Proc. Physical Soc. London **37**. 287—96. 1925. Aberystwyth, University Coll.) HANTKE.

Paul Heymans, *Bemerkung zur Arbeit von A. Ramspeck: „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Celluloid.“* Die Leistungsfähigkeit der photoelast. Methode ist nach Ansicht des Vf. von RAMSPECK (Ann. der Physik [4] **74**. 722; C. 1924. II. 1562) verkannt worden. (Ann. der Physik [4] **77**. 587—88. 1925. Cambridge [Mass.].) CASSEL.

J. Spykerboer, *Diffusion des Lichtes durch unregelmäßige Refraktion und Molekulardiffusion.* Physikal.-mathematisch. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III A.] **9**. 68—78. 1925.) K. WOLF.

J. Cabannes und **J. Gauzit**, *Über die Lichtdiffusion durch Methan und dessen gasförmige Homologen.* (Vgl. CABANNES u. GRANIER, Journ. de Physique et le Radium [6] **4**. 429; C. 1924. I. 2230.) Das durch gesätt. KW-stoffe der Fettreihe transversal zerstreute Licht ist nicht vollständig polarisiert. Der Depolarisationsfaktor beträgt 0,015 für Methan, u. ändert sich wenig in der Reihenfolge *Methan, Äthan, Propan, n-Butan, n-Pentan, i-Pentan u. n-Hexan*. Die Ursache dieser Depolarisation wird einer Anisotropie des C-Atoms zugeschrieben: das C-Atom hat nicht genau die Symmetrie des regulären Tetraeders. Diese atom. Anisotropie hat nicht Überraschendes, da die Atome von Ar, Kr, Xe ja auch anisotrop sind. Die durch die ersten 4 KW-stoffe transversal zerstreute Lichtintensität wurde mit der durch CO_2 zerstreuten verglichen; es gilt das verallgemeinerte Rayleighsche Gesetz. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 182—98. 1925.) K. WOLF.

Alfred Kretzlow, *Optische und magnetische Rotationsdispersion, Dispersion, Dichte und Absorptionsspektren chemischer homogener Körper.* Bis heute ist es nicht gelungen, eine befriedigende Formel für die natürliche u. magnet. Drehungsdispersion der Polarisationsebene zu finden. Nach WIEDEMANN besteht zwischen beiden eine Proportionalität. Es zeigt sich jedoch, daß die erstere von der Konz. abhängig, die letztere unabhängig ist. Die Annahme von BIOT, daß der Drehungswinkel umgekehrt proportional dem Quadrat der verwendeten Wellenlänge ist, genügt den Beobachtungen nicht. Die Drudesehe Formel für den Dispersionswinkel (vgl. Lehrb. d. Optik 1906) wird zur Charakterisierung der opt.-akt. Substanzen viel benutzt, versagt jedoch für die Fälle anomaler Rotationsdispersion, wenn nämlich in dem untersuchten Gebiet Absorptionsstreifen liegen. HAGENBACH (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 570; C. 1915. II. 63) zeigte, daß die n. Rotationsdispersion von Homologen sich nur durch eine Konstante unterscheidet. Vf. stellt sich die Aufgabe, die verschiedenen Gesetze zu prüfen. Zur Messung dient ein Halbschattenpolarisationsapp., als Lichtquelle ein Nernststift, einfarbiges Licht wird mit dem Monochromator erzeugt, die opt. Schwerpunkte werden für verschiedene Wellenlängen gemessen. Ein Magnetfeld wird durch Erregung mittels einer stromdurchflossenen Spule ohne Fe-Kern erzeugt, die genaue Best. der Feldstärke führt Vf. durch Messung der magnet. Drehung von W. aus. Brechungsindizes werden mit dem Pulfrich, Dichten mit dem Pyknometer bestimmt. Nach VERDET soll die magnet. Drehung einer Substanz von der Konz. u. vom Lösungsm. vollständig unabhängig sein, Messung an Campherlsgg. ergeben aber, daß das Gesetz nicht gilt, mit dem Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentanols ($C_{17}H_{34}O_2$) wird dasselbe Resultat erhalten. Nach WIEDEMANN sollen natürliche u. magnet. Drehung proportional sein. Vf. mißt beide Drehungen am *Äthyl-, Butyl-, n-Amyl-, i-Amyl-* u. *Butylidenderiv. des Methylenamphers* ($C_{13}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$, $n-C_{16}H_{32}O$, $i-C_{16}H_{32}O$ u. $C_{16}H_{32}O$), ferner an den *Bornylencarbonsäureamphers* von *3-Methylpentinol-, pentenol* u. *pentanol* ($C_{17}H_{34}O_2$, $C_{17}H_{32}O_2$ u. $C_{17}H_{30}O_2$). Er findet, daß das Gesetz nicht gilt. Die für verschiedene Wellenlängen bestimmten Drehungen sind in Tabellen

zusammengestellt. Für die homologen Reihen sind die Verhältnisse der Drehungen konstante gleiche Zahlen. Gemessen werden ferner die Refraktionsquotienten für dieselben Substanzen; es ergibt sich, daß aus der natürlichen Drehung besser auf die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer homologen Reihe geschlossen werden kann als aus der Refraktion u. der magnet. Drehung. Der Hagenbachsche Faktor ist für die homologen Reihen wirklich eine Konstante. Eine entsprechende Konstante aus der Refraktion liefert keine Aussage über die homologen Reihen, ebensowenig eine Konstante aus der magnet. Drehung. Die von COTTON beobachtete Erscheinung, daß bei gelblich gefärbten Substanzen anomale Drehung im sichtbaren Spektralgebiet schon durch einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett hervorgebracht werden kann, wird an einer Reihe von Stoffen bestätigt. Eine Gesetzmäßigkeit der Absorptionsspektren von Substanzen derselben homologen Reihe konnte nicht aufgefunden werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie **23**. 233—82. 1925.) KELLERMANN.

G. Woronkow und G. Pokrowski, *Über die Depolarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion*. Vff. messen die Depolarisation linear polarisierten Lichtes bei diffuser Reflexion in Abhängigkeit vom Einfall- u. Reflexionswinkel für Körper mit verschiedener Absorptionsefähigkeit (Magnesia usta, Alexandritpapier ungefärbt u. mit Rhodamin gefärbt). Die Depolarisation wird um so kleiner, je größer die Absorption ist. (Ztschr. f. Physik **33**. 860—69. 1925. Moskau.) FRANKENBURGER.

Fritz Weigert und Gerhard Käßler, *Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen. Zu den Arbeiten von S. J. Wawilow und W. L. Leuschin*. Vff. äußern sich zuerst zu der Arbeit von WAWILOW (Ztschr. f. Physik **32**. 721; C. 1925. II. 1585) u. führen dessen, von der Arbeit der Vff. (Ztschr. f. Physik **25**. 106; C. 1924. II. 1441) abweichenden Ergebnisse auf Mängel seiner Versuchsanordnung zurück. Zur Arbeit von LEUSCHIN (Ztschr. f. Physik **32**. 324; C. 1925. II. 1010) machen Vff. einige Bemerkungen betreffs der dort gegebenen Stellungnahme zu ihren eigenen Arbeiten. (Ztschr. f. Physik **33**. 801—02. 1925. Leipzig.) FRBU.

A. C. S. van Heel, *Über die monochromatische Fluorescenzerregung*. Vf. benutzt einen *Autonitkrystall* (Aluminiumuranylphosphat). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 654—56. 1925.) K. WOLF.

S. Pienkowski und A. Jablonski, *Neue Methode zur Messung der Absorptionskoeffizienten von Licht in fluoreszierenden Körpern*. Die Methode fußt auf dem Intensitätsabfall der Fluoreszenz in einem parallelen Strahlenbündel des erregenden Lichtes. Zu diesem Zwecke wird der Lichtstreifen photographiert u. durch photograph. Messungen auf der Platte der Wert des Absorptionskoeffizienten bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer Methoden. Die Methode eignet sich für Messungen im Ultraviolett; die Ergebnisse werden nicht durch Intensitätsänderungen des von der benutzten Lichtquelle emittierten Lichts beeinflußt. Mathemat. Unterlagen der Methode u. Skizze der Versuchsanordnung im Original. (Journ. de Physique et le Radium [6] **6**. 177—81. 1925.) K. WOLF.

Edmond Bayle, René Fabre und Henri George, *Beitrag zum Studium der Fluoreszenz und ihrer Erscheinungen*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics [8] **1**. 248; C. 1925. II. 9.) Zusammenfassende Darst. der Methoden, namentlich der von den Vff. verwendeten App. (Ann. de méd. lég. **5**. 11—39. 1925. Paris, Laborat. de l'identité judic.; Ber. ges. Physiol. **31**. 803. Ref. IPSEN.) WOLFF.

Herbert Lonz, *Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Krystalle*. (Ann. der Physik [4] **77**. 449—474. 1925. München, Univ. — C. 1925. II. 1333.) CASSEL.

Karl Schaum und Walter Schlußner, *Über photochemische Potentialänderungen*. Eine Potentialänderung an einer umkehrbaren Elektrode kann bedingt sein durch

Änderung der Konzentrationswerte, die durch die van t'Hoff'sche Reaktionsisochore ausgedrückt sind, oder durch die Verschiebung der Gleichgewichtskonz. des elektromotor. wirksamen Vorgangs. Wird durch Belichtung einer dieser Werte geändert, so tritt eine photochem. Potentialänderung auf. Beim eigentlichen Becquerel-effekt handelt es sich um die Verschiebung der Gleichgewichtskonz. des Elektrodenvorgangs. Vf. geben eine Reihe von Beispielen für die möglichen Änderungen. Es läßt sich vermuten, daß der Becquerel-effekt zur Prüfung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes verwendbar ist. Bedingung dafür ist, daß er nicht durch andere Vorgänge überlagert wird. Der Rückgang der Potentialänderung in der Dunkelperiode ist kein scharfes Kriterium für das Bestehen eines Becquerel-effektes. Sind reagierende Fremdstoffe in der Lsg. vorhanden, so folgt eine irreversible Änderung des Dunkelpotentials; ferner können Fremdstoffe die Empfindlichkeit verringern. Bei der Messung ist auf die Temperaturkonstanz zu achten. Verss. mit den verschiedenen Wertigkeitsstufen des V ($V_2(SO_4)_3$; $VOSO_4$, usw.) zeigen, daß reine Salze schlechte Potentialeinstellung geben, Gemische bessere. Näher unter-

sucht wurde die Rk. $2Fe^{++} + J_2 \xrightleftharpoons{L} 2Fe^{+++} + 2J'$. Es wurde ein Temperaturkoeffizient von 0,0008 V pro 1° gefunden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 23. 319—24. 1925.)

KELLERMANN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Friedrich Müller, *Fortschritte der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren.* (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 766—71. 865—68. 1925. Dresden.) JUNG.

W. Kopaczewski, *Turgoelektrizität.* Werden in einem mit 2 Pt-Elektroden versehenen Glasgefäß feine Pulver (Tierkohle, Kaolin, Schwefelblumen u. a.) oder Gele, z. B. Gelatine oder arab. Gummi, mit W. gemischt, so zeigt ein Elektrometer etwa während der ersten 20 Stdn. Ausschläge. Vf. führt diese, als „Turgoelektrizität“ bezeichnete Erscheinung auf mechan. Dissoziation der W.-Molekeln unter dem Einfluß der hohen, bei der Benetzung bzw. Quellung wirksamen Drucke zurück. Hierfür spricht auch die Beob., daß gewisse Indikatoren, deren isoelekt. Punkt nahe bei $p_H = 7,07$ liegt, in Ggw. von Quellungsvorgängen umschlagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 244—46. 1925.) KRÜGER.

A. Šimek und **H. Kadlcová**, *Ein neues elektrokinetisches Phänomen. Ein Beitrag zum Studium der Elektrokapillarität vom flüssigen Telluridioxyd.* Wenn TeO_2 auf einem Pt-Band in Tropfenform durch einen Gleichstrom zum Schmelzen gebracht wird, so bewegen sich die Tropfen auf dem Pt-Band vom negativen zum positiven Pol, selbst wenn dieser höher als der negative Pol liegt. Die Geschwindigkeit der Bewegung ist abhängig von der Stromstärke u. in gewissem Grade von der Größe der Tropfen. Es wird untersucht, ob TeO_2 diese Effekte auch auf anderen Metallstreifen (Au, Ag, Ni) zeigt; doch infolge von chem. Rkk. zwischen den Stoffen kann kein klares Ergebnis erzielt werden. Andere geschmolzene Salze u. organ. Fl. mit denen dieselben Verss. bei entsprechenden Tempp. gemacht werden, geben den Bewegungseffekt nicht, auch nicht SeO_2 ; dagegen fallen die Verss. positiv aus, wenn das Sulfat, Chlorid, Wolframat oder Pyrophosphat des Na mit TeO_2 -Zusätzen versehen werden. Sie verhalten sich bei Gleichstrom ähnlich wie TeO_2 , bei Wechselstrom bewegen sie sich ebenso wie TeO_2 nicht horizontal, sondern führen an einer Stelle Schwingungen aus, was durch die wechselnden Stöße erklärt wird, die die Tropfen von beiden Seiten empfangen. Eine Theorie für die beobachteten Vorgänge wird noch nicht gegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 608—28. 1925. Brno, Phys.-chem. Inst. d. Masaryk-Univ.) HANTKE.

William Hughes, *Ist chemischer Umsatz eine Resonanzerscheinung?* Vf. weist

darauf hin, daß die Strom-Spannungscharakteristik von Krystalldetektoren der beim Phänomen der Überspannung in elektrolyt. Zellen beobachteten ähnelt u. stellt im Anschluß daran die Annahme auf, daß elektrochem. sowie rein chem. Umsetzungen den Vorgängen in elektr. Schwingungskreisen nahe verwandt sind. (Chemistry and Ind. 44. 847—48. 1925. Bedford.)

FRANKENBURGER.

Robert Saxon, *Die Elektrolyse äquimolarer Gemische*. Es wurde das Verh. von Lsgg. zweier u. dreier Salze in äquimolarem Verhältnis bei der Elektrolyse untersucht. Die Kathode bestand stets aus Graphit, die Anode aus Legierungen von Fe mit Cr, W oder Si. Aus einer Lsg. von je 1 Mol. $ZnSO_4$ u. $CuSO_4$ in 2 l W. wird nur $Cu(OH)_2$ abgeschieden, aus konzentrierteren Lsgg. daneben auch Cu u. geringe Spuren von $Zn(OH)_2$; stets wird H_2 entwickelt. Aus Lsgg. von Na_2SO_4 u. $ZnSO_4$ wird bei allen Konz. nur $Zn(OH)_2$ abgeschieden, NaOH entsteht nicht. Na_2SO_4 u. $CuSO_4$ geben bei einer Konz. von 1 Mol. auf 2 l $Cu(OH)_2$ u. wahrscheinlich kolloidales Cu. In konzentrierteren Lsgg. entsteht bei hoher Stromstärke neben $Cu(OH)_2$ auch Cu. Es scheint, daß dasjenige Ion, das die stärkere Ladung trägt, von der Kathode angezogen wird, dort nicht H_2 , sondern das schwerere Metall verdrängt, das seinerseits durch Einw. auf H_2O endlich H in Freiheit setzt. Elektrolysiert man Sulfatlsgg. von Metallen, die in der Spannungsreihe dicht zusammenstehen, wie Mg u. Zn, Al u. Fe^{+++} , Ni u. Cu, Co u. Ni, so wird ein Gemisch beider Hydroxyde abgeschieden, aus Mg u. Ni dagegen nur $Ni(OH)_2$, während erwartet wurde, daß infolge seiner geringen Löslichkeit auch $Mg(OH)_2$ im Nd. erscheinen würde. Die verschiedene Leichtigkeit, mit der die Hydroxyde von Cr, Mn, Fe, Co, Ni u. Cu in Ggw. von K_2SO_4 aus ihrer Sulfatlsg. abgeschieden werden, gibt einen Maßstab für die fallende Affinität zu O. Gemische von 3 Salzen in äquimolarem Verhältnis geben die Hydroxyde der betreffenden Metalle in der Reihenfolge der Spannungsreihe; so wird aus dem System Na, Al, Fe zuerst $Fe(OH)_3$, dann $Al(OH)_3$ abgeschieden. — Vf. gibt eine neue Schreibweise für elektrolyt. Prozesse an, die die Charakterisierung der Ionen als Anionen oder Kationen überflüssig macht. (Chem. News 131. 129—31. 1925.)

HERTER.

Hamilton Perkins Cady und Robert Taft, *Oxydation und Reduktion*. Die chem. Vorgänge bei der *Elektrolyse* der Lsgg. verschiedener Salze in $POCl_3$ u. in fl. NH_3 werden untersucht u. der Mechanismus chem. u. elektrochem. Oxydations-Reduktionsprozesse im allgemeinen besprochen. — Eine Reihe anorgan. Salze sind in $POCl_3$ zll.; durch Dest. mit metall. K kann dieses vollständig von HCl befreit werden. Bei der Elektrolyse ihrer $POCl_3$ -Lsgg. zwischen Pt-Elektroden entsteht bei KJO_3 freies J_2 , bei $FeCl_3$ Fe^{++} , bei $K_2Cr_2O_7$ u. $CuCrO_4$ ist dagegen weder Cr^{+++} noch ein Nd. von Cu nachweisbar. — Lsgg. von TlJ u. *Hydrazobenzol* unter Zusatz von NH_4Cl in fl. NH_3 geben bei der Elektrolyse Tl^{+++} bzw. Azobenzol; die Ausbeute an letzterem beträgt 80% des angewandten Hydrazobenzols. Bei CuJ u. $CH_3NH_2 + J_2$ in fl. NH_3 erfolgt scheinend B. von Cu^{++} bzw. von Jodoform. Vf. schließen aus diesen bei Abwesenheit von O_2 bzw. H_2 eintretenden Oxydationen u. Reduktionen, daß allgemein beide Arten von Vorgängen nur durch Verlust oder Gewinn an Elektronen herbeigeführt werden u. die intermediäre B. von O_2 oder H_2 nicht erforderlich ist. (Journ. Physical Chem. 29. 1057—74. 1925. Kansas, Univ.)

KRÜGER.

Hamilton Perkins Cady und Robert Taft, *Elektrolyse in flüssigem Schwefeldioxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Lösungsvermögen von fl. SO_2 für Salze ist im allgemeinen gering. Bei der Elektrolyse der Lsgg. von $KCNS$, KJO_3 , $Fe(ClO_3)_3$, $KClO_3$, $K_3Fe(CN)_6$ u. KJ in fl. SO_2 mit Pt-Elektroden entsteht an der Kathode ein im wesentlichen aus Sulfiten u. Thiosulfaten bestehender, von elementarem S freier Nd.; die Anodenprodd. sind dieselben wie in entsprechenden wss. Lsgg.; eine Reduktion des gel. Salzes ist nicht nachweisbar. Sowohl bei Verwendung von Pt

als auch von Hg, Al, Ag, Ag_2O u. Ag_2S als Kathoden sinkt die von vornherein geringe Stromstärke bald erheblich. Vf. nehmen an, daß die erreichbaren Stromdichten von ca. 0,001 Amp./qcm nicht genügen, um außer den Ionen des Lösungsm. auch den Elektrolyten zu reduzieren. (Journ. Physical Chem. 29. 1075—84. 1925. Kansas, Univ.)

KREGER.

H. J. M. Creighton und **Warren H. Ogden**, *Die Zersetzung der Kohlenanoden in wässrigen Lösungen von Salpetersäure*. Vf. untersuchen die explosionsartige Zers. der Kohlenstoffanoden bei der Elektrolyse hochkonz. HNO_3 , sie führen sie auf Grund ihrer Verss. auf die B. von Graphitsäure oder auch Mellitsäure zurück, sie lassen aber auch die einfachste Deutung offen, die Entstehung von Oxydationsprodd. der Kohle direkt; der damit verbundene Druck bewirkt die Explosion. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 5 Seiten. 1925. Sep. New York, Columbia, Univ.)

HAASE.

W. M. Walker, **J. H. Sorrels** und **J. M. Breckenridge**, *Statische Potentiale des Kupfers in Lösungen von Kupfercyanid in Natrium- und Kaliumcyanidlösungen, und des Zinks in Lösungen von Zinkcyanid in Natriumcyanid*. Die Potentiale des Cu in Lsgg. von NaCN u. KCN, die steigende Mengen $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ enthielten, waren einerseits von der Zeit, andererseits von dem die Oberfläche der Lsg. berührendem Gase u. der Art des Elektrolyten abhängig. In KCN zeigte Kupfer ein mehr elektronegatives Potential als in gleichkonzentrierten NaCN-Lsgg. Die größten Unterschiede fand man bei den geringsten $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ -Konz. Werden die Lsgg. durch Öl gegen Gase geschützt, bleibt das Potential auch im Laufe der Zeit einigermaßen konstant, während in Ggw. von Sauerstoff oder Kohlendioxyd Cu die Tendenz zeigt, elektropositiver zu werden. — Durch O_2 wird die Korrosion vermehrt, durch CO_2 oder Luftabschluß wird sie vermindert. Die stat. Potentiale des Zn in Lsgg. von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ in NaCN, werden im Verlaufe der Zeit mehr u. mehr elektronegativer, wenn die Oberfläche der Lsg. in Berührung mit O_2 , Luft oder durch Öl von jeder Gasberührung abgeschlossen ist, dagegen wird das Potential elektropositiver, wenn die Oberfläche mit CO_2 in Berührung kommt. In bezug auf die Korrosion verhält sich das Zn genau so wie das Cu. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 12 Seiten, 1925. Sep. New York, Columbia-Univ.)

HAASE.

Fritz Eisenkolb, *Über die Passivität des Nickels*. Es wurden Passivierungsverss. von Ni in Halogen- u. Sauerstoffsäuren, sowie in H_2SiF_6 angestellt u. gefunden, daß bei den Sauerstoffsäuren das Übergangspotential mit der Konz. nur wenig wechselt. Es bewegt sich für dieselben für alle Konz. in den Grenzen von 0,25—0,45 V, bezogen auf eine normale H_2 -Elektrode. Beispielsweise beträgt dasselbe für H_2SO_4 : bei 5-n. H_2SO_4 0,333 V, bei 1-n. 0,342 V, bei 0,1-n. 0,337 V u. bei 0,01-n. 0,331 Volt. Die H_2SiF_6 verhält sich ganz analog. Bei den Halogensäuren wurde ebenfalls die Möglichkeit der Passivierung des Ni nachgewiesen, nur ist das Übergangspotential viel höher u. auch von der Konz. abhängig. Bei 0,1-n. HCl ist der Knickpunkt schon verwischt u. bei 0,01-n. HCl gar nicht mehr vorhanden. Das Übergangspotential für 1-n. HF ist 1,08 V, für 1-n. HCl 0,82 V, für 1-n. HBr 1,09 V u. für 0,8-n. HJ 0,85 V. Mischungsverss. von H_2SO_4 u. HCl ergeben bei gleichen Gesamtsäurekonz. eine bedeutende Erschwerung der Passivierbarkeit mit zunehmendem Gehalt an HCl. Rotation der Elektrode hat keinen Einfluß auf die Passivierung mit H_2SO_4 , dagegen wird dieselbe in 1-n. HCl mit steigender Umdrehungszahl der Elektrode allmählich vollkommen verhindert. Die Wertigkeitsbest. des in Lsg. gegangenen passiven Metalls in HCl ergab bei Fe keinen Unterschied vom aktiven. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 503—7. 1925.)

ENSZLIN.

G. J. Sizoo und **H. Kamerlingh Onnes**, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium*. X. *Über den elektrischen Widerstand reiner Metalle usw.* XIV. *Einfluß elastischer Deformation auf die Supraleitfähigkeit von Zinn und Indium*. (Vgl. TUYN u. KAMER-

LINGH ONNES, Archives néerland sc. exact. et nat. [III A] 7. 289; C. 1924. I. 1637.) Da für den supraleitenden Zustand der Metalle eine einigermaßen befriedigende Theorie noch aussteht, erscheint es erwünscht, durch Änderung der äußeren Bedingungen die Faktoren festzustellen, die beim Auftreten dieser Erscheinung eine Rolle spielen. Vf. untersuchten den Einfluß, den die elast. Deformation des Metalles auf das Zustandekommen des supraleitenden Zustandes ausübt. Es zeigt sich, daß das Strecken des Sn-Drahtes das Herbeiführen der Supraleitfähigkeit unterstützt. Die Sprungpunktlinie verschiebt sich unter Anwendung von Druck nach der Seite der tiefen Temp. Der Widerstand des Sn-Drahtes bei 0°, vor, während u. nach den Messungen blieb unverändert; er betrug 2,0199 Ohm. Ein Überschreiten der Elastizitätsgrenze des Sn hat somit nicht stattgefunden. — In ähnlicher Weise wurde In untersucht. Die angewandten Drucke waren 4,100 u. 200 Kilo/qcm. In verhält sich wie Sn. Betrachtet man das Strecken bzw. Zusammendrücken des supraleitenden Metalles als äquivalent der Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Entfernung zwischen den Atomen, so stützen die Versuchsergebnisse die Hypothese, daß für das Auftreten der Supraleitfähigkeit ein relativ großer Raum zwischen den Atomen günstig ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 606—17. 1925. Leiden, Univ.) K. WOLF.

Kurt Herrmann, Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins. Der Parallelismus zwischen den untersuchten Eigenschaften des Pt wird darauf zurückgeführt, daß beide Effekte Funktionen der in der Folie enthaltenen freien Elektronen sind, deren Anzahl mit abnehmendem Gasgehalt geringer wird. (Ann. der Physik [4] 77. 503—35. 1925. Dresden, Techn. Hochschule.) CASSEL.

Max Wien, Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen von der Temperatur. Die Temp.-Koeffizienten der Fluidität des Wassers u. der elektrolyt. Leitfähigkeit werden verglichen. Ihre Differenz ist eine für das Ion charakterist. Größe, welche in den meisten Fällen von Temp. u. Konz. nur wenig abhängt. Abweichungen werden chem. Änderungen zugeschrieben. (Ann. der Physik [4] 77. 560—86. 1925.) CASSEL.

Albert F. O. Germann, Die Leitfähigkeit von in Phosgen gelöstem Aluminiumchlorid bei 25°, 0° und —45°. Vf. beschreibt den benutzten App., die Temp.-Bäder, die Reinigung der angewandten Stoffe u. findet mit zunehmender Verd. zunächst eine starke Steigerung der Mol.-Leitfähigkeit, darauf eine schnelle Verminderung u. endlich wieder einen sehr langsamen Anstieg, der bei den angewandten Konz. bei weitem nicht den Anfangswert erreichte. Bei einer Temp. von —45° wurde der erste Anstieg nicht beobachtet, da bei dieser Konz. schon Krystalle sich gebildet hatten. Im übrigen Kurvenverlauf konnte völlige Übereinstimmung beobachtet werden. Das Maximum der Mol.-Leitfähigkeit wurde mit einer 29,5% AlCl₃ Lsg. erzielt, u. zwar lag es bei 25° bei 99,5·10³ u. bei 0° bei 65,7·10³. (Journ. Physical Chem. 29. 1148—54. 1925.) HAASE.

H. André, Leitung durch kolloide Metalle und ihre elektrotechnischen Anwendungen. Bei der Wechselstromelektrolyse von konz. H₂SO₄ mit Ag-Elektroden geht infolge Aufnahme von kolloidem Ag der Widerstand der Fl. u. die Potentialdifferenz der Elektroden immer mehr zurück; ähnliche Erscheinungen werden auch mit Graphit u. H₃PO₄ erhalten. Durch Kombination einer Elektrode aus kolloidem Ag u. einer solchen aus einem Metall mit isolierendem u. unangreifbarem Oxyd lassen sich z. B. für die Ladung von Akkumulatoren geeignete Gleichrichter herstellen; die maximale Spannung, die die Kathoden in konz. H₂SO₄ aushalten können, ist für verschiedene Metalle von ähnlicher Größe u. beträgt bis zu 100 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 243—44. 1925.) KRÜGER.

Leonor Michaelis und Akiji Fujita, *Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen. IV. Mitt. Potentialdifferenzen und Permeabilität von Kollodiummembranen.* (III. vgl. FUJITA, Biochem. Ztschr. 159. 370; C. 1925. II. 1414.) Durch Messung der Potentialdifferenz von zwei verschiedenen, durch die Membran getrennten Elektrolytlsgg. u. durch langdauernde Diffusionsverss. finden Vf., daß völlig ausgetrocknete Kollodiummembranen (I) für ein- u. mehrwertige Anionen prakt. völlig undurchlässig, für alle einfachen Kationen durchlässig sind. Die Reihenfolge der Permeabilität der Kationen ist dieselbe wie die der Beweglichkeit in freier wss. Lsg.; doch sind die Unterschiede sehr verstärkt, so daß z. B. das K^+ relativ zum H^+ , u. das Li^+ wiederum relativ zum K^+ als fast impermeabel bezeichnet werden können. In Salzketten hat stets das schneller bewegliche Ion den überwiegenden Einfluß auf den Sinn u. die Größe des Potentials. — 0,1-n. HCl- oder KCl-Lsgg. diffundieren durch I nicht in reines W., dagegen findet bei zwei verschiedenen Elektrolytlsgg. ein Austausch der Kationen statt. Bei der Diffusion von KOH gegen reines W. bzw. gegen eine KCl-Lsg. wird das W. schneller alkal. als die Salzlsg. Vf. nehmen an, daß nicht OH^- diffundiert, sondern daß im ersteren Falle ein Austausch zwischen den K^+ des KOH u. den H^+ des reinen W. vorliegt. I bietet demnach ein vollkommenes Modell für die Apfelschale (vgl. Biochem. Ztschr. 158. 28; C. 1925. II. 472). — Von Nichtelektrolyten ist I für Harnstoff durchlässig, für Traubenzucker undurchlässig. (Biochem. Ztschr. 161. 47—60. 1925. Nagoya, Biochem. Inst.)

LOHMANN.

Michiharu Mizutani, *Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässrig-alkoholischen Lösungen. II. Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Alkoholempfindlichkeit der Säuren und Basen.* Mit Hilfe der „reduzierten“ Dissoziationskonstanten (MICHAELIS u. MIZUTANI, Ztschr. f. physik. Ch. 116. 135; C. 1925. II. 896) wird der Einfluß von Alkohol auf die Dissoziation einiger organ. Säuren u. Basen bestimmt. Die Versuchsanordnung, bei der die Potentialdifferenz einer Mischung der zu untersuchenden Säure (Base) mit ihrem Na-Salz (Chlorid) gegen eine Kalomelelektrode gemessen wird, ist dieselbe wie l. c. Es wurden untersucht, Ameisensäure, Buttersäure, *i*-Valeriansäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Benzoesäure, Milchsäure u. Salicylsäure. Die Ergebnisse werden graph. dargestellt; aus ihnen ist zu ersehen, daß die Alkoholempfindlichkeit der Carbonsäuren mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette immer größer wird. Von den aromatischen Säuren verhält sich die Benzoesäure wie die *i*-Valeriansäure. Den Kurven für die Oxy Säuren ist zu entnehmen, daß durch die Einführung der OH-Gruppe die Alkoholempfindlichkeit verringert wird, wenn man sie mit den entsprechenden Carbonsäuren vergleicht. — Dieselben Verss. werden an Ammoniak u. einigen organ. Basen gemacht (Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Anilin, Methyl-anilin, Dimethylanilin, *o*-, *m*-Toluidin, Pyridin). Bei diesen Körpern ist die Änderung der Konstanten mit wachsendem Alkoholgehalt bedeutend geringer als bei den Säuren. Durch Substituierung von H durch CH_3 wird die Alkoholempfindlichkeit stark gesteigert. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 350—58. 1925. Nagoya [Japan], Biochem. Inst. der „Aichi“ medicin. Univ.)

HANTKE.

J. Böeseken, *Über die abstofende Wirkung untereinander gleicher und verschiedener Gruppen in gesättigten organischen Verbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 268; C. 1925. I. 1392.) Vf. erörtert seine Ansicht, daß die von B. wohldefinierter komplexer Verb. begleitete starke Erhöhung des Leitungsvermögens von Borsäurelsgg. durch *o*-Dioxybenzolderivv. gegenüber dem Ausbleiben oder wesentlich geringerem Betrage solcher Erhöhung durch aliphat. 1,2-Glykole darauf beruht, daß im aromat. Kern die C-Atome mit den daran gebundenen Gruppen in einer Ebene festgehalten werden, während in den gesätt. aliphat. Verb. zufolge der Drehbarkeit von Molekülteilen um die einfachen Bindungen als Achsen

die Gruppen einen Stand einnehmen können, der ihnen durch die gegenseitige Abstoßungskraft auferlegt wird. Eine Zusammenstellung der Leitfähigkeitserhöhungen durch verschiedene Diole läßt den Zusammenhang erkennen, besonders auch die Unabhängigkeit von der sonstigen Beschaffenheit des Mol. Mit Häufung der OH-Gruppen muß der abstoßende Einfluß sich in geringeren Winkelabständen äußern, was mit der zunehmenden Einw. auf das Leitvermögen in Einklang steht. So läßt sich auch der weit größere Einfluß des Mannitans gegenüber Mannit trotz des Verlustes von 2OH durch räumliche Vorstellung erklären. Bei den Polyalkoholen läßt sich eine Übereinstimmung zwischen dem Verh. gegen Borsäure u. gegen Aceton feststellen, die die Zurückführung auch des ersten auf die Stellung der OH-Gruppen rechtfertigt. Im Zusammenhange damit werden Bestst. der Verbrennungswärmen verschiedener cis- u. transisomerer Verbb. zusammengestellt, die auf eine höhere Verbrennungswärme der ersten deuten. Dabei werden noch nicht veröffentlichte Werte angegeben von J. Coops über *Äthyl- u. Benzyltartrime* u. von Herrn u. Frau Verkade über die *Hydrindendiole-1,2* u. die *1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-diole*.

Des weiteren wird der abstoßende Einfluß anderer Gruppen aufeinander u. auf OH-Gruppen behandelt. Schon bei *Methylgruppen* macht er sich geltend (Best. der Verbrennungswärmen der *Dimethylbernsteinsäureanhydride* durch Hartman. Ferner bei *Carboxylgruppen* (Unterss. an Weinsäuren u. ihren Derivv. von Coops), von *Phenylgruppen* (Unterss. an Hydrobenzoinen von HERMANN'S, Ztschr. f. physik. Ch. 113. 337; C. 1925. I. 502), von C_6H_6 u. $COOH$ untereinander, von C_6H_5 auf OH — beim *Phenyl-1-cyclohexandiol-1,2* erwies sich merkwürdigerweise die cis-Form beständiger als die trans-Form —, was auch durch Best. der Verbrennungswärmen (durch Maan) bestätigt wurde, von $CO-NH_2$ -Gruppen (Coops). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 189—203. 1925.) SPIEGEL.

H. Ulich, *Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen*. Bericht über die Versuche von Walden, Ulich und Werner. Die Messungen der DE. von Elektrolytlösungen wurden nach einer Resonanzmethode (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 115. 377; C. 1925. II. 583) mit Wellen von $4\frac{1}{2}$ m Länge, die mit einer Elektronenröhrenanordnung erzeugt wurden, bei 20° ausgeführt. Bis zu Leitfähigkeiten von etwa $\kappa = 2 \cdot 10^{-4}$ rez. Ω hinauf sind die Messungen reproduzierbar u. bis zu 1% genau. Als Lösungsm. wurden untersucht: halogenierte KW-stoffe, insbesondere *Chlf.* mit der niedrigsten DE. (4,93), ferner *Anilin*, *Athylanilin*, *Pyridin*, *m-Nitrotoluol* u. *W.* als Medium mit der höchsten DE. Als Salze wurden *Tetrapropylammoniumjodid* u. andere typ. starke Salze, als schwächerer Elektrolyt wurde *Diäthylaminhydrochlorid* gewählt. Bei den typ. starken Salzen nimmt die DE.-Konz.-Kurve zunächst proportional der Konz. ab, hat dann ein Minimum u. steigt dann wieder, mitunter sogar weit über den Ausgangswert des reinen Lösungsm. hinaus. Die Messungen bestätigen also einerseits die Folgerung der Debyeschen Theorie, wonach in Elektrolytsgg. eine Abnahme der DE. erfolgen soll, andererseits werden auch die älteren Messungen von WALDEN bestätigt, nach denen in Lösungsmm. niederer DE. die DE. mit der Konz. der Elektrolyte zunimmt. Zur Erklärung der Ergebnisse nimmt Vf. um jedes Ion herum einen „Hof“ an, in dem die Dipolmoleküle des Mediums im Innern vollständig, nach außen hin abnehmend festgelegt sind. Je nach dem Bruchteil, den diese Höfe von dem Gesamtvol. einnehmen, nimmt die DE., die mit dem äußeren Feld gemessen wird, ab. In sehr verd. Lsgg., wo sich die Höfe noch nicht gegenseitig überschneiden, wird mit zunehmender Konz. jedes neue Ion einen ebenso vollständigen Hof ausbilden können wie jedes der vorhandenen; demnach kann die DE. mit wachsender Konz. abnehmen. Steigt die Konz. stärker, dann überdecken sich die Höfe gegenseitig, u. die DE. nimmt langsamer ab. Die Neigung des geradlinigen Stückes ist um so steiler, je größer die Höfe sind. Die Zunahme

der DE. in konzentrierteren Lsgg. wird durch die Annahme von Komplexionen erklärt, als deren einfachster Vertreter das undissoziierte Mol. angesehen wird, diese haben im allgemeinen ein großes Dipolmoment. Der Minimumpunkt der Kurven entspricht also der Konz., bei der zuerst Komplexbildung bemerkbar wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 413—17. 1925.) JOSEPHY.

Charles P. Smyth, *Die elektrischen Momente der Moleküle der Monocarbonsäuren und ihrer Ester*. Nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Philos. Magazine [6] **45**. 849. **47**. 530; Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 2151; C. **1924**. I. 401. 2562. **1925**. I. 19) berechnet Vf. die elektr. Momente von HCOOH, HCOOCH₃, HCOOC₂H₅, HCOOC₃H₇, i-HCOOC₄H₉, HCOOC₅H₁₁, ClCOOCH₃, CH₃COOH, CH₃COOCH₃, CH₃COOC₂H₅, CH₃COOC₃H₇, n- u. i-CH₃COOC₄H₉, CH₃COOC₅H₁₁, CH₃COOC₆H₁₃, CHCl₂COOH, CH₂ClCOOH, CCl₃COOH, C₆H₅COOCH₃, C₆H₅COOC₂H₅, i-C₆H₅COOC₂H₅, C₆H₅COOC₃H₇, CH₃(CN)COOC₂H₅, CHCl₂COOC₂H₅, CCl₃COOC₂H₅, C₂H₅COOC₂H₅, C₃H₇COOC₂H₅, C₄H₉COOC₂H₅, CH₃COSH, CH₃COCl, CH₃CHBrCOOC₂H₅. Das elektr. Moment der Formiate, Acetate u. Benzoate wächst mit wachsender C-Kette des Alkoholradikals, die elektr. Momente der Äthylester der Säuren wachsen indessen nicht mit der Länge der Acyl-C-Kette. Dieses Verh. wird durch die gegenseitige Abstoßung der Hauptgruppen in einem Mol. u. durch die Struktur der C-Ketten erklärt, wie sie sich aus den Röntgenstrahlenunterss. von MÜLLER u. SHEARER (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3156; C. **1924**. I. 892) ergibt. Die elektr. Momente der Cl-substituierten Verbb. zeigen, daß die Polarität eines Teils eines Moleküls, welcher zwar die Ionisationsfähigkeit des Moleküls bestimmen kann, doch ganz verschieden von der Polarität des ganzen Mol. sein kann. Die Tatsache, daß die Änderung der elektr. Momente der verschiedenen Moll. erklärt werden kann durch die Annahme von Elektronenpaaren, die zu je 2 Atomen gehören, u. welche bestrebt sind ihre zu den Atomen symmetr. Lage an bestimmten Orten im Mol. beizubehalten, scheint die von VORLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. **105**. 211; C. **1924**. I. 117) ausgesprochene Vermutung von lokalisierten u. gerichteten Valenzkräften zu unterstützen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1894—1900. 1925. Princeton, [N. J.], Univ.) JOSEPHY.

C. G. Darwin, *Neue Entwicklungen in der Theorie des Magnetismus*. Vf. schildert zunächst die Phänomene des Para- u. Diamagnetismus u. geht dann dazu über, die atomtheoret. Deutung dieser Eigenschaften zu erörtern. Die diamagnet. Erscheinungen werden darauf zurückgeführt, daß die Atome der diamagnet. Stoffe „reibunglose Elektrizitätsleiter“ sind u. die in ihnen durch das äußere Magnetfeld induzierten Ströme die B. kleiner Elementarmagneten entgegengesetzter Polanordnung bewirken. Bei paramagnet. Substanzen wird dieses diamagnet. Phänomen durch einen besonderen Effekt überlagert, nämlich den Umstand, daß die Atome dieser Substanzen bereits unbeeinflusst von äußeren Feldern kleine Elementarmagneten darstellen, welche beim Anlegen eines Feldes je nach dem Grad ihrer therm. Eigenbewegung mehr oder weniger vollkommen parallel zur Richtung dieses äußeren Feldes orientiert werden. Kompliziert werden diese Effekte durch die gyroskop. Eigenschaften u. die damit verknüpfte „Richtungsquantelung“ der einzelnen Atome, die nur infolge gegenseitiger Zusammenstöße zur paramagnet. Einstellung führen. Im Zusammenhang hiermit werden die Verss. von STERN u. GERLACH über die Beeinflussung von Atomstrahlen des Ag durch ein inhomogenes magnet. Feld erwähnt. Weiterhin diskutiert Vf. die Verss. von GLASER über die magnet. Eigenschaften von Gasen bei verschiedenen Drucken. (Nature **116**. 403—5. 1925.) FRBU.

F. Hund, *Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen Erden*. Vf. berechnet auf Grund gewisser Annahmen über die Quantenzahlen der Elektronenbahnen in den Ionen der seltenen Erden deren Magnetisierungszahlen. Sie ergeben sich, außer für Eu⁺⁺, in guter Übereinstimmung mit den empir. gefundenen

Werfen. Bei entsprechender Berechnung der Magnetonenzahlen der Elemente Sc bis Ni erhält man keine derartige Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Ztschr. f. Physik 33. 855—59. 1925. Göttingen.) FRANKENBURGER.

J. R. Ashworth, *Einige einfache charakteristische Beziehungen zwischen den ferromagnetischen Substanzen*. Vf. weist darauf hin, daß die Werte des Verhältnisses zwischen der absol. gemessenen krit. Temp. ϑ u. der maximalen Magnetisierung J_0 einer ferromagnet. Substanz ϑ/J_0 proportional den ganzen Zahlen 2 (Fe), 3 (Co), 4 (Ni) u. 6 (Magnetit) sind. Eine Unters. der Häuslerschen Legierung zeigt, daß bei ihr der ϑ/J_0 -Wert proportional 5 ist. (Nature 116. 397. 1925. Rochdale, King Street 55.) FRANKENBURGER.

Harold B. Dixon, *Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdampf und seine Phosphoreszenzflamme*. Es werden die *Verbrennungstemp.* von CS_2 -Dampf, allein u. gemischt mit anderen Gasen, in Luft u. O_2 bestimmt. Als Verdünnungsmittel werden benutzt CO_2 , SO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_4 . Von diesen bewirken die meisten eine Erhöhung der Verbrennungstemp., während C_2H_4 selbst in den schwächsten Konz. als Gift auf die Verbrennung wirkt. Das äußert sich so, daß zur Erzielung einer Flamme die Temp. der Gase enorm gesteigert werden muß. Bei diesen Verss. wird außer der am Ende der Verbrennungsröhre brennenden Flamme noch eine *Phosphoreszenzflamme* u. ein schwarzer Beschlag an den Glaswänden beobachtet, u. der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß der Gasbeimischungen auf das Auftreten der Phosphoreszenzflamme. Die Versuchsergebnisse veranlassen den Vf., die untersuchten Gase u. Dämpfe in 3 Gruppen einzuteilen, von denen die eine spezif. Rk.-Gifte umfaßt, die schon in geringer Konz. die Flamme auslösen u. die B. des Beschlages verhindern (*Äthylen, Acetylen, Leuchtgas, NO*). Die zweite Gruppe enthält die Gase u. Dämpfe, die erst bei größeren Konz. die Flamme auslösen, sie aber in geringeren Mengen nur schwächen (SO_2 , CO , CH_4 , *Äthan, Pentan, Heptan, Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthyläther*). Die dritte Gattung übt nur einen Verdünnungseffekt aus (H_2 , H_2O , N_2 , HCl , CCl_2H , CCl_4 , *Bleitetraäthyl*). Der giftige Charakter der genannten Gase u. Dämpfe ist übrigens nicht nachzuweisen, wenn sie von außen direkt in die Phosphoreszenzflamme eingeführt werden, er macht sich nur dann bemerkbar, wenn die Substanz dem CS_2 -Dampf oder der zur Verbrennung dienenden Luft vor Beginn der Verbrennung beigemischt werden. Der Beschlag an den Glaswänden besteht aus CS u. entsteht nur zusammen mit der Phosphoreszenzflamme. Der Verbrennungsvorgang verläuft entsprechend der Gleichung: $CS_2 + O_2 = CS + SO_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 305—22. 1925. Manchester, Univ.) HANTKE.

Rudolf Wendlandt, *Die Detonationsgrenze in explosiven Gasgemischen*. Aus den experimentellen Unterss. des Vf. zur Detonationsgrenze gasförmiger Gemische (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 110. 637; C. 1924. H. 1320) ergibt sich folgendes: Die Detonationsgeschwindigkeit ist für jedes Gasgemisch bei bestimmter Zus., Druck u. Temp. eine Konstante. Bei fortschreitender Verd. eines detonierbaren Gasgemisches erleidet die Detonationsgeschwindigkeit in einem schmalen Gebiet bestimmter Zus. einen jähen Abfall. Dies wurde für H_2 -Luft-Gemische festgestellt. Die chem. Rk. verläuft schließlich so langsam, daß in der Wellenzone die Umsetzung nicht mehr vollständig ist. Damit kommt man in die Nähe der Detonationsgrenze. Bei weiterer Verd. sinkt mit Wellentemp. u. Druck der in der Wellenzone schnell genug umgesetzte Bruchteil, was den steilen Abfall der Detonationskurve hervorruft. — Auf Grund der Gleichungen von RIEMANN, HUGONOT u. JOUGUET wird eine exakte thermodynam. Theorie der Grenzverhältnisse entworfen. Die Detonationsgleichungen geben den richtigen Verlauf der Detonationskurve im Grenzgebiet nur dann, wenn der Umsatz in der beschriebenen Art unvollständig ist. Instabile Detonationswellen fallen stets gegen die betreffende normale Detonation

oder die betreffende Schallwelle ab. Unterhalb des Grenzgemisches fällt jede Welle, auch bei starker Initialzündung gegen die Schallwelle ab. Druckstoßisothermen um den Entflammungspunkt treffen die Geschwindigkeitskurve stabiler Detonation im Grenzgebiet. Die im Grenzgemisch beobachtete Detonationsgeschwindigkeit ist etwa so groß wie die Geschwindigkeit eines Druckstoßes, der das Grenzgemisch nach Temp. u. Druck gerade in das Gebiet sehr lebhafter chem. Umsetzung bringen würde. — Die Grenzverhältnisse in H_2 -Luft, CO -Luft u. $CO-O$, werden zahlenmäßig behandelt u. sind nach Theorie u. Beobachtung gut bekannt. Mit Hilfe der Theorie lassen sich über prakt. wichtige experimentell wenig bekannte Gemische weitgehende Angaben machen. Es wird eine Übersicht über die gebräuchlichsten Gemische wie Luft bezw. O_2 mit H_2 , CO , C_2N_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2S , CH_4 u. deren Entflammungspunkte gegeben. Mit Hilfe der Theorie kann man auch sonderbare Grenzverhältnisse in Methangemischen feststellen u. erläutern. — Aus experimenteller Kenntnis der Grenzverhältnisse kann man umgekehrt Schlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temp. ziehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 227 bis 260. 1925. Piesteritz, Bez. Halle.) LASCH.

J. Lošan, *Die Beladung von Ionen mit Ammoniak in wässrigen Lösungen*. Von der Überlegung ausgehend, daß durch die Aufnahme von NH_3 -Molekülen durch Ionen der osmot. Druck von wss. Lsgg. erhöht u. infolgedessen die Gefrierpunktserniedrigung geringer als ohne die NH_3 -Aufnahme wird, mißt Vf. die Gefrierpunktserniedrigung von $LiCl$, $MgCl_2$, $NaCl$ u. KCl in H_2O u. in wss. NH_3 -Lsgg. $MgCl_2$ u. $LiCl$ geben Resultate, die dieser Annahme entsprechen, während die Verss. mit KCl u. $NaCl$ negativ verlaufen. An Stelle von NH_3 wird auch *Glucose* verwendet u. aus den hierbei beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen in Verb. mit denen in NH_3 die tatsächlichen Effekte der „Ammoniation“ berechnet. Vf. schließt aus den Verss., daß $MgCl_2$ u. $LiCl$ stark ammoniiert werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 459—65. 1925. Nag, Physikal.-chem. Inst. d. Karls-Univ.) HANTKE.

A. E. van Arkel und J. H. de Boer, *Über den Einfluß von Wasserstoff und eingeführten Halogenen auf die Eigenschaften organischer Verbindungen, insbesondere auf deren Siedepunkte*. Fortsetzung der Berechnungen über den Zusammenhang der Kpp. mit der krit. Temp. u. den Konstanten a u. b der van der Waalsschen Gleichung (vgl. Physica 4. 382. 92; C. 1925. I. 1686). In jeder Gruppe der organ. Verb. ist \sqrt{a} , welches proportional \sqrt{a} der van der Waalsschen Gleichung ist, pro Halogenatom für jedes Halogen dem Vol. proportional. \sqrt{a} sind in verschiedenen Gruppen verschieden u. kleiner, je mehr Atome in der Nähe des Halogenatoms sitzen. In der Reihe des CH_4 , C_2H_6 u. C_3H_8 ist das Zentralatom von den Halogenen u. H_2 -Atomen stark eingehüllt, es wirkt nicht wie in der Reihe C_2H_4 , C_6H_6 u. den Si-Verb., in denen die Chlorderivate gutes, die Br- u. J-Derivate schlechtes oder überhaupt kein Additionsvermögen besitzen. Fluor schließt sich an diese Gesetzmäßigkeiten an. Der Wert \sqrt{a} beim H_2 ist nicht konstant. Er wird von der Anzahl der Halogenatome u. der Art der Bindung beeinflusst. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 675—92. 1925. Eindhoven, PHILIPS Glühlampenfabr.) ENS.

E. Lange, *Einige Bemerkungen über Gitterenergien, Hydratationswärmen und Lösungswärmen*. Mit Hilfe der von SLATER gegebenen Gitterenergien werden die Lösungswärmen für einige Alkalihaloide geprüft. Bei der Auswertung der Bornschen Formel glaubt Vf., daß der Abstoßungsexponent n nicht für alle Alkalihaloide dieselbe Größe hat, sondern von Salz zu Salz sich ändert. Weiter wird die Hydratationswärme einer gesätt. wss. NaJ -Lsg. berechnet u. eine Erklärung dafür gegeben, daß die letzte Lösungswärme meist negativ ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 337—49. 1925. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) HANTKE.

A. L. Marshall und B. Bružs, *Bildungswärme von Bleicarbonat*. Vf. löste zum Zwecke der Best. der Bildungswärmen des $PbCO_3$ in einem Calorimetergefäß PbO ,

PbCO₃ u. PbO·PbCO₃ in 10 Vol.-%ig. HNO₃ auf. Für die Auflösung von PbO ergab sich im Mittel —19410 cal., für PbO·PbCO₃ —8540 cal. u. für PbCO₃ + 1990 cal. Aus diesen Daten wurde für den Vorgang PbO + CO₂ = PbCO₃ die Wärmetönung von 21100 cal. errechnet, desgl. für eine Reihe anderer möglicher Gleichungen. (Journ. Physical Chem. 29. 1184—86. 1925.) HAASE.

J. C. W. Frazer und C. E. Greider, *Die Oxydationswärmen von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Mangandioxyd bei 0° C.* Es wurde bei den Oxydationsverss. des CO mit Hilfe von MnO₂ beobachtet, daß das MnO₂ nach dem Prozeß orange-farben aussah. Es konnte zwar die orange Farbe durch Erhitzen im Luftstrom bei 150° beseitigt, nicht aber die ursprüngliche Oxydationsfähigkeit wieder hergestellt werden. Erst durch Behandlung mit O₂ in der Hitze gelang es, die Wirksamkeit fast gänzlich wieder herzustellen. Vf. kommen zu der Annahme, daß sich bei der Oxydation von CO₂ folgende 4 Rkk. abspielen: 1. MnO₂ → MnO (+ O); 2. 1½ MnO₂ → ½ Mn₂O₄ (+ O); 3. MnO + CO₂ → MnCO₃; 4. CO (+ O) → CO₂. Auf diese B. von MnCO₃ führen Vf. den Farbumschlag in Orange zurück. In einem App. wurde die Wärmetönung der beiden Oxydationsprozesse calorimet. bestimmt. (Journ. Physical Chem. 29. 1099—1104. 1925. JOHNS HOPKINS Univ.) H.A.

Ernst Cohen und H. L. Bredée, *Die fiktiven Lösungswärmen enantiotroper Modifikationen bei ihrem Übergangspunkt.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 377—90. 1925. — C. 1925. II. 1732.) K. WOLF.

E. H. Leslie und A. R. Carr, *Dampfdruck organischer Lösungen und Anwendung der Dühring'schen Regel zur Berechnung von Gleichgewichtsdiagrammen.* Die Resultate von Dampfdruckbest. von n-Hexan, n-Heptan u. n-Oktan werden in Tabellen mitgeteilt, desgl. eine Vorschrift zur Berechnung der Bestandteile von Mischungen aus dem Dampfdrucke gemäß der Dühringschen Formel. Im Original ein prakt. App. für Dampfdruckbest. (Ind. and Engin. Chem, 17. 810—17. 1925. Ann Arbor [Mich.]) GRIMME.

J. F. T. Berliner und Orville E. May, *Untersuchungen über den Dampfdruck. I. Die Nitroaniline.* Vf. messen die Dampfdrucke der drei isomeren Nitroaniline nach der Methode von SMITH u. MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1416; C. 1911. I. 617) u. geben ihre latenten Verdampfungswärmen u. Entropien. Die Nitroaniline zers. sich schon bei Tempp. unter ihrem Kp₇₆₀, besonders die p-Verb. — *o-Nitroanilin*, Kp₇₆₀ berechnet zu 284,11°, zers. sich von 270° an; *L* (latente Verdampfungswärme) = 15280; *S* (Entropie) = 16,0. — *m-Nitroanilin*, Kp₇₆₀ berechnet zu 306,35°, zers. sich von 270° an; *L* = 15758, *S* = 15,7. — *p-Nitroanilin*, Kp₇₆₀ berechnet zu 331,73°, zers. sich von 260° an; *L* = 18500; *S* = 17,5. — Da die Entropien von dem von HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 970; C. 1915. II. 384) für normale Fl. berechneten Werte 13,7 beträchtlich abweichen, sind die geschm. Nitroaniline keine normalen Fl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 3350—56. 1925. Washington [D. C.], U. S. Depart. of Agriculture.) ZANDER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Alexander Findlay, *Die Zwiellichtzone der Materie.* Vf. gibt eine populäre Darst. des Gebietes der Kolloidchemie, der Faktoren, die für das Verh. der Kolloide maßgebend sind u. der Gebiete, für die der kolloidale Zustand typ. ist. Von letzteren werden die techn. Anwendungen der Kolloidchemie u. ihre Bedeutung für die Biologie besonders betont u. vor allem die Chemie der lebenden Zelle behandelt. (Science 62. 192—96. 1925. Aberdeen, Univ.) FRANKENBURGER.

R. Zsigmondy und E. Hückel, *Über Reduktionsgeschwindigkeit und das Wachstum kleiner Goldteilchen bei der Herstellung kolloider Goldlösungen.* Es wird die sich aus den Verss. vom Vf. u. REITSTÖTTER aus dem Jahre 1916 ergebende Reduktionsbeschleunigung bei der Herstellung kolloider Goldlsgg. nach der Formel-

methode auf das Wachstum der Goldteilchen u. die damit verbundene Vergrößerung der Oberfläche der Kryställchen zurückgeführt. Mit einer gewissen Annäherung stimmt die Annahme, daß die Goldteilchen als Würfel mit konstanter linearer Geschwindigkeit nach allen Seiten gleichmäßig wachsen. — Für den zeitlichen Reduktionsverlauf wird folgende Gleichung abgeleitet: $y = \frac{m - m_0}{m_1} y = \text{Bruchteil}$

des zu reduzierenden Goldes, welches in der Zeit t reduziert worden ist. $m_0 = g$ Gold in Form von Keimen zu Beginn des Reduktionsvorganges, $m_1 = g$ Goldionen zu Beginn des Reduktionsvorganges, $m = g$ metallisches Gold im ccm nach der Zeit t . — Die Prüfung der experimentellen Befunde (Vers. von REITSTÖTTER) ergab, daß in einigen Fällen, so lange die Goldteilchen nicht sehr stark ihre Lineardimensionen vergrößern, der beobachtete Verlauf mit der gemachten Annahme übereinstimmt, daß aber bei starkem Anwachsen der Goldteilchen zum Schluß eine Beschleunigung des Wachstums stattfindet. Das weist darauf hin, daß der Reduktionsverlauf nicht bestimmt wird durch die durchschnittliche Konz. der reagierenden Bestandteile, sondern durch eine in der Nähe der Goldoberfläche stattfindende chem. Rk., bei der die reagierenden Bestandteile durch Adsorption an der Oberfläche stark angereichert werden. Diese Adsorption verläuft schneller als der Reduktionsvorgang selbst. (Ztschr. f. physik. Ch. 116. 291—303. 1925. Göttingen.) LASCHE.

H. R. Kruyt und H. J. C. Tendeloo, *Die beschränkte Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für den Zustand lyophiler Sole*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 735; C. 1925. I. 1282.) Isoelektr. Gelatine wurde mittels HCl nach der von LOEB angegebenen Methode dargestellt. Diese Gelatinelsg. hatte ein $p_H = 4,65 \pm 0,05$. Es wurden hierauf Gelatinen mit niedrigerem p_H durch Hinzufügen sehr geringer Mengen HCl u. Gelatinen mit höherem p_H durch Vorbehandlung der Handelsgelatine mit HCl geringerer Konz. bereitet. Hierauf wurde der Einfluß von Neutralsalzen auf diese Gelatinen untersucht. Es wurden folgende Elektrolyte benutzt: $K_3Fe(CN)_6$, K_2SO_4 , KCl, $Co(NH_3)_6Cl_3$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, nachdem vorher festgestellt wurde, daß das Hinzufügen dieser Salze in den hier in Betracht kommenden Mengen keinen Einfluß auf die $[H]$ ausübte. — Zahlenmaterial nebst entsprechenden Kurven im Original. Vff. schließen aus den Versuchsergebnissen, daß das charakterist. Minimum in der Eigenschaftskurve der Eiweißsole durchaus keine Eigenschaft ist, die durch die $[H]$ ausschließlich beherrscht wird, sondern vielmehr jeder Punkt dieser Kurve, der isoelekt. einschließl., ebensogut erreicht u. passiert werden kann mittels anderer Ionen. Man kann demnach den Minimumpunkt bei anderen $[H]$ erreichen, als der für den isoelekt. Punkt charakterist. erachteten bisherigen. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Minimumpunkt in der Viscosität erreicht werden kann bei $p_H = 4,4$ durch Zusatz von 1,5 Milliäquivalent $K_3Fe(CN)_6$, bei $p_H = 4,65$ durch Zusatz von 1 Milliäquivalent derselben Verb., bei $p_H = 4,9$ durch Zusatz von 0,2 Milliäquivalent $Co(NH_3)_6Cl_3$. Diese Ergebnisse machen die Widersprüche in der Literatur durchaus verständlich u. bestätigen, daß das Verh. lyophiler Kolloide nach denselben Grundsätzen betrachtet werden kann, wie das der Suspensoide. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 408—16. 1925. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

K. WOLF.

S. S. Bhatnagar, Mata Prasad und Durga Das Ohri, *Der „Bhatnagar-Mathur-Effekt“ des Wassers auf besonders getrocknete und gepresste Kieselsäuregele*. I. BHATNAGAR u. MATHUR (Kolloid-Ztschr. 33. 363; C. 1923. I. 427) stellen künstliche Achate aus SiO_2 -Gelen unter Druck u. Temp.-Beeinflussung her. Diese gehärteten Gele barsten, wenn sie mit wenigen Wassertropfen benetzt wurden, unter einem bestimmten Geräusch u. zerfielen zu Pulver. Die zerbrochenen Stücke zeigten blaue Opalescens. — Vff. untersuchten diesen Vorgang, u. zwar nicht nur die

Einw. von W., sondern auch von A., Ä., Glycerin, Benzin, Terpentinöl, ferner Lsgg. von Ammonacetat, Na-Silicat, NaCl, NaOH, HNO₃. Das Gel zerfiel in allen Fällen in Stücke u. das Geräusch beim Bersten wurde gehört. Die auftretenden Temp.-Schwankungen sind nahezu null. Lösende Wrkg. oder chem. Rk. sind, da der Effekt auch bei organ. Lösungsm. auftritt, ausgeschlossen. Es wird vielmehr die benetzende Fl. von dem Gel adsorbiert. Infolgedessen dehnen sich die Capillaren u. üben einen Druck auf die Wände aus, der das plötzliche Zerspringen des Gels verursacht. (Kolloid-Ztschr. 37. 97—101. 1925. Lahore.) LASCH.

J. M. Johlin, Die Oberflächenkonzentration von Natriumoleat und kolloidalem Schwefel. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 897; C. 1925. II. 1735.) Vf. benutzt zur Best. der Zeitoberflächenkonz. von Na-Oleat, wie in seinen vorherigen Mitteilungen die Steighöhenmethode in Capillaren. Er fand, daß auch hier die Gleichung $\sigma = a/t^n$ stimmt, mit Ausnahme der sich 0 nähernden Zeiten. Alkali vermindert die Fähigkeit zu schäumen. Vorläufige Mitteilung wird von Verss. gemacht, die an kolloidalem Schwefelsolen ausgeführt wurden. Unter gewissen Bedingungen verhielt sich dieses Sol so, daß es der obigen Gleichung genügte. Andere anorg. Sole gleichen Verh. wurden nicht gefunden. (Journ. Physical Chem. 29. 1129—39. 1925.) HAASE.

A. Grumbach und S. Schlivitch, Veränderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter dem Einfluß von Strahlung. Vf. beobachten, daß bei gewissen Fl. Bestrahlung mit Hg-Licht eine Erhöhung der Oberflächenspannung um einige Zehntausendstel ihres Wertes hervorruft, so daß in horizontalen zylindr. Glasrohren eingeschlossene Flüssigkeitsfäden, deren einer Meniskus belichtet wird, sich nach dieser Seite hin in Bewegung setzen. Als besonders photo-capillaraktiv erwiesen sich wss. oder alkoh. Fluoresceinlsg., wss. Lsgg. von Uranylnitrat, Na-Naphthionat, Fluorensulfonsäure oder ihres K-Salzes Anthracen in Xylol, Xylol in A. gel. u. Petroleum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 241—43. 1925.) KRÜGER.

V. Kofán, Die Wirkung von Dämpfen einiger organischer Flüssigkeiten auf die Oberflächenspannung von Wasser. Es wird die Oberflächenspannung von Wasser, über dem der Dampf einer organ. Fl. steht, gemessen mit Hilfe der Tropfenmethode. Aus einer engen Öffnung läßt Vf. Wasser mit einer bestimmten Geschwindigkeit in einen Luftraum tropfen, der mit dem Dampf der organ. Verb. gesättigt ist. Die Oberflächenspannung läßt sich dann mit Hilfe einer empirischen Formel als Funktion des Gewichts der Tropfen berechnen. Nach dieser Methode werden die Oberflächenspannungen von Wasser bei verschiedenen Temp. an der Grenzfläche Wasser-Luft bestimmt, wo die Luft gesätt. ist mit dem Dampf von H₂O, CCl₄, Benzin (s. Paraffin), Toluol, Benzol, Chloroform, Triäthylamin u. Äthyläther. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung des W. in diesen Flüssigkeitsdämpfen verläuft parallel mit der Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen W. u. diesen Fl., wie sich aus einem Vergleich mit den Daten von HARKINS ergibt. In der Diskussion werden die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit u. Oberflächenspannung besprochen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 466—75. 1925. Prag, Inst. f. exp. Physik d. Karls-Univ.) HANTKE.

P. Lecomte du Noüy, Vorrichtung zur Schnellbestimmung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten. Einfluß der Temperatur. (Vgl. Biochem. Ztschr. 155. 113; C. 1925. II. 957.) Die unter Anwendung des Tensiometers durchgeführten Verss. mit CS₂, Ä., Octylalkohol zeigen, daß die Oberflächenspannung als Temperaturfunktion zunimmt, d. h., daß der Temperaturkoeffizient der freien Oberflächenenergie positiv statt negativ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1579—80. 1925.) K. WOLF.

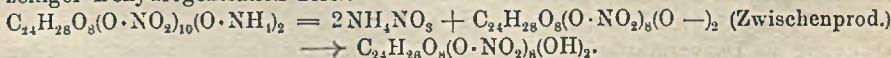
Fernand Chodat, Beitrag zum Problem der Zellpermeabilitäten. I. Untersuchung der Quellung von Gelatine unter dem Einfluß von Harnstoff. Die Quellung von VIII. 1.

10%ig. Gelatinezylindern in 1, 2, 4, 8, 16%ig. Harnstofflsgg. bei 15—17° nimmt mit wachsender Harnstoffkonz. ständig zu, bei 16% findet vollkommene Auflsg. des Gels statt. Eine Lipoid-(Lecithin-)Emulsion in der Gelatine erhöht ihre Empfindlichkeit gegen die Quellwrkg. des Harnstoffes. Sein quellender Einfluß äußert sich sowohl auf der sauren wie der alkal. Seite des isoelekt. Punktes der Gelatine, ist aber in ihm am stärksten sichtbar. Es wird vermutet, daß die erhöhte Quellung auf der Oberflächenspannung vermindernenden Wrkg. des Harnstoffes beruhe. (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 113—23. 1925. Genf, Inst. Botanique de l'Univers.) GERNGROSS.

N. A. Jajnik und Bakhsh Ilahi, *Das Emulgierungsvermögen von Natriumstearat und Natriumpalmitat*. Vff. bestimmen es durch Ermittlung der kleinsten Seifenmengen, die dasselbe Ölvolumen ausreichend emulgieren. Darst. der Seifen durch genaue Neutralisation mittels Na₂CO₃ gewogener Mengen von Stearinsäure (F. 69,1°) u. von Palmitinsäure (F. 62,4°) in 98%ig. alkoh. Lsg., Eindampfen, wiederholtes Umlösen u. Trocknen bei 105—110°. Die Prüfung geschah unter mechan. Rühren eines Systems wechselnder Anteile von vegetabil. Öl, 1/10-n. Seifenlsg. u. soviel W., daß das Gesamtvol. stets gleich war, bei 80° im Thermostaten. Das Emulgierungsvermögen des Palmitats ist etwas größer als das des Stearats. Mit wachsender Konz. der Seifenlsg. steigt ihr Emulgiervermögen. (Kolloid-Ztschr. 37. 139—44. 1925. Lahore, Indien.) HELLER.

H. H. Lowry und S. O. Morgan, *Die Adsorption von Gasen durch graphitischen Kohlenstoff*. Vff. untersuchen die Adsorption verschiedener Gase durch feinteilige Graphite, die sie durch Oxydation von Ceylongraphit mit HNO₃ u. KClO₃ u. Zers. der gebildeten Graphitsäuren im Vakuum darstellen. Je nach der Zahl der Behandlungen mit Chlorat wurden Graphitsäuren mit einem Verhältnis von C : O von 3,98 bis 3,12 erhalten. Die daraus gewonnenen Graphite unterscheiden sich vom Ausgangsmaterial durch erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit, auch der aus der Säure mit C : O = 3,61 erhaltene entzündet sich an der Luft schon bei 80°. Das Adsorptionsvermögen der Graphite für CO₂ u. N₂ bei verschiedenen Temp. u. für H₂ bei —191° steigt mit dem Oxydationsgrad der Graphitsäure u. erreicht maximal 1/3 derjenigen amorpher Kohle. Vff. führen das niedrige Adsorptionsvermögen des gewöhnlichen Graphits auf das im Vergleich zu amorpher Kohle kleine Verhältnis von Oberfläche zu Masse u. den hohen Sättigungsgrad der Atomkräfte zurück u. nehmen an, daß die vorübergehende Überführung in Graphitsäure eine Erhöhung der Feinheit u. eine Zunahme der Ungesättigtheit bewirkt. Verff., die ein Zusammenwachsen der einzelnen Krystalle herbeiführen, z. B. bei Tierkohle höhere Temp. bei der Herst., vermindern das Adsorptionsvermögen. (Journ. Physical Chem. 29. 1105—15. 1925. Bell Telephone Labor., New York.) KRÜGER.

Domenico Costa, *Über das Adsorptionsvermögen der Nitrocellulosen für Gase*. Einw. von NH₃ auf Schiefbaumwolle (C₂₄H₂₈O₈[OH]₂[ONO₂]₁₀): Die Adsorption verläuft unter Gelbfärbung der Nitrocellulose, die immer intensiver wurde, bis sich die M. unter geringer Wärmcentw. in eine braunschwarze, viscose Substanz verwandelte. Ein Teil des NH₃ war als Ammoniumsalz an die Hydroxyle gebunden (OH → ONH₄), ein anderer Teil nur lose adsorbiert. Die Selbstzers. des Adsorptionsprod. erfolgt in dem Sinne, daß das primär gebildete Prod. (Adsorption von zwei Moll. NH₃ angenommen) sich unter Abscheidung von NH₄·NO₃ (Denitrierung) unter gleichzeitiger Dehydrogenisation zers.:



Das letzte Prod. adsorbiert von neuem zwei Moll. NH₃ u. zers. sich dann wieder unter Abscheidung von NH₄·NO₃. Die Rk. kann bis zur vollständigen Denitrierung fortgesetzt werden: C₂₄H₂₈O₈(O·NO₂)₁₀(OH)₂ + 10NH₃ = 10NH₄·NO₃ + C₂₄H₂₆O₁₀. Das Dekanitrat adsorbiert im ganzen 10 Moll. NH₃ unter Ammoniumsalzbildung,

darüber hinaus noch 20 Moll. NH_3 (2 Moll. NH_3 für jede Nitrogruppe); das Prod. hat die Zus.: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{10}(\text{O}\cdot\text{NO}_2)_{10}\cdot(\text{NH}_3)_{30}$. — Einw. von NH_3 auf *Kolloidbaumwolle* ($\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{12}[\text{O}\cdot\text{NO}_2]_6$): Das Adsorptionsprod. hatte analog den Verss. mit dem Dekanitrat die Zus.: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{12}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_6 + 16\text{NH}_3$. — Die Salpetersäureester der Cellulose adsorbieren demnach zuerst auf jede $\text{O}\cdot\text{NO}_2$ -Gruppe ein Mol. NH_3 unter B. quartärer NH_4 -Salze; letztere adsorbieren weiter NH_3 , u. zwar 2 Moll. auf jede Ammoniumnitratgruppe. — Gasförmiger *HCl* verwandelt die Nitrocellulosen in N-freie Prodd. (ausführliche Mitteilung hierüber folgt). — SO_2 wird adsorbiert; 100 g Substanz adsorbieren 12,7 g SO_2 . — CO_2 wurde in geringerem Maße adsorbiert, ca. 1 g von 100 g Substanz. — H u. O wurden nicht in bemerkenswerter Menge adsorbiert. (Gazz. chim. ital. 55. 540—48. 1925. Triest, Museo Commerciale.) ZANDER.

P. Pawlow, *Über die Adsorption. XI. Die Lebensdauer von Organismen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und dem Volumen giftig wirkender Lösungen und von der Bevölkerungsdichtigkeit.* (X. vgl. Kolloid-Ztschr. 36. 2171; C. 1925. II. 1842.) Die Giftwrkg. von Salzen in einer für den Organismus ungewöhnlichen Konz. faßt schon Wo. OSTWALD (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 120. 19 [1907]) als Adsorption auf. Vf. untersucht mit W. KOWALSKY die Ursachen der Giftwrkg. von Salzen an *Artemia salina* N. Edw. u. an *Gammarus pulex* var. u. verwendet die Adsorptionsgleichung, die die Gleichgewichtsbedingungen zwischen dem Adsorbens u. dem umgebenden Medium darstellt, für den speziellen Fall der lebenden Organismen (vgl. Kolloid-Ztschr. 35. 221; C. 1925. I. 2154) u. zwar:

$$\text{für eine chem. Adsorption: } \frac{m_s}{n_0} = V = \frac{K_v}{n_0} c;$$

$$\text{für eine Verteilungsadsorption: } \frac{m_s}{n_0} = V = \frac{k m_1}{\delta} c^2;$$

$$\text{für Capillaradsorption: } \frac{m_s}{n_0} = V = V_s m_1 c + k m_1 c^2.$$

Es bedeutet m_s die Gesamtmasse der Organismen, m_1 die M. eines Organismus, c die Volumkonz. des akt. Stoffes, n_0 die Zahl der Organismen. Aus diesen Gleichungen werden Formeln für die Giftwrkg. von Salzen vgl. Wo. OSTWALD, Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 6. 297 [1910] u. über den Zusammenhang zwischen Lebensdauer, Konz. der Substanz in dem umgebenden Medium, Lsg.-Volumen u. Bevölkerungsdichte abgeleitet. — Wirkt die Substanz chem. ein, so hängt die Lebensdauer von dem Vol. des äußeren Mediums u. der Bevölkerungsdichte ab. Wird aber die akt. Substanz capillarmäßig oder nach dem Typus der Stoffverteilung aufgenommen, dann ist die Lebensdauer von diesen Größen unabhängig. — Die mit *Artemia salina* u. mit stark verd. u. eingengten Limanw. angestellten Verss. weisen darauf hin, daß zwischen dem Organismus u. der Lsg. ein chem. Prozeß stattfindet, ähnlich dem Gerben u. Beizen. Es wurden noch Verss. mit *Gammarus pulex* u. NaCl -Lsg. angestellt. Auch diese weisen auf chem. Wrkg. hin. (Kolloid-Ztschr. 37. 105—11. 1925. Odessa.) LASCH.

E. Tyler und E. G. Richardson, *Die charakteristischen Kurven von Flüssigkeitsstrahlen.* Es wird die Beziehung zwischen der Länge von Flüssigkeitsstrahlen, die unter verschiedenem Druck aus Capillarröhren herausgespritzt werden, u. ihrer Ausflußgeschwindigkeit, Viscosität u. Oberflächenspannung experimentell u. theoretisch behandelt. (Proc. Physical Soc. London 37. 297—311. 1925. London, University College.) HANTKE.

B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld, *Über die Ozonbildung in glühenden Capillaren.* Nach Versuchen mit P. Otsubo. Vf. beschreibt die B. von Ozon beim Durchleiten von O_2

durch glühende Quarzcapillaren. Die Apparatur besteht aus O_2 -Entwickler (aus $KMnO_4 + H_2O_2$), Strömungsmesser, Gasreiniger, der Quarzcapillaren u. O_3 -Absorption (KJ-Lsg.). N_2 wurde sorgfältig aus der Apparatur entfernt. An das erhitzte Stück der Quarzcapillaren schloß sich unmittelbar ein durch fließendes W. schroff abgekühltes Stück, sodaß das Quarzrohr eine sog. Devillesche heißkalte Röhre bildete. Die Temp. wurde mit einem Wannerschen Pyrometer gemessen. Feuchter O_3 liefert weniger O_3 als trockner. Daß die B. von O_3 nicht über H_2O_2 erfolgt (vgl. WARTENBERG u. SIEG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2192; C. 1921. I. 278), indem H_2 aus der Gebläseflamme von außen in die Quarzcapillare dringt, beweisen die Verss. mit elektr. Heizung der Capillaren, bei denen die Abhängigkeit der B. von O_3 von der Temp. u. der Strömungsgeschwindigkeit des O_2 untersucht wurde. Es werden O_3 -Partialdrucke ($1 \cdot 10^{-8}$ at) gefunden, die mehr als 1000mal größer sind als die nach dem Nernstschen Theorem berechneten. Zur Erklärung dieser Übergleichgewichtskonz. wird angenommen, daß sich an der Oberfläche der Capillare ein Gleichgewichtszustand ausbildet, in dem das O_3 in wesentlich höherer Konz. als im freien Gase beständig ist, u. daß durch den Gasstrom Teile dieser Adsorptionsschicht, in der das Gleichgewicht nach der Ozonseite hin verschoben ist, mitgerissen werden. Von diesem mitgerissenen O_3 zers. sich etwas wieder während der Abkühlung, sodaß man bei Berechnung der O_3 -Drucke in der Adsorptionsschicht aus den O_3 -Drucken des ausströmenden Gases zu kleine Werte erhält. Vf. nennt diese B. des O_3 „grenzflächen-mechanisch“. Diese Bildungsweise kann auch dazu dienen, andere Stoffe als O_3 in Übergleichgewichtskonz. zu erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 435—40. 1925. Berlin.)

JOSEPHY.

Václav Čupr, *Über die Absorption von Chlorwasserstoffgas in konzentrierter Schwefelsäure*. Parallel zu den Verss. von MILES u. FENTON (Journ. Chem. Soc. London 117. 59; C. 1920. I. 813), die die Absorption von SO_2 in H_2SO_4 untersuchten u. ein Absorptionsminimum bei 88,5% H_2SO_4 -Gehalt der Säure, das entspricht der Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O$, fanden, beobachtete Vf. die Absorption von HCl in konz. H_2SO_4 . Die Verss. fanden bei 25° im Thermostaten statt u. zeigten ebenfalls ein Absorptionsminimum, doch liegt dieses bei einer Konz. der Säure von 90% H_2SO_4 . (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 476—79. Spisy pír. faculty Masarykovy University 1925. č. 63. 17 Seiten. Sep. Brno, Inst. für Mineralchem. der Masaryk-Univ.) HTK.

T. Karantassis, *Versuche der Darstellung von Jod- und Schwefelverbindungen*. AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 477; C. 1908. I. 1250) entdeckte S-Additionsverb. der Jodide, die auf 1 Atom J 8 Atome S enthalten. Zu derselben Klasse gehört: $PJ_3 \cdot 3S_8$, aus PJ_3 u. Schwefel in CS_2 , braunrote Prismen, zers. an der Luft; eine Verb. derselben Zus. entsteht auch aus PJ_5 u. Schwefel, weil die zu erwartende Verb. $PJ_5 \cdot 5S_8$ augenscheinlich zu instabil ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 854. 1925.)

BIKERMAN.

Ralph N. Traxler und Frank E. E. Germann, *Entfärbung der Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff durch roten Phosphor*. Vf. findet, daß die früher beobachtete Erscheinung der Entfärbung von Lsgg. von Jod in CS_2 auf die Ggw. von W. zurückzuführen ist. Mit absolut trockenen Reagentien findet nur in sehr verd. Lsgg. eine Entfärbung statt, in konz. dagegen B. von PJ_3 . CS_2 kann aus dem roten P nicht alle Stoffe extrahieren, die mit J reagieren; der Substanzverlust des P betrug 18,5%. Vf. stellte Unterschiede der FF. von PJ_3 je nach der Darst. fest, F. des einen 55°, des anderen 61°. Letzteres wurde in CS_2 hergestellt, welcher zuvor durch Schütteln mit Hg gereinigt worden war. Die F.-Erniedrigung ist nach Ansicht des Vfs. auf die Ggw. einer Verb. von dem Typus $P_4S_3J_2$ zurückzuführen. (Journ. Physical Chemistry 29. 1119—24. 1925.)

HAASE.

T. Karantassis, *Über die Darstellung des Arsendijodids, AsJ_2* . In einer Retorte in H_2 -Atmosphäre wird 1 Teil As mit 2 Teilen Jod 2 Stdn. lang erhitzt. In kälteren

Teilen schlägt sich AsJ_2 nieder, F. 130° , Kp. $375-380^\circ$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 853. 1925.)

BIKERMAN.

W. A. Roth und **W. Naeser**, *Über weißen und schwarzen Diamanten und ihr Verhältnis zum Kohlenstoff*. Die bisherigen Arbeiten über das Verhältnis von Diamant zum Graphit werden kurz kritisiert, die Annahme einer anscheinend genau bestimmten Übergangstemp. abgelehnt, die Daten von BERTHELOT u. PETIT (1889) umgerechnet u. abgelehnt. Seit 1913 (ROTH u. WALASCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 896; C. 1913. I. 1753 u. Ztschr. f. Elektrochem. 21. 1; C. 1915. I. 1151) hat ROTH 10 neue Graphitarten untersucht lassen: 13 (natürliche u. künstliche) gaben die Verbrennungswärme 7856 ± 1 cal.₁₅ pro g, in Luft gewogen, 5 aus dem Archaicum 7832 ± 1 , eine geologisch alte amerikan. Art den dazwischen liegenden Wert 7847 ± 1 . Die erste Art wird β -, die zweite α -Graphit genannt. β -Graphite sind bei höher Temp. u. n. Druck entstanden, die α -Graphite haben hohen Druck ausgehalten; eine Art, da mit α -Quarz vergesellschaftet, eine Temp. von höchstens 575° . Mit wenigen Ausnahmen haben die β -Graphite eine D. von $2,220 \pm 0,003$, die α -Graphite eine solche von $2,258 \pm 0,002$. Ältere Daten über DD. von Graphit, die mit dem Druck zunahm, müßten therm. kontrolliert werden. — Die Vf. verbrennen nochmals weißen Diamanten mit mehr Vorsichtsmaßregeln als ROTH u. WALLASCH 1913; die damaligen höheren Werte erweisen sich als zuverlässiger (wegen Verstäuben in der Bombe). Wahrscheinlichster Mittelwert 7873 cal pro g. Die Verbrennungen werden in der Mikrobombe mit Ag-AgBr-Ausfütterung ausgeführt, mit Paraff. liqu. als Hilfssubstanz. Ferner wird Carbonado in derselben Weise verbrannt: 7884 ± 2 cal. pro g. Die Versuchsfehler werden genau diskutiert; die Mikroapparatur bewährt sich wie bei früheren Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 417. 607; C. 1924. II. 2189. C. 1925. I. 992). Die Rückstände von Verbrennungen u. mit konz. HNO_3 behandelter Carbonade gaben einen Verbrennungswert wie weißer Diamant. Alles weist darauf hin, daß nicht Graphit, sondern „amorpher Kohlenstoff“, den die Vf. nach anderen Verss. als besondere Modifikation ansehen, die Ursache der Schwarzfärbung ist. Die Entstehung des Carbonado u. die Umwandlungsmöglichkeit Graphit \rightarrow Diamant werden kurz diskutiert. — Jedenfalls wird der alte Befund, daß bei gewöhnlicher Temp. u. kleinen Drucken Diamant metastabil, Graphit stabil ist, bestätigt: Umwandlungswärme von Diamant in β -Graphit bei 18° 16 cal. pro g, in α -Graphit 41 cal. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß die therm. Unters. von KW-stofffreien Graphitelektroden ein sicheres Mittel zur Gütebest. ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 461—66. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

A. Duboin, *Anwendung einer allgemeinen Darstellungsmethode der Fluoride und Silicate auf Chrom*. In geschmolzenes KHF_2 wirft man stückweise Chromoxyd oder -fluorid ein, erhitzt bis Rotglut, setzt SiO_2 hinzu u. läßt langsam erkalten. Es kristallisieren Tridymit u. das Doppelfluorid $CrF_3 \cdot 3KF$ aus. Das Doppelfluorid stellt schöne grüne Krystalle dar, ist wenn gepulvert weiß, D.^o $2,93$, l. in verd. HCl oder HNO_3 . Zur Cr-Best. löst man es in einer Platinschale in HCl, dampft ein u. zieht mit W. aus. Zur F-Best. löst man es in HCl, versetzt mit überschüssigem Ca-Acetat, dampft ein u. zieht mit W. aus: es bleibt CaF_2 zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 336—37. 1925.)

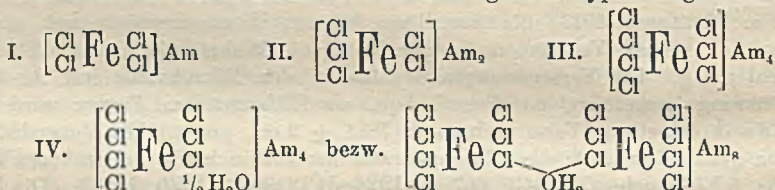
BIKERMAN.

Peter Fireman, *Die Unbeständigkeit von Ferrohydroxyd*. Ferrohydroxyd ist eine sehr unbeständige Verb. Man hat es je nach den Fällungsbedingungen in der Hand, die Farbe der Verb. von Hellgelb bis zu Schwarz zu variieren, was durch den mehr oder minder großen Gehalt an $Fe(OH)_3$ bedingt ist. (Ind. and Engin. Chem. 17. 603—4. 1925. Trenton [N. Y.]

GRIMME.

H. Remy, *Über Chloroferriate substituierter Ammoniumbasen; ein Beitrag zur Koordinationschemie*. Nach des Vfs. „Gesetz der homöopolaren Atombindung“ (vgl.

Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 255; C. 1921. III. 688) waren unter den Cl-Verbb. des Fe^{III} solche mit den Koordinationszahlen 5 u. 7, falls diese überhaupt vorkommen, zu erwarten. Wie er ferner gezeigt hat (vgl. Vortragsreferat Ztschr. f. angew. Ch. 34. 216 [1921]), kommen bei Ru u. Os außer der für alle Platinmetalle geltenden „Vereinslektronenzahl“ 12 auch die Zahlen 9, 10 u. 11 vor. Beim Fe, für das auf Grund seiner Homologie mit Os u. Ru die gleichen Zahlen als gültig anzunehmen sind, entsprechen ihnen die Chloroferriationen [FeX₅]['], [FeX₅]^{''}, [FeX₅]^{'''} u. [FeX₇]^{''''}. Es ließen sich daher auf Grund der Zentralvereinstheorie neben den nach der Auffassung der Koordinationszahl als Raumzahl zu erwartenden Verbb. vom Typus M₂'[FeX₅] u. M₄'[FeX₇] auch die den Zentralvereinszahlen 10 u. 12 entsprechenden in Fällen erwarten, wo die aus räumlichen Gründen sich ergebende Instabilität der Komplexionen [FeX₅]['] u. [FeX₇]^{''''} durch Verb. mit Kationen geeigneter Form u. Größe aufgehoben wird. Beim Studium der Chloroferriate substituierter organ. Ammoniumbasen fand sich eine Anzahl von Verbb., die sich am zwanglosesten durch Vorliegen dieser Komplexe erklären lassen, daneben freilich stets Verbb. vom Typus M'[FeX₅], aber fast durchweg von viel kleinerem Existenzgebiete u. meist weniger beständig als die Penta- u. Heptachlorosalze. Es wurden in Verss. mit H.-J. Rothe Verbb. der folgenden Typen hergestellt:



Sämtliche Verbb. außer der letzten waren wasserfrei. In keinem Falle wurde eine Verb. vom Typus M₂[FeX₅] erhalten. Ein unmittelbarer Beweis für die Formulierung nach Typus II. u. III. ließ sich durch Bestst. des Mol.-Gew. oder Leitfähigkeitsmessungen wegen der Unbeständigkeit bzw. schwachen Komplexität der zugehörigen Verbb. nicht erbringen, die wahrscheinlich mit der aus räumlichen Gründen zu erwartenden Instabilität der freien Ionen zusammenhängt.

Versuche. Die Herst. der Salze erfolgte stets so, daß Lsgg. des Chlorids der entsprechenden Ammoniumbase u. von wasserfreiem FeCl₃ (unter Zugabe von etwas konz. HCl) in wenig W., auf Siedetemp. erhitzt, zusammengegeben wurden, worauf meist bei Erkalten, sonst nach Einengen auf dem Wasserbade die Krystallisation erfolgte. — *Methylammoniumtetrachloroferriat* (I., Am = CH₃-NH₃), aus 50 g FeCl₃ u. 21 g Chlorid, bräunlichgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem W.), zerrieben u. im ursprünglichen Krystallkuchen grünlichgelb, F. ca. 211°, sll. in W. (starke Wärmeentw.), gut l. in A. — *Methylammoniumheptachlorohemiaquoferriat* (IV., Am = CH₃-NH₂), aus 25 g FeCl₃ u. 31,5 g Chlorid, orangefrote Prismen oder große rote Krystalle (aus A. mit etwas HCl), F. 161°, durch Umkrystallisieren aus W. allmählich zers. — *Dimethylammoniumtetrachloroferriat* [I., Am = (CH₃)₂NH₂], aus 5 g FeCl₃ u. 2,5 g Chlorid, zeisigrünes Krystallpulver, F. zwischen 97 u. 104°, an Luft zerfließlich. — *Dimethylammoniumpentachloroferriat* [II., Am = (CH₃)₂NH₂], aus 5 g FeCl₃ u. 7,5 g Chlorid, gelblichgrüne Nadeln, F. 98°. — *Dimethylammoniumheptachloroferriat* [III., Am = (CH₃)₂NH₂], aus 5 g FeCl₃ u. 15 g Chlorid nach Eindampfen u. längerem Stehen, dunkelrote Krystallplatten, F. ca. 48°. — *Trimethylammoniumtetrachloroferriat* [I., Am = (CH₃)₃NH], aus 5 g FeCl₃ u. 3 g Chlorid, grün, noch nicht ganz rein erhalten. — *Trimethylammoniumpentachloroferriat* [II., Am = (CH₃)₃NH], aus FeCl₃ u. dem Chlorid bei 1:2, 1:3 u. 1:6, hellgrüne Blättchen oder Nadelchen, F. 143,5°. — *Tetramethylammoniumtetrachloroferriat* [I., Am = (CH₃)₄N], aus Lsgg. von FeCl₃ u. dem Chlorid in allen Verhältnissen zwischen 1:1

u. 1 : 6, apfelgrüne Kryställchen, F. oberhalb 308°, in W. in Kälte wesentlich leichter l. als in Wärme. — *Athylammoniumtetrachloroferriat* (I., Am = C₂H₅·NH₂), aus 3 g FeCl₃ u. 2,5 g Chlorid, schmutzig grüngelbe Nadeln, F. ca. 85°, an Luft sehr unbeständig. — *Athylammoniumheptachloroferriat* (III., Am = C₂H₅·NH₂), aus 5 g FeCl₃ u. 7,5 bzw. 15 g Chlorid, orangefarbene Nadelchen, F. 117°, sehr hygroskop. — *Propylammoniumtetrachloroferriat* (I., Am = C₃H₇·NH₂), aus 10 g FeCl₃ u. 5,9 g Chlorid, schmutzigblaßgrüne Krystalle, außerordentlich hygroskop. — *Propylammoniumheptachloroferriat* (III., Am = C₃H₇·NH₂), aus 5 g FeCl₃ u. 9 bzw. 18 g Chlorid, orangefarbene Kryställchen, Erweichen 110°, geschm. 118°, an feuchter Luft allmählich zers. — *Butylammoniumtetrachloroferriat* (I., Am = C₄H₉·NH₂), aus 1 g FeCl₃ u. 0,7 g Chlorid, bräunlichgelbe Nadelchen, F. 60,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1565—71. 1925. Hamburg, Univ.) SPIEGEL.

H. J. de Wys, *Die Zusammensetzung und Stabilität einiger Metall-Ammoniak-Ionen*. Die Stabilität wurde in Lsg. in einem Thermostaten bei 25° unter Durchleiten von CO₂-freier Luft u. Absorption des entweichenden NH₃ in einer eingestellten Lsg. von H₂SO₄ geprüft. Das durchgeleitete Quantum Luft v wird gemessen. Es läßt sich aus diesen Daten der Partialdruck p des NH₃ bei bekanntem Barometerstand berechnen nach der Formel $a = \frac{v \cdot 273 \cdot p}{22,4 \cdot 298 \cdot 760}$, worin a die Menge des NH₃ in ccm, 273 bzw. 298 die absol. Temp. bedeuten. Die Maximalvalenzen gegen NH₃ betragen beim Ag 2, beim Cu, Cd u. Zn 4 u. beim Ni 6. Die Beständigkeitskoeffizienten sind im Original angegeben. Die Löslichkeit der Hydroxyde berechnen sich für Cd(OH)₂ zu 2,5—3,1·10⁻¹⁴, für Zn(OH)₂ zu 7,3—7,5·10⁻¹⁷, für Ni(OH)₂ 1,4—1,6·10⁻¹⁴. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 663—74. 1925. Delft, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

A. Colani, *Untersuchung des Uranyloxalats*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 234. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1305; C. 1917. II. 801; 1925. I. 213.) Das Trihydrat, UO₂·C₂O₄·3H₂O, verliert bei 95—105° 1 H₂O, das bei Zimmertemp. wieder aufgenommen wird. Seine Löslichkeit in W. (g wasserfreie Substanz in 100 g Lsg.): 0,45 bei 11°, 0,47 bei 15°, 0,50 bei 20°, 1,00 bei 50°, 1,65 bei 75°, 3,06 bei 100°. HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ erhöhen die Löslichkeit (Zahlenangaben im Original!) Sie ist auch in Oxalsäurelsg. größer als in W., was die B. von Komplexsalzen verriet. Es wird das ganze Zustandsdiagramm des Systems W.-Oxalsäure-Uranyloxalat gezeichnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 856—61. 1925.) BIK.

A. E. van Arkel, *Über das sogenannte Bleisuboxyd*. Vf. unterwarf das durch langsames Erhitzen von Bleioxalat zu erhaltende Bleisuboxyd einer röntgenograph. Unters. u. konnte feststellen, daß das sogenannte Bleisuboxyd eine Mischung von Blei mit rotem tetragonalen PbO darstellt. Die Verb. Pb₂O ist also zu streichen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 652—54. 1925. Eindhoven, PHILIPS Glühlampenfabriken.) ENSZLIN.

J. Störba-Boehm und **M. Auerspergrová**, *Ein Beitrag zum Studium des vierwertigen Bleis*. Vf. lassen Bleitetroxid mit H₂S reagieren, um eventuell PbS₂ zu erhalten. Das PbO₂ befindet sich in einem elektr. Ofen, der auf eine bestimmte Temp. (20°, 80—85°, 80—90°, 90—95°, 90—100°) geheizt ist, u. durch ihn geht ein Strom von getrocknetem, reinem H₂S. Im Verlauf der Rk. wird mehrfach die Gewichtszunahme des PbO₂ bestimmt u. als Abhängige von der Rk.-Dauer graph. aufgetragen. Aus verschiedenen möglichen Rk.-Schemen werden die theoret. Gewichtszunahmen berechnet u. mit den erhaltenen verglichen. In Übereinstimmung mit der Analyse ergibt sich, daß nur ein inhomogenes Gemisch von Sulfid u. Sulfat des 2-wertigen Pb entsteht. Auch in CO₂-Atmosphäre bildet sich nur PbO, PbS u. freier S. Zur Analyse wurde eine modifizierte Form der Methode von JANNASCH

u. KAMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1895. 1409) benutzt. In weiteren Verss. wird die Rk. zwischen PbO_2 u. fl. H_2S untersucht mit dem Ergebnis, daß sich vorwiegend PbO u. wenig PbS bildet. K_2S in wss. Lsg. reagiert nur sehr langsam mit PbO_2 , u. die Rk.-Prodd. sind sehr undefiniert. Bei der Einw. von gasförmigem H_2S auf eine methylalkohol. Lsg. von $PbCl_2$ entsteht nur $PbCl_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 390—99. 1925. Prag, Chem.-pharmaz. Inst. d. Karls-Univ.) HANTKE.

H. Pélabon, *Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Merkurisalze*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1500; C. 1925. II. 714.) Beim Durchleiten von H_2S durch salzsäurere $HgCl_2$ -Lsg. fällt das weiße $HgCl_2 \cdot 2HgS$ aus, welches nur dann allmählich ins HgS übergeht, wenn die Lsg. weniger HCl enthält, als der Formel $HCl \cdot 6H_2O$ entspricht. Es ist dabei die nach der Rk. $3HgCl_2 + 2H_2S = 2HgS \cdot HgCl_2 + 4HCl$ entwickelte Salzsäure zu berücksichtigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 854—56. 1925.) BIKERMAN.

M. Vrtiš, *Dreiwertiges Kupfer*. Die untersuchten Salze des 3-wertigen Cu wurden nach der Methode von KUŽMA (Rospr. č. ak. Ař. [2] 14. 11) durch Oxydation von $CuSO_4$ in alkal. Lsg. von K_2TeO_4 mit $K_2S_2O_8$ oder durch anod. Oxydation dargestellt; die Präparate enthielten ca. 95% Cu^{++} . Die Lsgg., die kolloidalen Charakter zeigen, zersetzen sich im Verlauf einiger Wochen, die Zers. wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Es wird die Rolle der Tellurate untersucht u. gefunden, daß sie entgegen der Ansicht von KUŽMA, der sie als O_2 -Überträger ansieht, auf die Lsg. peptisierend wirken u. durch ihre Oxydationswrkg. den Zerfall der Verb. aufhalten. Die Tellurate können auch durch *Perjodate* ersetzt werden. Durch potentiomet. Messungen wird durch Wechsel der betr. Salzkonz. der Einfluß der OH^- , Tellurat- u. K-Ionen auf die B. der Verb. untersucht u. die Zus. des Cu^{++} -Salzes als entsprechend der Formel $KCu(OH)_4$ abgeleitet, in der das Cu_2O_3 als Säureanhydrid auftritt. In Tellurat- u. Perjodatlsgg. bilden sich nach Ansicht des Vfs. Adsorptionsverb. der Zus. $\{KOH \cdot Cu(OH)_3, n \cdot K_2TeO_4, Te(OH)_6\}_x$, wo n beim Tellurat 5 u. beim Perjodat 1 beträgt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 425—34. 1925. Prag, Chem. Inst. d. KARLS-UNIV.) HANTKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Fr. Eppler und **H. Rose**, *Einige Beobachtungen am Diamant*. Vff. beobachteten, daß die Schleifhärte des Diamanten in verschiedenen Richtungen verschieden ist. So ist sie parallel der Würfelfläche (Vierpunktstein) am geringsten, dann folgt die Rhombendodekaederfläche (Zweipunktstein) u. am größten parallel der Tetraederfläche (Dreipunktstein). Vff. untersuchten einen Vierpunktstein von der D. 3,372 mit 2 Einschlüssen, die sich als Hohlräume erwiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 251—53. Hamburg, Univ.) ENSZLIN.

T. L. Walker, „*Allemontit*“ von Atlin, B. C. *Allemontit* kommt in reichen Golderzen in Quarzgängen mit Sb zusammen vor. Analysen sind angegeben. Farbe grau bis metallglänzend. (Amer. Min. 6. 97—99. 1921; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 52. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

G. Aminoff, *Über Berylliumoxyd als Mineral und dessen Krystalstruktur*. Vf. beschreibt ein hexagonales Mineral, welches zu 98,02% aus BeO besteht. Röntgenaufnahmen zeigen das bekannte, bereits an BeO -Pulver bestimmte hexagonal dichtest gepackte Gitter. Das Elementarparallelepiped enthält 2 Moll. u. besitzt die Abmessungen $a = 2,68 \text{ \AA}$, $c = 4,36 \text{ \AA}$. Atomkoordinaten: $2Be(000)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$; $2O(00p)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, p - \frac{1}{2})$; der Parameter p ergibt sich aus dem Strukturfaktor zu $\frac{5}{8}$. Daraus ergibt sich der kleinste Abstand $Be-O$ zu $1,64 \text{ \AA}$. Für das Mineral wird der Name *Bromellit* (nach dem schwed. Mineralogen BROMELL) vorgeschlagen. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 113—22. 1925. Stockholm, Reichsmuseum.) BECKER.

T. L. Walker, *Chapmanit, ein neues wasserhaltiges Eisensilicoantimoniat von South Lorrain, Ontario.* Zusammen mit reichen Silbererzen findet sich der pulvrige olivgrüne *Chapmanit* in den oxydierten Adern der Kceley Mine. D. 3,578. Starke Doppelbrechung. α ungefähr 1,85, γ 1,96. Wl. in HCl u. H_2SO_4 , sl. in H_2F_2 . Zus. $5FeO \cdot 5SiO_2 \cdot Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$. (Contrib. to Canad. Min. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. 17. 5—8. 1924. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 47. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

T. L. Walker, *Dyscrasit von Cobalt, Ontario.* *Dyscrasit* besteht wahrscheinlich aus einer eutekt. Mischung von Ag mit Ag_3Sb . Er enthält neben Sb auch As u. etwas Hg. (Contrib. to Canad. Min. 1921. Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. No. 12. 21—23; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 58—59. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. Thomson, *Eine mineralographische Studie über Germanit.* Die polierte Fläche des *Germanits* ist purpurgrau, hat schwarzen Strich u. ist bei mittlerer Härte spröde. Die planimetr. Auswertung der Mengen der Mineralien ergab 77,3% Germanit, 17,1% Pyrit, 4,7% Tennantit u. 0,8% Rest. Der angegebene Eisengehalt des Germanits ist der innigen Verwachsung mit Pyrit zuzuschreiben. TODD gibt als vermutliche Zus. die Formel $10Cu_2S \cdot 4GeS_2 \cdot As_2S_3$ an, wobei Cu teils durch Zn vertreten werden kann. (Contrib. to Canad. Mineral. 1924. Univ. of Toronto Stud. 17. 62—65; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 74. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

T. L. Gledhill, *Iridosmin-Krystalle von Ruby Fluss, Distrikt Atlin.* Das Mineral kommt in stahlgrauen bis zinnweißen Krystallen in ultrabas. Eruptivgesteinen vor. (Contrib. to Canad. Mineral. 1921. 40—42; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 53—54. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

S. G. Gordon, *Keeleyit, ein neues Bleisulfantimonit von Oruro, Bolivia.* Die Analyse des ziemlich verunreinigten Materials ergab die Zus. $2PbS \cdot 3Sb_2S_3$ bis $3PbS \cdot 4Sb_2S_3$, welche der des *Zinckenits* sehr ähnlich ist. Die dunkelgraue Farbe der radialstrahligen, wahrscheinlich rhomb. Krystalle, die Härte 2 u. die D. 5,21 zeigen ebenfalls keine Verschiedenheit von Zinckenit. SHANNON hält die Abtrennung von dem letzteren auf Grund dieser Daten für ungeeignet. (Proceed. Acad. Nat. Sci. Philad. 74. 101—03. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 46—47. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

R. Klemm und **Georg O. Wild**, *Über Färbung und Bildung des Quarzes.* Bei der Betrachtung der Farbe der Quarz-Varietäten muß *Bergkrystall*, *Citrin* u. *Rauchquarz* in eine Gruppe zusammengefaßt werden, während der *Amethyst* infolge seines anderen Verh. beim Erhitzen eine Ausnahmestellung einnimmt. Die erste Gruppe kann sowohl magmat., wie hydrothermalen Ursprungs sein u. bildet sowohl gut ausgebildete Zwillinge mit regelmäßig sechsseitiger Kappe, wie Rechts- u. Linkskrystalle. Der *Amethyst* ist reines Drusenmineral u. bildet nie Rechts- oder Linkskrystalle. Vf. untersuchten nun verschiedene Quarzarten auf fremde Beimengungen, insbesondere Mn, im Kohlelichtbogen, konnten aber kein fremdes Element nachweisen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 270—73. Idar, Inst. f. Edelsteinforsch.) ENSZLIN.

Georg O. Wild und **R. Klemm**, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien.* I. *Saphir.* (Vgl. vorst. Ref.) Ein blaugrüner natürlicher u. ein künstlicher *Saphir* wurden im Kohlelichtbogen untersucht. Der echte enthielt mehr Ti im Verhältnis zu Fe als der künstliche, außerdem enthielten beide Mg. Ein farbloser echter *Saphir* aus Ceylon ergab vollständiges Fehlen von Fe, dagegen waren die Linien 3383 u. 3280,70 des Ag u. 7 Linien des Ge sehr deutlich in 2 Proben zu sehen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 273—74.) ENSZLIN.

T. L. Walker und **A. L. Parsons**, *Rammelsbergit vom Cobalt, Ontario.* Das Mineral kommt in rhomb., radialstrahligen Aggregaten neben Nickel in u. Speis-

kobalt vor. D. 6,99. (Contrib. to Canad. Mineral. 1921. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. No. 12. 27—31; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 64—65. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Victor Zsivny, *Die chemische Zusammensetzung des Sanidins von Végardó*. Eine Analyse des Sanidins von VÉGARDÓ, Komitat ZEMPLÉN, ergab, daß der Sanidin ein Kalinatronfeldspat mit geringem Gehalt an Ca u. Ba ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 279—84. Budapest, Magyar Nemzeti Mus.) ENSZLIN.

B. B. Gage, E. S. Larsen und Hel. E. Vassar, *Schallerit, ein neues arsenato-silicatisches Mineral von Franklin Furnace, New Jersey*. Der dem Bustamit u. Rodochrosit sehr ähnliche Schallerit ist hellbraun mit glasig, wachsartigem Glanz. Härte 4,5—5. D. 3,368. Er ist opt. einachsigt u. wird von HCl unter Abscheidung von SiO_2 zers. Zus. $9\text{MnSiO}_3 \cdot \text{Mn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Amer. Min. 10. 9—11. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 45—46. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

G. F. Herbert Smith, *Semseyit von Dumfriesshire*. An Semseyit, ein Blei-antimonerz, wurde das Achsenverhältnis an kleinen dicht verwachsenen Krystallen zu $a:b:c = 1,1356:1:1,0218$; $\beta = 105^\circ 46'$ bestimmt. D. 5,84. Analyse vgl. Original. (Mineral. 18. 354—59. 1919; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 70. Ref. K. BUSZ.) ENSZLIN.

T. L. Walker und A. L. Parsons, *Skutterudit und Loellingit von der La Rose Mine, Cobalt, Ontario*. (Contribut. to Canad. Mineral. 1924. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. No. 17. 9—10; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 65. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

A. S. Eakle, *Zusammenhängender Troilit von Del Norte County, California*. Der bei einem Kupferschurf entdeckte Troilit, der nur 7% Verunreinigungen enthält, ist dem meteorit. ganz analog. Vom Magnetkies Fe_3S_4 unterscheidet er sich durch das Fehlen des Magnetismus u. seine leichte Löslichkeit in verd. H_2SO_4 . Er ist hellgraubraun. D. 4,67. Es ist dies das erste terrestr. V. (Amer. Min. 7. 77—80. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 63. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

F. W. Clarke und H. S. Washington, *Die Zusammensetzung der Erdrinde*. (U. S. Geol. Survey. Prof. Pap. 127. 117 S. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 133. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

J. J. Sederholm, *Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erdrinde in Finnland*. Vf. berechnet die durchschnittl. Zus. der Erdrinde nicht nur, wie üblich, auf dem Mittel aller guten Analysen, sondern berücksichtigt die von den einzelnen Gesteinen eingenommene Oberfläche, da er über die Tiefe nichts genaues kennt. Das Grundgebirge Finnlands hat eine granit. oder granadorit. Zus. (Bl. comm. géol. de Finlande Nr. 70. Helsingfors 1920. 20 S.; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 134. Ref. ERICH KAISER.) ENSZLIN.

S. Shemtschushny, *Untersuchung der Struktur des gediegenen Platins*. Es wurden Pt-Körner u. Späne von Ural untersucht. Die DD. schwanken bei den Stücken u. Spänen stark. Die Körner wirken nicht auf die Magnétnadel. Die Mikrostruktur des Pt läßt sich nicht von der metall. Legierungen unterscheiden, während Osmiridium schöne Kryställchen im Pt bildet. Eine typ. Analyse der in Königswasser l. Teile eines Pt vom Fluß Serlich, Urjankhaiski Krai, Sibirien, ist Pt 87,2; Ir 1,31; Rh 0,53; Pd 0,54; Cu 0,55; Ni 0,06; Fe 9,19. (Mater. zur Kenntnis der prod. Kräfte Rußlands Nr. 38. Petrograd 1920. 44 S.; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 52—53. Ref. P. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

W. S. McCann, *Die Gold-Quarzadern vom Bridge River Distrikt*. (Econ Geol. 17. 350—69. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 81. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

E. V. Shannon, *Bemerkungen über ein andorithaltiges Silbererz von Nevada*. In einem ursprünglich mit MnCO_3 -haltigem Gangmaterial ausgefüllten Hohlraum der

Kayser-Mine, Nye County, kommt der seltene *Andorit* ($2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$) innig mit Quarz verwachsen vor. Als Begleiter treten Pyrit, Rodochrosit u. Zinkblende auf. (Proceed. U. S. Nat. Mus. 60. 1—5. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 72. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

Eckart Schröder, *Über ein Vorkommen von Drusenmineralien in einem Granit des südlichen Schwarzwaldes*. In einem Pegmatit eines Granitsteinbruchs bei Kandern wurden die vorkommenden Mineralien bestimmt. Die Ausscheidungsfolge derselben stimmt gut zu dem von KÖNIGSBERGER u. NIGGLI aufgestellten Schema. Die Elemente F, Li u. B sind nur wenig, Be, Wo, Sn u. As überhaupt nicht an der Mineralb. beteiligt. Die magmat. Restlösungen müssen reich an Fe, Ca u. CO_2 gewesen sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 260—70. Freiburg, Univ.) ENSZLIN.

E. Thomson, *Das Vorkommen von Telluriden in Ontario*. (Contrib. to Canad. Min. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. Nr. 14. 91—98. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 59—60. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

E. Thomson, *Einige neue Vorkommen von Telluriden in Ontario*. (Vgl. vorst. Ref.) (Contrib. to Canad. Min. 1923. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. Nr. 16. 38—39; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 60. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

R. Schreiter, *Über vanadiumhaltige Bleichungsringe und Bleichungszonen in den Schieferletten des Rotliegenden aus dem Heinrichschacht bei Oelsnitz i. Erzg.* Die Bleichungsringe der Schieferletten enthalten grünlich-schwarze Kerne mit einem hohen Gehalt an Vanadiumoxyden, welche durch Red. des Fe^{III} zu Fe^{II} die Bleichung hervorrufen. Dieselbe kann auch künstlich, sowie durch Kohle u. FeS_2 bewirkt werden. Vf. glaubt sie als rhythmische Fällungen erklären zu können. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 214—22. 242—50. Freiberg i. Sa.) ENSZ.

Peter Tschirwinsky, *Quantitative mineralogische Zusammensetzung von zwei deutschen Gabbrogesteinen*. Nach der Rosivalschen Methode wurde bei dem *Olivin-gabbro* von Volpersdorf in Schlesien eine durchschnittliche Zus. von 52,24% Plagioklas, 28,57% Diallag, 2,74% rhomb. Pyroxen, 16,06% Olivin, 0,22% Ilmenit + Magnetit, 0,17% Pyrit u. bei dem *Amphibolgabbro* von Frankenstein im Odenwald 56,94% Plagioklas, 33,07% Augit, 6,98% Hornblende, 2,77% Ilmenit + Magnetit u. 0,24% Pyrit gefunden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 275—79. Nowotscherkassk, Dousches Polytechn.) ENSZLIN.

G. P. Merrill, *Ein meteorischer Metabolit von Dungannon, Virginia*. Das Metall der 13 kg schweren, stark oxydierten Massen ist sehr weich u. hämmerbar. Das ganze Stück ist fein gekörnt mit glanzlosen schwarzen Stellen im Kamazit, welche als ein Gemenge von Fe mit amorpher Kohle ohne P bestimmt wurden. Der Meteorit gehört zur Gruppe der Oktaedrite mit körnigem Kamazit u. hat die Zus. 91,765 Fe, 7,445 Ni + Co, 0,252 P, 0,532 C, 0,014 Si. (Proceed. U. S. Nat. Mus. 62. 1—2. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 94—95. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

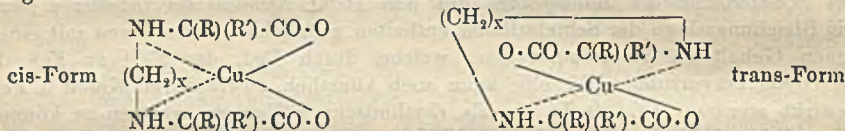
G. P. Merrill, *Kürzlich gefundene meteorische Eisen von Mesa Verde Park, Colorado, und Savannah, Tenn.* Der erste Meteorit wiegt 3,52 kg, ist schon sehr alt u. stark oxydiert. Er ist ein Oktaedrit mit Plessit. Der zweite ist 60 kg schwer, ebenfalls stark oxydiert u. gehört auch zur Gruppe der Oktaedrite mit einem Gehalt von 83,62% Fe. (Proceed. U. S. Nat. Mus. 63. 1—4. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1925. II. 95. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

F. Baldet, *Über die Anwesenheit des roten Cyanspektrums im Komet von Daniel (1907 d)*. Bei Unters. des im Jahre 1907 aufgenommenen Spektrums des Komets von DANIEL wurden Linien gefunden, die den Cyan- u. Kohlenoxydspektr. angehören dürfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 331—33. 1925.) BIKERMAN.

D. Organische Chemie.

S. C. J. Olivier und G. Berger, Wird die Verseifung der Ester starker Säuren durch das Wasserstoffion beschleunigt? Erwiderung auf die Kritik SKRABALS u. Mitarbeiter (Monatshefte f. Chemie 45. 141; C. 1924. II. 2744) ausführl. Auseinandersetzung u. Aufrechterhaltung der früheren Angaben u. Behauptungen über den Einfluß des H⁺ bei der Verseifung. Angaben über die Zers. der Trichloressigsäure in CO₂ u. Chlf. K_a der CCl₃COOH ist $1,32 \cdot 10^9$ (sehr hoch) u. $K_s = 2,06 \cdot 10^{-2}$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 643—51. 1925. Wageningen, Landw. Inst.) ENSZLIN.

N. Schlesinger, Über die räumlichen Verhältnisse um das Kupferatom. In den meisten Verb. besitzt Cu die Koordinationszahl 4. Die mit dem Zentralatom verbundenen Atome bzw. Atomgruppen können nun entweder wie beim C die Ecken eines Tetraders, oder, wie beim Pt, die Ecken eines Vierecks besetzen. Im letzteren Falle muß cis-trans-Isomerie möglich sein. Beim Studium der Cu-Salze von Bis-aminosäuren stieß Vf. auf Erscheinungen, die nur in diesem Sinne gedeutet werden können. Bis-[α -aminosäuren] der allgemeinen Formel (R)(R')C(CO₂H)·NH·(CH₂)_x·NH·C(CO₂H)(R)(R') geben innerkomplexe blaue Cu-Salze. Daneben gelingt aber in einigen Fällen die Darst. einer zweiten, violetten Form, die unl. in W. u. den meisten üblichen Lösungsm. ist; beide Formen haben n. Mol.-Gew., wie kryoskop. festgestellt werden konnte. Die Strukturformeln der Salze sind:



Man sieht, daß bei niedrigem x die B. der cis-Form, bei hohem x die der trans-Form begünstigt sein wird; in der Tat lieferten Äthylen- u. Trimethylen-bis-[α -aminosäuren] nur die blaue cis-Form, Dekamethylen-bis-[α -aminosäuren] nur die violette trans-Form, während bei gewissen Pentamethylen- u. Heptamethylen-bis-[α -aminosäuren] beide Formen erhalten wurden. Wichtig ist, daß die verschiedene Farbe auch in Lsg. bestehen bleibt, wo man den Übergang der trans- in die cis-Form an einem allmählichen Farbumschlag erkennen kann. Somit kann es sich unmöglich um Gitterisomerie der festen Salze handeln, es liegt vielmehr wirkliche Isomerie vor.

Versuchsteil. 1. Äthylen-bis-[α -aminosäuren]. Das Cu-Salz der Äthylen-bis-[α -imino-i-buttersäure], C₁₀H₁₈O₄N₂Cu, krystallisiert aus verd. A. mit 4H₂O. — 2. Trimethylen-bis-[α -aminosäuren]. Trimethylen-bis-[α -imino-i-buttersäure]. (CH₂)₃C(CO₂H)·NH·CH₂·CH₂·CH₂·NH·C(CO₂H)(CH₂)₂. Das Nitril, C₁₁H₂₀N₄, entsteht unter starker Wärmeentw. beim Übergießen von salzsaurem Trimethyldiamin u. KCN mit W. u. reinstem Aceton; durchsichtige Platten, F. 91 bis 92°, wl. in W. u. Ä. Chlorhydrat, C₁₁H₂₀N₄·2HCl. Die freie Säure wird leicht erhalten durch Behandlung des Nitrils mit rauchender HCl in der Kälte mit nachfolgendem Kochen. Nach Eindampfen u. sukzessiver Behandlung mit Ag₂O u. H₂S erhält man die Säure beim Umkrystallisieren aus W. in zu Sphäroliten verbundenen Fäden mit 2H₂O, u. gleichzeitig erscheinen am Boden einzelne Krystalle mit 1H₂O. Die Säure ist sl. in W., unl. in A., schm. noch nicht bei 360°. Cu-Salz, C₁₁H₂₀O₄N₂Cu, krystallisiert aus W. mit 3H₂O in dunkelblauen, zentimeterlangen Krystallen. Beim Trocknen bekommt die Farbe einen Stich ins Violette. — Trimethylen-bis-[α -imino-phenylessigsäure], [C₉H₅·CH(CO₂H)·NH·CH₂]₂·CH₂. Nitril, C₁₉H₂₀N₄, aus salzsaurem Trimethyldiamin u. KCN in einem Gemisch von W. u. CH₃OH u. C₆H₅·CHO; rhomb. Platten aus A., sintert bei 96°, F. 97—98°. Hieraus durch rauchende HCl die freie Säure, die unl. in W., A. u. Ä. ist u. bei 300° noch nicht schm. Chlor-

hydrat, $C_{19}H_{22}O_4N_2$, 2HCl, wl. in k. W., ll. in h., wl. in sd. A., leichter in Carbinol. *Cu-Salz*, $C_{19}H_{20}O_4N_2Cu + H_2O$, Filz dunkelblauer Nadelchen, wl. in W. *Methylester*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$, F. unscharf 66,5—68,5°, unl. in W., ll. in A., Ä. Bzl. *Äthylester*, $C_{23}H_{30}O_4N_2$, durchsichtige Platten, F. 42,8—43,8°. *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{30}O_4N_2$, 2HCl, ll. in W., sintert im geschlossenen Capillarrohr bei 200° unter Gasentw. u. Gelbfärbung, schm. nicht bei 230°. — *Trimethylen-bis-[α -iminooctansäure]*, $[C_8H_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2]_3 \cdot CH_2$. B. des *Nitrils* analog dem vorigen in einem Gemisch aus W. u. A. Sein *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{30}O_4N_2$, 2HCl, wachsartige M., swl. in W., wird beim Erhitzen mit W. in Diamin, Önanthol u. HCN gespalten, zers. sich von ca. 185° an, schm. bei 215—230°. HCl greift sehr langsam an, die freie Säure wurde deshalb mit Hilfe von H_2SO_4 dargestellt. Unl. in W., l. in nicht zu verd. HCl. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{30}O_4N_2$, 2HCl, sl. in CH_3OH , wird von W. zers. *Cu-Salz*, $C_{19}H_{30}O_4N_2Cu$, hellblau, krystallisiert ohne W., swl. in h., unl. in k. W. *Methylester*, $C_{21}H_{28}O_4N_2$, Öl, konnte nicht ganz rein erhalten werden. — 3. *Pentamethylen-bis-[α -imino-säuren]*. *Methylester der Pentamethylen-bis-[α -iminopropionsäure]*, $[CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3 \cdot CH_2$, Kp.₁₁, 193°, D.₂₀ 1,0216, n_D²⁰ = 1,4533, farblos, wl. in W., ll. in Ä., besitzt kaum wahrnehmbaren, bas. Geruch. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{26}O_4N_2$, 2HCl, bildet ein in W., CH_3OH u. A. ll. Pulver, wird beim Erwärmen gelb u. zers. sich im geschlossenen Capillarrohr bei 173°. Durch Verseifung des Esters wurde das *Chlorhydrat* der freien Säure $C_{11}H_{22}O_4N_2$, 2HCl gewonnen, sl. in W., zers. sich unscharf beim Erhitzen. *Cu-Salz*, $C_{11}H_{20}O_4N_2Cu$, hat veilchenblaue Farbe, die beim Trocknen in Rosa übergeht, aber beim Liegen an der Luft sich rasch wieder herstellt; ll. mit dunkelblauer, etwas violettstichiger Farbe in geschm. Phenol, aus welcher Lsg. es durch W. mit 1 H_2O gefällt wird; unl. in W. u. A. Mol.-Gew. kryoskop., in Phenol gef. 321, ber. 308. — *Pentamethylen-bis-[α -imino-i-buttersäure]*, $[(CH_3)_2C(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3 \cdot CH_2$, verändert sich nicht beim Erhitzen auf 360°. Ihr *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{26}O_4N_2$, 2HCl, ist dermaßen ll., daß es nur durch Eintrocknen der Lsg. u. andauerndes Trocknen über H_2SO_4 rein erhalten werden kann. Das blaue *Cu-Salz* ist nur in verd. Lsg. beständig, zers. sich leicht nach $4C_{13}H_{24}O_4N_2Cu + 2H_2O = Cu(OH)_2 + C_{13}H_{26}O_4N_2 + 3C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2406 [1914] u. früher). Diese Umsetzung wurde quantitativ verfolgt. Kryoskop. Bestst. ergaben, daß das komplexe Salz in verd. wss. Lsg. vollständig in die Komponenten zerfallen ist. Versetzt man die möglichst konz. wss. Lsg. dieses sauren Salzes mit der berechneten Menge ammoniakal. $Cu(OH)_2$, so krystallisiert beim Eindampfen ein n. zusammengesetztes *Cu-Salz*, $C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$, in violetten Nadelchen, unl. in A. u. W. Es kann aus wss. NH_3 unkrystallisiert werden. Im Gegensatz zu dem blauen Salz ist es gegen W. sehr beständig, kann mit W. ohne jede Veränderung gekocht werden. Kryoskop. in Phenol gefundenes Mol.-Gew. 384, 367, 384, berechnet 336. Das violette Salz ist unl. in der freien Säure, auch aus der ammoniakal. Lsg. konnte durch freie Säure das komplexe Salz nicht gewonnen werden; man erhält das violette Salz unverändert zurück. Nach allem Gesagten darf man wohl die Stereoisomerie der beiden Formen des *Cu-Salzes* als genügend sichergestellt betrachten. — *Ni-Salz* der *Pentamethylen-bis-[α -imino-phenyllessigsäure]*, $C_{21}H_{24}O_4N_2Ni$, blaß blaugrün, ganz unl. in sd. W. — 4. *Heptamethylen-bis-[α -imino-säuren]*. *Heptamethylen-bis-[α -iminopropionsäure]*, $[CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2]_3$. Die Darst. des Nitrils geschah in üblicher Weise aus salzsaurem Diamin u. Acetaldehyd in Ä. durch Zusatz von wss. KCN. Da es sich auf keine Weise reinigen ließ, wurde es in rohem Zustand mit HCl verseift zur freien Säure, die mit 1 H_2O krystallisiert, sich bei 270° färbt u. sich ohne zu schm. zers. Das hellblaue *Cu-Salz*, $C_{13}H_{24}O_4N_2Cu + 4H_2O$, ist sl. in W. Eine violette Form wurde nicht erhalten. — *Heptamethylen-bis-[α -imino-i-buttersäure]*, $[(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2]_3$. Das analog den früheren gewonnene *Nitril*, $C_{13}H_{28}N_4$,

ist ein farbloses Öl, sein *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{28}N_4 \cdot 2HCl$, ist ll. in W., schm. bei raschem Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei ca. 129° unter Zers. Die freie Säure (aus dem Nitril durch HCl) krystallisiert ohne W., sintert beim Erhitzen, schm. noch nicht bei über 310° . Es existieren 2 Cu-Salze. Ein violettes Salz mit $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 97° abgegeben wird, entsteht durch Eindampfen einer Lsg. der Säure mit der genau berechneten Menge ammoniakal. $Cu(OH)_2$. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{15}H_{28}O_4N_4Cu$. Das Salz ist unl. in den üblichen Lösungsm., l. in geschmolzenem Phenol. Diese Lsg. hat bei niedriger Temp. die Farbe einer konz. $KMnO_4$ -Lsg., bei höherer Temp. blau, beim Erkalten erscheint wieder die ursprüngliche Farbe. Kryoskop. Unters. zeigte, daß das Salz monomolekular ist. Zur Umwandlung der violetten (trans-) in die blaue (cis)-Form wurde die Phenollsg. durch Ausschütteln mit viel W. von der Hauptmenge des Phenols befreit u. die zurückgebliebene Lsg. mit A. versetzt. Über Nacht ging die kirschrote Farbe in Hellblau über, beim Verdünnen mit Ä. fiel eine neue, hellblaue Form des Cu-Salzes von der gleichen Zus. $C_{15}H_{28}O_4N_4Cu$ aus. Das hellblaue Salz ist etwas l. in A., fällt beim Verdunsten des A. unverändert aus. Es ist unl. in k. W., beim Erwärmen mit W. verwandelt es sich in 1 Min. in das violette Salz, ebenso, nur langsamer, wirkt sd. A. Das trockene Salz verändert sich durch 6-std. Erhitzen auf 95° nicht. In Phenol löst es sich mit blauer Farbe, die allmählich in Rot umschlägt, während das violette Salz sofort eine kirschrote Lsg. gibt. Es kann somit der Farben- u. sonstige Unterschied der beiden Formen des Cu-Salzes unmöglich nur auf dem Unterschied ihrer Krystallgitter beruhen. — *Heptamethylen-bis-[\alpha-iminophenyllessigsäure]*, $[C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot (CH_2)_{3/2}] \cdot CH_2$. Das auf übliche Weise dargestellte Nitril, $C_{22}H_{28}N_4$, ist ein auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrendes Öl, sein *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{28}N_4 \cdot 2HCl$, ist wl. in k. W., wird von h. W. zers., sintert bei 142° , schm. unter vollständiger Zers. bei 144° . Die aus dem Nitril u. HCl gewonnene freie Säure ist swl. in W., unl. in A. u. Ä., ll. in Säuren u. Alkalien, krystallisiert ohne W., zers. sich gegen 231° . Ihr *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot 2HCl$, ist so ll., daß beim Umkrystallisieren nach Verdunsten des W. mit Aceton gekocht werden muß. Mit ammoniakal. $Cu(OH)_2$ -Lsg. wurde ein hellblaues, in W. unl. *Cu-Salz*, $C_{23}H_{28}O_4N_2Cu$, erhalten. — *Methylester*, $C_{25}H_{34}O_4N_2$, farbloses, zähes Öl, unl. in W., ll. in A. u. Ä., D_{20}^{20} 1,0854, n_D^{20} = 1,5293. — 5. *Dekamethylen-bis-[\alpha-iminobuttersäure]*, $(CH_3)_2C(CO_2H) \cdot NH \cdot [CH_2]_{10} \cdot NH \cdot C(CO_2H)(CH_3)_2$. Die aus dem in üblicher Weise gewonnenen rohen Nitril dargestellte Säure (Ausbeute gering) lieferte mit ammoniakal. $Cu(OH)_2$ -Lsg. ein rosaviolette *Cu-Salz*, $C_{18}H_{34}O_4N_2Cu$, unl. in den üblichen Lösungsm., l. in Phenol mit roter Farbe, die sich beim Erwärmen wenig ändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1877—89. 1925. Saratow.) HERTER.

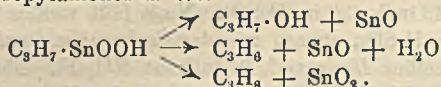
Erich Krause und Aristid v. Grosse, *Zur Kenntnis der Alkylverbindungen des Thalliums*. Während GODDARD (Journ. Chem. Soc. London 121. 36; C. 1922. III. 141) Tl-Derivv. mit i-Propyl, i-Butyl u. i-Amyl nicht darstellen konnte, gelang den Vff. die Herst. solcher Verb. von i-Propyl-, n-, i- u. sek.-Butyl, i-Amyl u. Cyclohexyl bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaßregeln. Zunächst ist erforderlich, die Mg-Verb. stets nur in geringem Überschuß (3, bei sek.-Butyl nur 2,6 Moll. auf 1 Mol. $TlCl_3$) anzuwenden u. zur äth. Lsg. von $TlCl_3$ tropfen zu lassen, weil Überschuß auf das gebildete Dialkylthallialogenid reduzierend wirkt. Von entscheidender Bedeutung ist ferner die Art des Halogens in der Mg-Verb. Jodide sind nicht verwendbar, wohl aber Bromide u. Chloride, in einigen Fällen (i-Propyl u. sek.-Butyl) nur die letzten. Die geringe Beständigkeit der Bindung von Tl an sek. Radikale zeigte sich z. B. darin, daß Di-i-propylthallchlorid schon bei ca. 100° ziemlich heftig explodiert. Dagegen sind die erhaltenen höher molekularen Verb. mit n. oder i-Alkylgruppen u. die Cyclohexylverb. ebenso beständig wie die bisher bekannten, zeigen nur ausgeprägter organ. Charakter. Sie sind weniger l. in W.,

um so besser in organ. Lösungsm., die Fluoride schon erheblich in Bzl. Die Löslichkeit der Nitate in W. sinkt auf sehr geringe Beträge, ist noch geringer bei einigen arom. Nitraten; so gibt Lsg. von *Di-p-tolythallfluorid* mit HNO_3 noch in Verd. 1 : 100000 Nd.

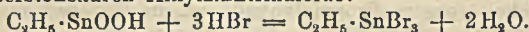
Versuche. *Di-n-butylthalliumverb.*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{TlX}$. Das direkt erhaltene rohe Bromid wurde zur Darst. der übrigen Verb. zunächst in das *Fluorid* verwandelt, Nadeln (am besten aus CH_3O), Zers. bei langsamem Erhitzen ohne sichtbare Veränderung, bei raschem Verpuffung bei ca. 220–240°, ll. in k., weniger in h. W., sl. in CH_3O , A., n. Propyl- u. Butylalkohol, wl. in Ä., besser in w. Bzl., zl. in k., reichlich in h. Pyridin. In der 1%ig. wss. Lsg. geben Cl' , Br' , J' , CNS' weiße Fällungen (*Rhodanid*, in h. W. l., kristallisiert daraus in flachen Tafeln), NO_2' weiße Fällung, ll. in k. 1%ig. H_2SO_4 . Na_2S fällt weißes *Sulfid*, unl. im Überschub, l. in k. 10%ig. H_2SO_4 , ebenso wie das *Carbonat* u. *Oxalat*. NaOH fällt nur bei stärkerer Konz. weißes *Hydroxyd*, ll. in konz. NH_3 -Fl. Überchlorsäure, H_2SO_4 , H_3PO_4 , Essigsäure, 20%ig. NH_3 -Fl. geben auch in 10%ig. Lsg. keine Fällung, Chlorate in konz. Lsg. eine weiße, in h. W. l. — *Chlorid*, dicke Tafeln (aus Pyridin) oder dünne Blättchen (aus n. Propylalkohol), wl. in W., swl. in Ä., CH_3O u. A., besser in h. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ u. Bzl., mäßig l. in Pyridin, Verpuffung bei raschem Erhitzen auf 240–250°. — *Bromid*, dünne Blättchen aus Pyridin oder Alkoholen, in diesen ähnlich l. wie das Chlorid, in W. schwerer, Verpuffung ca. 240–250°. — *Jodid*, Tafeln (aus Alkoholen) oder Blättchen (aus Pyridin), bei raschem Erhitzen Verpuffung, bei langsamem Zers. bei 220–225° unter Braun-, dann Gelbfärbung, fast unl. in W. u. Ä., in Bzl. u. A. ähnlich l. wie das Bromid, in Pyridin leichter. Durch HNO_3 sofort unter Abscheidung von J zers. — *Sulfat*, über Carbonat erhalten, flache Tafeln (aus W.) oder spitze Nadeln (aus A.), F. bei Einbringen in auf ca. 150° vorgewärmtes Bad 156–158°, gleich darauf Zers. mit Gasentw., bei langsamem Erhitzen Zers. ohne Schmelzen, bei raschem zuweilen Verpuffung bei 190–200°, zl. in W., leichter l. in A. u. Pyridin, fast unl. in Ä. u. Bzl. — *Nitrat*, spitze Nadeln (aus w. CH_3O oder A.) oder dicke Platten (aus Pyridin), verpufft, rasch erhitzt, bei 280–290°, fast unl. in W., Ä. u. Bzl., wl. in Alkoholen, zl. in k. Pyridin, weniger bei 100°, reichlicher wieder bei höherer Temp. — *Di-i-butylthalliumverb.* ($i\text{-C}_4\text{H}_9$) $_2\text{TlX}$. *Chlorid*, spitze Nadeln (aus h. Lsgg. in A., Pyridin, Bzl. u. aus Ä.), wl. in h. W., in 100 g Pyridin bei 30,2° zu 1,05 g l., in h. Alkoholen leichter l. als die n-Butylverb., bei Erhitzen ähnlich wie diese. — *Nitrat*, swl. — *Di-i-amylthalliumverb.*, ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}$) $_2\text{TlX}$. *Chlorid*, Krystalle sehr ähnlich denen der i-Butylverb., in W. weniger, in organ. Mitteln leichter l. als diese. — *Fluorid*, zugespitzte Prismen, in k. W. weniger l. als die n-Butylverb., in h. W. besser, ll. in Alkoholen, spurenweise in Ä., mäßig in w. Bzl., ll. in k., sl. in w. Pyridin. F. bei Einbringen in auf ca. 210° vorgewärmtes Bad 216–218° (beginnende Zers.), bei raschem Erhitzen Verpuffung ohne Schmelzen. In der 1%ig. Lsg. gibt 10%ig. Überchlorsäurelsg. weißen Nd. (flache Tafeln), l. in h. W., NaNO_2 weißen Nd., wl. in verd. H_2SO_4 , 1%ig. Lsgg. von Ferro- u. Kobaltcyanalium weiße Ndd.; sonstige Rkk. wie bei der n-Butylverb. — *Di-i-propylthallchlorid*, ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) $_2\text{TlCl}$, spitze Nadeln (aus 25%ig. NH_3 -Fl., Alkoholen u. Pyridin), Verpuffung bei raschem Erhitzen bei 150°, bei langsamem in kleinen Mengen Zers. ohne Explosion, wl. in Bzl. u. Ä., besser in w. Alkoholen, am besten in 25%ig. NH_3 -Lsg. u. in Pyridin. Die Lsgg. zers. sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von TlCl . — *Di-i-propylthallinitrat*, äußerst wl. — *Di-sek-butylthallchlorid*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{TlCl}$, spitze Nadeln (aus Alkoholen, am besten n-Propylalkohol, Ä. u. Bzl.) oder dicke rhomb. Tafeln (bisweilen aus Pyridin), bei schnellem Erhitzen Verpuffung bei ca. 150°, bei langsamem Zers. ohne Schmelzen u. ohne Verpuffen, fast unl. in W., ll. in w. Alkoholen u. Pyridin, zl. in Ä., wl. in Bzl. Das entsprechende *Nitrat*, fast unl. in

W., krystallisiert in flachen Blättchen aus CH_4O . — *Dicyclohexylthallchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{TlCl}$, spitzige Nadeln (aus h. Pyridin), bei raschem Erhitzen Verpuffung bei $210-230^\circ$, bei langsamem Zers. ohne Explosion, fast unl. in h. W. u. w. A., l., besonders in der Wärme, in Alkoholen, Bzl. u. Pyridin. Daraus mit HNO_3 swl. *Nitrat*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1933—39. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Sp.

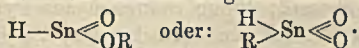
J. G. F. Druce, *Eine neue Reihe von organischen Zinnverbindungen. Die Stannonsäuren und einige ihrer Derivate*. Beim Erhitzen in Abwesenheit von Luft zersetzen sich die durch Einw. von Alkylhaloiden auf KHSnO_2 oder NaHSnO_2 u. Neutralisation mit CO_2 erhaltenen *Stannonsäuren* (*Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. i-Propylstannonsäure*) in drei Richtungen. Propylstannonsäure ergibt z. B. SnO , SnO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , Propylalkohol u. W.:



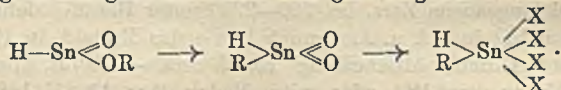
Die Stannonsäuren haben amphoteren Charakter; mit Alkali bilden sie Salze, mit Halogenwasserstoffsäuren Alkylzinntrihaloide:



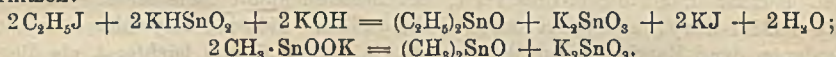
Den Stannonsäuren kommen offenbar folgende Konstst. zu:



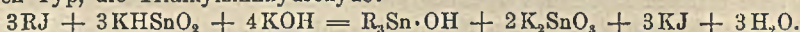
Bei der Lsg. in Halogenwasserstoffsäuren geht folgende Umwandlung vor sich:



Aus Äthylstannonsäure wurde mit HCl eine Verb. erhalten, die der Zus. $\text{H}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ entsprach; sie ist nach obigem Schema entstanden u. enthält noch ein Mol. HCl angelagert. Mit HBr wurde *Äthylzinntribromid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnBr}_3$ (durch HBr -Abspaltung entstanden), erhalten. Äthylzinntrijodid konnte nicht erhalten werden; statt dessen entstand SnJ_2 . — Die Einw. von Alkylhaloiden auf KHSnO_2 führt nicht quantitativ zu K-Alkylstannonaten. Bei längerem Erhitzen unter Rückfluß entstehen Dialkylzinnoxyde, R_2SnO , die in Analogie zu den Ketonen als „*Stannone*“ bezeichnet werden; sie entstehen auch aus den Alkylstannonaten durch Erhitzen:

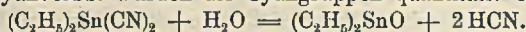


Dimethylzinnoxyd u. Diäthylzinnoxyd sind weiße, unschmelzbare, amorphe Körper; sie zeigen im allgemeinen keine Ähnlichkeit mit den Ketonen. — Als Nebenprod. bei der Darst. der Stannonsäuren entstehen außerdem Verbb. von einem neuen Typ, die Trialkylzinnhydroxyde:

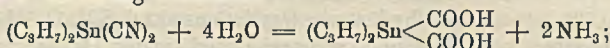


Diese Verbb. besitzen einen charakterist. Geruch, der etwas an faulende Zwiebeln erinnert. Da sie in W. l. sind, bleiben sie nach der Fällung der Stannonsäuren in Lsg. u. können durch organ. Lösungsm., die nicht mit W. mischbar sind, extrahiert werden. Die so erhaltenen Trialkylzinnhydroxyde sind mit den aus SnCl_4 u. Grignardverbb. erhaltenen Verbb. ident. — Die Stannone lösen sich in Halogenwasserstoffsäuren unter B. von Diäthylzinn-dihaloiden, R_2SnHl_2 . Diese Verbb., sowie die Äthylzinntrihaloide verbinden sich mit den Hydrochloriden u. -bromiden von organ. Basen, Pyridin, Chinolin u. anderen, zu Doppelsalzen: *Pyridinmethylstannichlorid*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SnCl}_2$, *Pyridindi-i-propylstannibromid*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SnBr}_2$. — Durch Einw. von AgCN auf die Alkylzinnhaloide in alkoh. Lsg. (einige Tage stehen lassen oder einige Stdn. unter Rückfluß erhitzen)

wurden Verb. von den Typen R_3SnCN , $R_2Sn(CN)_2$ u. $RSn(CN)_3$ erhalten. Bei der Hydrolyse der Cyanverb. wurden die Cyangruppen quantitativ eliminiert:



Nur in einem Falle, beim *Dipropylzinn-dicyanid*, erfolgte Entw. von NH_3 ; in der Lsg. war keine HCN nachzuweisen. Möglicherweise ist die Hydrolyse hier nach folgender Gleichung verlaufen:

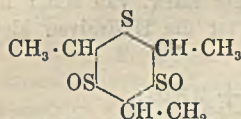


das Prod. wurde jedoch nicht rein erhalten; es enthielt nach der Analyse 35% Sn statt der berechneten 39,4% Sn. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 340—44. 1925. London.) ZANDER.

Emil Fromm und Leon Engler, *Die Trithioacetaldehyde und der Mechanismus ihrer Umlagerung*. MANN u. POPE (Journ. Chem. Soc. London 123. 1172. 1178; C. 1924. I. 182) wollen neuerdings die Existenz des von BAUMANN u. FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1457 [1891]) als verunreinigte α -Verb. nachgewiesenen γ -Trithioacetaldehyds nachgewiesen haben, was im Widerspruch zu der von denselben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1425) aufgestellten Theorie über die Stereoisomerie der Trithioaldehyde steht. Deshalb wurden die Unterss. über die Trithioacetaldehyde wieder aufgenommen. Dabei konnten zum erstenmal verschiedene Abkömmlinge von α - u. β -Trithioacetaldehyd, Jodide u. Sulfoxyde, hergestellt werden. Beide addieren nur 2 Atome J unter B. eines stabileren Dijodids aus der α - u. eines labileren aus der β -Verb. Verss., diese Verb. durch Hydrolyse mittels Ag-Acetats in die Sulfoxyde zu verwandeln, lieferten die Thioacetaldehyde zurück, u. zwar jeweils denjenigen, aus welchem das Jodid hergestellt war. Man kann auf diesem Wege die Ggw. beider Formen in Gemischen nachweisen u. wenigstens die α -Form aus solchen großenteils ganz rein isolieren. Oxydation mit berechneten Mengen Perhydrol liefert aus α -Trithioacetaldehyd ein Trisulfoxyd vom F. 184°, aus der β -Form ein solches vom F. 153° (starke Depression des Misch-F.). Der Beweis für die Verschiedenheit beider konnte hier nicht durch Rückverwandlung in die Ausgangsstoffe geführt werden, weil das einzige hierfür brauchbare Reduktionsmittel, starke HJ, umlagernd wirkt, daher aus beiden nur β -Trithioacetaldehyd liefert. Bei weiterer Oxydation der Trisulfoxyde geht die Isomerie verloren, es entsteht nur das schon bekannte Trisulfoxid (vgl. LOMNITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1667 [1894]). Aus dem sog. γ -Trithioacetaldehyd von MANN u. POPE wurden nun α -Dijodid u. α -Trisulfoxyd wie aus der α -Form erhalten. Auch zeigte sich entgegen den Angaben dieser Forscher, daß bei ganz vorsichtiger 2-maliger Fraktionierung ihres Prod. aus Aceton reiner α -Trithioacetaldehyd vom F. 101° erhalten wurde, mitunter daneben lange Nadeln, die, von den anderen Prodd. mechan. getrennt, F. 116—120° zeigen u. sich als β -Trithioaldehyd erweisen. Gemenge beider Formen, die ungefähr den F. der angebliehen γ -Form besitzen, lassen sich auf verschiedenen Wegen, u. a. bei Einw. von H_2S auf salzsaure Aldehydlsg. erhalten u. in der hier angegebenen Weise, nicht aber durch Krystallisation aus A. trennen.

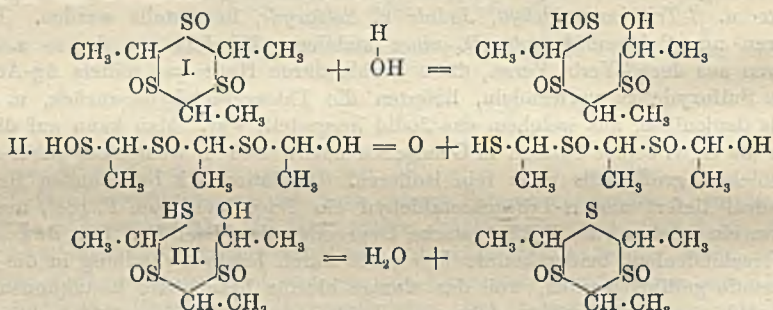
Umwandlung eines labilen Trithioaldehydes in einen stabilen setzt den Zusammensturz des ganzen Ringgebäudes u. seinen Wiederaufbau in anderer Konfiguration voraus. Solchen Zusammensturz u. Wiederaufbau muß man auch bei den von MANN u. POPE (l. c.) durchgeführten Rkk., Darst. von α, α' -Dichlordiäthylsulfid aus α -Trithioacetaldehyd durch Einw. von Schwefelchloriden u. Rückverwandlung jenes Sulfids in den α -Trithioacetaldehyd durch NaOH, Ag_2O , Ag_2S oder H_2S , annehmen. Diese Annahme wird bestätigt durch den Befund der Vff., daß die Rk. unter denselben Bedingungen mit β -Trithioacetaldehyd vor sich geht, so daß auf diesem Wege die stabile Form in die labile übergeführt werden kann. — Kocht

man, entsprechend den Angaben von HINSBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 341; C. 1912. I. 1695) beim Trimethyltrisulfoxyd eins der beiden *Sulfoxyde der Trithioaldehyde* (vgl. oben) mit KOH u. läßt die alkal. Lsg. im Vakuumexsiccator



etwas eintrocknen, so kristallisiert in beiden Fällen dasselbe *Disulfoxydisulfid* (Formel nebenst.). Starke Reduktionsmittel (HJ) verwandeln es in den β -Trithioaldehyd, starke Oxydationsmittel (KMnO_4 , H_2O_2) in dessen Trisulfon, schwache Red. oder Oxydationsmittel verändern ihn nicht, so daß die Rückverwandlung in ein

Trisulfoxyd nicht gelingt. Die Einw. der KOH bei der eben geschilderten Rk. läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären: Das Trisulfoxyd wird hydrolyt. gespalten (Gleichung I). Die dabei entstehende komplizierte Sulfensäure muß nach den vorliegenden Erfahrungen über die Gruppe R·SOH unter Abgabe von O, der einen Teil der Moll. vollständig oxydiert, zu einem Mercaptan reduziert werden (Gleichung II), das dann unter Abspaltung von W. in das Disulfoxydisulfid übergeht (Gleichung III). Wenigstens in einem Falle muß aber, da hierbei Umwandlung der einen Konfiguration in die andere stattfindet, auch hier noch ein Zusammenbruch u. Wiederaufbau des Ringes erfolgen, ebenso beim Übergang des α -Trisulfoxyds in das Trisulfon.



Versuche. α -Trithioacetaldehyddijodid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{J}_2$, aus 3 g vollkommen trockenem α -Trithioacetaldehyd (F. 101°), in möglichst wenig Ä. gel., nach Zusatz von 4,2 g oder mehr festem J. Rote Krystalle (aus Ä. oder Bzl.), F. unscharf 76–78°. Gibt bei Kochen mit W., KOH, A. oder Aceton β -Trithioacetaldehyd, bei Zerlegen der äth. Lsg. mit festem Ag-Acetat aber die α -Form. Die gleiche Verb. entsteht aus dem „ γ -Trithioacetaldehyd“ von MANN u. POPE. — β -Trithioacetaldehyddijodid, aus reinem β -Trithioacetaldehyd (F. 125–126°) in Eg. nach Zusatz von überschüssigem festem J u. Reiben der Gefäßwand, rotbraun, verliert schon bei Stehen an Luft, mehr noch im Vakuum, J. Gibt in Ä. mit Ag-Acetat β -Trithioacetaldehyd. — α -Trithioacetaldehydtrisulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_3$, Krystalle (aus verd. A.), F. 184°, l. in Chlf., A., W., unl. in Ä. Entsteht auch aus dem „ γ -Trithioacetaldehyd“ von MANN u. POPE. — β -Trithioacetaldehydtrisulfoxyd, Krystalle (aus verd. A.), F. 153°. — Trithioacetaldehyddisulfoxydisulfid, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_2$, Krystalle (aus sd. W.), Bräunung von 220° an, F. 255° (Zers.), wl. in Chlf. u. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1916–24. 1925. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Hemendra Kumar Sen und Chittaranjan Barat, *Reduktion des symmetrischen Dichloracetons durch Hefe*. Die Methode von MARKOWNIKOW (LIEBIGS ANN. 208. 253 [1881]) zur Darst. von *symm. Dichloraceton* wurde wie folgt modifiziert: *Dichlorhydrin*, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}(\text{OH})$, wurde mit gepulvertem K-Bichromat gemischt u. im Verlaufe von ca. 2½ Stdn. unter Eiskühlung u. zeitweiligem Umschütteln allmählich mit einem gekühlten Gemisch aus gleichen Vol.-Teilen konz. H_2SO_4 u. W. ver-

setzt. Gasentw. darf hierbei nicht stattfinden (oxydative Spaltung des Ketons). Zur Vollendung der in der Kälte langsam verlaufenden Oxydation wurde zum Schluß kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das Keton wurde ausgeäthert u. über die Bisulfitverb. gereinigt; F. 45°, Kp. 172°. — Die Red. des symm. Dichloracetons wurde wie beim a. Dichloraceton (vgl. SEN, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1. 1; C. 1925. I. 537) vorgenommen. Als Reduktionsprod. wurde Dichlorhydrin erhalten. — Urethan (*Aleudrin*), aus äquimol. Mengen symm. Dichloraceton u. Chlorformamid in äth. Lsg., weiße, krystallin. M. aus A., F. 80—81°; ist mit dem aus Dichlorhydrin dargestellten Urethan ident. — *Allophansäureester des Dichlorhydrins*, $C_3H_5O_3N_2Cl_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OCH(CH_2Cl)_2$, aus 1 Mol. Dichlorhydrin in 2 Moll. Chlorformamid, F. 182°, aus 60%ig. A.; daneben entstehen immer geringe Mengen des Urethans. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 77—81. 1925. Calcutta, Univ. Coll. of Science.)

ZANDER.

C. A. Yllner, *Einiges über Mesityloxyd, seine Darstellung und sein spezifisches Gewicht*. Zur bequemen Darst. von *Mesityloxyd* empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Je 40 ccm Aceton werden über je 25 ccm konz. H_2SO_4 geschichtet u. vorsichtig umgeschwenkt, bis die Fl. homogen. Die nunmehr h. Mischung wird, sobald sie tiefrotbraun geworden ist, u. ehe Schwärzung u. wesentliche B. von SO_2 eintritt, in je einen halben Liter Eiswasser gegossen. Die vereinigten Eiswassermischungen von 5 derartigen Verss. werden mit A. aufgenommen, diese Lsg. mit Sodalsg. gewaschen u. der A. abdest. Der Rückstand geht größtenteils bei 125—135°, ein kleiner Teil gegen 200° über. Hauptfraktion nach Zusatz einiger Tropfen alkoh. KOH rektifiziert; Kp. 128—131°. Ausbeute ca. 25% d. Th. — Als D. von dreimal rektifiziertem Mesityloxyd findet Vf. als Mittelwert von 5 Bestst. D.^{11.5}₄ 0,8634. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 227—29. 1925.)

ARNDT.

F. M. Jaeger, *Über die Pseudosymmetrie des racemischen Kalium-Chlorsulfoacetats*. Vf. bestimmte die Krystallform des rac. *K-Chlorsulfoacetats*, $(KO_2C \cdot CHCl \cdot SO_3K)_2 + 3H_2O$, das von BACKER während einer Unters. der Chlorsulfoessigsäure durch langsames Verdampfen einer KBr-haltigen Lsg. des K-Salzes in W. erhalten wurde. Die Krystallstruktur ist nur scheinbar rhomb., in Wirklichkeit monoklin. Infolge einer fast senkrechten Kreuzung der monoklinen Lamellen wird eine polysynthet. Zwillingsstruktur erzeugt, die eine pseudo-rhomb., an tetragonale Symmetrie grenzende Anordnung nachahmt. Während die pseudosymmetr. Natur der Krystalle außer Zweifel steht, vermutet Vf., daß das Salz kein eigentliches Racemat, sondern als eine 50%ig. pseudoracem. Verwachsung der d- u. l-Komponente aufzufassen ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 443 bis 445. 1925. Groningen, Univ.)

K. WOLF.

P. A. Levene und H. L. Haller, *Die Konfigurationsbeziehungen zwischen β -Oxysäuren und α -Oxysäuren und zwischen letzteren und sekundären Alkoholen*. β -Oxybuttersäure kann in der Reaktionsfolge $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_4H_9 \rightarrow CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot CHO \cdot COOH$ in *Milchsäure* verwandelt werden, ohne daß in irgend einem Stadium das a. C-Atom an der Rk. beteiligt ist. Andererseits kann die durch Ersatz des NH_2 in dem Oxyamin entstehende Halogenverb. als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Alkoholen dienen nach der Reaktionsfolge $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot Cl \rightarrow CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot CHO \cdot C_2H_5$, wobei $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot Cl$ in jedes beliebige der höheren Homologen vom Äthylmethylcarbinol der Methylreihe verwandelt werden kann. Die β -Oxyvaleriansäure könnte wiederum leicht zu α -Oxybuttersäure oder zu den homologen sek. Alkoholen der Äthylreihe führen. Ihre Umwandlung in Äthylmethylcarbinol ist sogar einfacher als die der β -Oxybuttersäure, wie das folgende Schema zeigt: $C_2H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_2H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow C_2H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot Cl \rightarrow C_2H_5 \cdot CHO \cdot CH_3$. Vorläufig wird über die Überführung

von *l*- β -Oxybuttersäure in *l*-1-Amino-2-oxypropan u. weiter in *l*-1,2-Dioxypropan berichtet. Da von diesem für die Fortführung der Arbeit größere Mengen erforderlich sind, wird seine Darst. auf einfacherem Wege noch versucht.

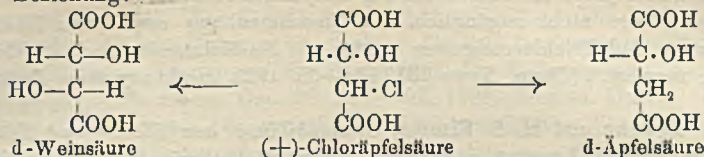
n. l-3-Oxybuttersäure. Darst. nach MAC KENZIE (Journ. Chem. Soc. London 81. 1402; C. 1902. II. 1409). $[\alpha]_D^{25} = -24,5^\circ$ (in W., $c = 5,06$). Methyl ester (vgl. E. FISCHER u. SCHEIBLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1221; C. 1909. I. 1541), $Kp_{-17} 70-72^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -20,9^\circ$. — *n. l*-3-Oxybutyrylhydrazid, $C_4H_{10}O_2N_2$, hergestellt nach dem Verf. von LEVENE u. SCHEIDEGGER (Journ. Biol. Chem. 60. 179; C. 1924. II. 1456), Krystalle (aus A.), F. 129–130°, $[\alpha]_D^{31} = -29,3^\circ$ (in absol. A., $c = 2,05$). — *s. n.*-d-2-Oxypropylharnstoff, $C_7H_{16}O_3N_2$, aus dem vorigen nach LEVENE u. SCHEIDEGGER (l. c.), Sirup, bei Stehen leicht krystallisierend, dann F. 49–51°, $[\alpha]_D^{25,5} = +18,5^\circ$ (in absol. A., $c = 2$). — *l*-2-Oxypropylamin, C_3H_7ON , $[\alpha]^{25,5} = -9,7^\circ$ (Chlorhydrat in n. NaOH-Lsg., $c = 2,36$). Chlorhydrat, C_3H_7ONCl , zu Krystallen erstarrter Sirup mit eiskaltem, HCl u. Ä. enthaltenden A. gewaschen, sehr hygroskop., $[\alpha]_D = -31,2^\circ$ (in W., $c = 1,6$) bzw. $-24,4^\circ$ (in W., $c = 2,45$; dieses Präparat wurde zur obigen Best. von $[\alpha]$ in alkal. Lsg. benutzt). — *l*-1,2-Dioxypropan, aus dem vorst. Chlorhydrat mittels $AgNO_2$ bei 15°. (Journ. Biol. Chem. 65. 49–53. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

F. Adickes, *Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Säureester*. Es wurde nachgewiesen, daß die von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 651 [1887]) angeblich erhaltene Anlagerungsverb. von Na-Alkoholat an Benzoesäureester nicht existiert, sondern nur ein Gemisch von gallertartigem *Na-Benzolat* u. *Na-Alkoholat* ist. Dagegen waren die Anlagerungsprodd. von K- u. Na-Alkoholat an verschiedene Oxalester gut zu isolieren, z. B. $C_2H_5OOC(OC_2H_5)_2ONa$. Mehr als 1 Mol. Alkoholat wird nicht von Oxalsäureestern angelagert.

Versuche. Wie bei den folgenden Verss. wurde nur A.-freies Alkalialkoholat verwendet, das aus in Xylol pulverisiertem Alkalimetall nach dessen Ersatz durch absol. Ä. u. Zusatz der berechneten Mengen absol. A. erhalten wurde. Auf Zusatz der Ester löste sich das Alkoholat unter starker Wärmeentw. Das Anlagerungsprod. wurde durch Abdunsten des Ä. im Vakuum in fester Form erhalten. Na-Äthylat u. Oxalsäurediäthylester gaben Verb. $C_8H_{16}O_5Na$, weißer Körper. Zers.-Temp. ca. 115°. Ll. in Ä., Bzl., PAe. Luftfeuchtigkeit zers. allmählich zu Na-Äthyl-oxalat, wobei Diäthyläther abgespalten wird. W. verseift aus der äth. Lsg. einen Teil des Oxalesters ganz, im Ä. bleibt der Rest als Oxalester. CO_2 fällt aus der äth. Lsg. Na-Äthylcarbonat. Ähnliche Eigenschaften zeigten die Anlagerungsprodd. von Na-Methylat an Oxalsäurediäthylester: Verb. $C_7H_{14}O_5Na$ u. von Na-Äthylat an Oxalsäuredimethylester: Verb. $C_6H_{12}O_5Na$. Durch Luftfeuchtigkeit wurden aus beiden 50%ig. Gemische von Na-Methyl- u. -Äthyl-oxalat erhalten, während 50%ig. Gemische von Methyläthyläther mit Diäthyl- bzw. Dimethyläther entwichen. Beim Einleiten von CO_2 in die äth. Lsgg. wurden aus beiden Verb. gleichzeitige Gemische von Na-Äthyl- u. -Methylcarbonat ausgefällt, während der Ä. Oxalsäure-äthylmethyl ester, mit Diäthyl- bzw. Dimethylester, zu gleichen Teilen gemischt, enthielt. — *K-Äthylat* u. Oxalsäurediäthylester reagieren sehr heftig zu Verb. $C_8H_{16}O_5K$. Die Verb. ist viel empfindlicher als die analoge Na-Verb. Mit Luftfeuchtigkeit geht die Zers. weiter als bis zum K-Äthyl-oxalat. Bei Zers. mit W. wird ein Teil der Oxalsäure zerstört. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1992–99. 1925. Tübingen, Chem. Inst. d. Univ.) HARMS.

Adolf Sonn und Walter Rosinsky, *Die Konfiguration der Äpfelsäure*. Mit Hilfe von Brucin ließ sich Chloräpfelsäure, die durch Anlagerung von HOCl an Fumarsäure dargestellt worden war, in die akt. Formen spalten. Beim Ersatz des Cl in der rechtsdrehenden Chloräpfelsäure durch die OH-Gruppe wurde *d*-Weinsäure, durch Red. der chlorhaltigen Säure in der Kälte (vgl. LOSSEN, LIEBIGS Ann. 348.

273; C. 1906. II. 1179) die *rechtsdrehende Äpfelsäure* erhalten. Es ergibt sich also folgende Beziehung:

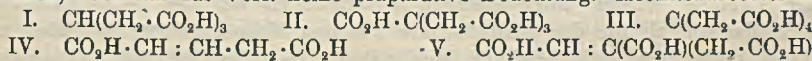


Durch analoge Verss. mit der *linksdrehenden Chloräpfelsäure* wurde das Ergebnis bestätigt.

Versuche. Spaltung der Chloräpfelsäure. Zu einer auf 65° erwärmten Lsg. von 13 g Chloräpfelsäure in 100 cem W. gibt man die auf 60° vorgewärmte Lsg. von 18 g Brucin in einer Mischung von 150 cem A. u. 500 cem W. Das abgesetzene *Brucinsalz* (Prismen) enthält 3 Moll. Krystallwasser; F. des wasserfreien Salzes 191—192°; ll. in h. W., A. u. Chlf., wl. in Bzl., Ä. u. PAe.; gegen k. W. recht beständig; α (ca. 6,5%ig. Lsg. in Pyridin; 5 cm-Rohr) = $-0,72^\circ$ ($\pm 0,01^\circ$). — *(+)-Chloräpfelsäure*. Man behandelt das Brucinsalz mit der äquivalenten Menge verd. NaOH, filtriert, säuert mit Essigsäure schwach an u. versetzt mit einem Überschuß von BaCl₂. Aus dem Ba-Salz macht man die Säure durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Ä. frei. Aus A. + Ä., F. 153°. $[\alpha]_D^{20}$ in W. = $+14^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$ in Aceton = $+16,2^\circ$. — *d-Weinsäure*. Durch Kochen der *(+)-Chloräpfelsäure* oder ihres sauren K-Salzes mit W. — 0,213 g Ca-Tartrat in 2,01 g 2-n. HCl zeigten im 5 cm-Rohr $\alpha = +0,315^\circ$ ($\pm 0,01^\circ$). — *d-Äpfelsäure*. F. bei etwa 100°. $[\alpha]_D^{18}$ in Aceton = $+5,97^\circ$ ($\pm 0,2^\circ$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1688—90. 1925. Königsberg, Univ.)

SONN.

R. F. Hunter, Über die Synthese der Methanpolyessigsäuren. I. Über die Bedingungen, welche die Synthesen nach der Cyanessigestermethode beherrschen, die Darstellung der Methantriessigsäure und einige anormale Kondensationen des Malon- und Cyanessigesters mit Halogenderivaten des Methans. Vf. erörtert — besonders an Hand der Unterss. von THORPE u. INGOLD — die Möglichkeiten u. bisherigen Verss. zur Darst. von *Methanpolyessigsäuren*, z. B. der *Methantriessigsäure* (I.), *Methantriessigcarbonsäure* (II.) u. *Methantetraessigsäure* (III.). Diese Säuren enthalten 1 Mol. CH₂·CO₂H mehr als die Glutaconsäure (IV.), Aconitsäure (V.) u. die Säure VI. Es sollte daher möglich sein, den zur Addition sehr fähigen Cyanessigester an letztere anzulagern. Derartige Additionen scheitern jedoch daran, daß die ungesätt. Säuren vom Glutacontypus sehr leicht in stabilere Isomere, wahrscheinlich cyclo-Propanderivv., übergehen (z. B. IV. in VII.), indem sie mit diesen einen Gleichgewichtszustand bilden, u. selbst nicht zu Additionen zu neigen scheinen. Immerhin wurden aus Glutaconsäureester u. Na-Cyanessigester kleine Mengen I. erhalten, doch hat das Verf. keine präparative Bedeutung. Aconitsäureester liefert



mit Na-Cyanessigester keine Spur II., sondern n-Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure u. cyclo-Pentanon-3,4-dicarbonsäure, d. h. es tritt scheinbar — wie mit Na-Malonester (v. AUWERS) — nur α,γ -Addition an die stabile Form des Aconitsäureesters ein. — Auch die Kondensation von Tricarballylsäureester mit Cyanessigester führt nicht zu II., sondern nur zu Aconitsäureester. — Erfolgreich war bisher nur die Kondensation von β -Oxyglutarsäureester mit Na-Cyanessigester u. nachfolgende Hydrolyse zu I. mit 60% Ausbeute. Dagegen liefert Citronensäureester analog nicht II., sondern n-Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure u. cyclo-Pentanon-3,4-dicarbonsäure. — Mit CHCl₃ u. CCl₄ reagiert Na-Cyanessigester in derselben Weise wie Na-Malon-

ester. Wie dieser mit beiden Reagenzien den α,γ -Dicarboxäthylglutaconsäureester liefert, so liefert jener mit beiden den α,γ -Dicyanoglutaconsäureester. I. u. III. sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Im Zusammenhang mit diesen Rkk. ist bemerkenswert, daß Trichloressigester weder mit Na-Malonester noch mit Na-Cyanessigester reagiert. (Chem. News 131. 131—35. 1925. Highbury New Park, Chem. Lab.)

LINDENBAUM.

P. A. Levene und H. S. Simms, *Lactonbildung aus Mono- und Dicarboxylzuckersäuren*. (Vgl. LEVENE u. MEYER, Journ. Biol. Chem. 60. 167; C. 1924. II. 1459.) Um eine Grundlage für die Zuweisung von Strukturformeln an isomere Lactone zu gewinnen, die in gleicher Richtung drehen, schien eine quantitative Unters. der Geschwindigkeiten bei B. u. Aufspaltung derartiger Isomeren geraten. Dazu kommt, daß die Strukturmodelle isomerer n. Zuckersäuren darauf hinweisen, daß alle diese Säuren Lactone des gleichen Typus mit annähernd gleicher Geschwindigkeit bilden sollten, wozu die Beobachtung im Gegensatz steht, daß einige dieser Säuren leichter in Lactonform isoliert werden können als andere. Die Unters. wurden ausgeführt an den Monocarbonsäuren *Gulonsäure*, *Galaktonsäure*, *Glucoseptonsäure*, *Mannonsäure*, *4-Methylglucoseptonsäure*, *2,3,4,6-* u. *2,3,5,6-Tetramethylmannonsäure* u. an den Dicarbonsäuren *Zuckersäure*, *Mannozuckersäure*, *Schleimsäure*, *Alloschleimsäure*. Es wurde in der Tat gefunden, daß die von Hexosen u. Heptosen abzuleitenden Monocarbonsäuren untereinander in der Geschwindigkeit der Lactonbildung prakt. übereinstimmen, u. daß gleiches von den Dicarbonsäuren gilt. Die Monocarbonsäuren bilden gleichzeitig 2 Lactone; eins mit 6-gliedrigem Ring, das in wenig Stdn. ein Gleichgewicht von 20—30% erreicht, u. eins mit 5-gliedrigem Ring, das ein Gleichgewicht von 75—80% nach mehreren 100 Stdn. erreicht. Die Anfangsgeschwindigkeit der ersten Rk. ist 8-mal so groß als die der zweiten. Gewisse methylierte Säuren, bei denen nur der eine Lactontypus entstehen konnte, zeigten stets die diesem Typus entsprechende Anfangsgeschwindigkeit u. das entsprechende Gleichgewicht. Diese Ergebnisse wurden polarimet. gewonnen, u. es ergab sich dabei, daß die Drehung des Lactons stets mehr nach rechts geht als die der Säure, wenn ein Dextro-C-Atom, u. mehr nach links, wenn ein Laevo-C-Atom von der Bindung beansprucht wird.

Bei den titrimetr. ermittelten Geschwindigkeiten der Lactonbildung der Dicarbonsäuren zeigte sich Unabhängigkeit von der Löslichkeit der Lactone u. der Leichtigkeit, mit der sie isoliert werden können. Innerhalb der untersuchten Zeit (200 Stdn.) verliefen die Rkk. im wesentlichen monomolekular, ohne die scharfen Knicke, die in den Kurven der Monocarbonsäuren gefunden wurden, doch verliefen die Rkk. in der Beobachtungszeit nicht vollständig. Es konnte nicht festgestellt werden, welche von den 4—5 möglichen Lactonen sich bildeten, bei der Schleimsäure gehörten wenigstens 22% nicht der dominierenden Form an. — Die B. der Lactone erfolgt unter gleichen Bedingungen bei den Dicarbonsäuren etwas langsamer als die der 5-Ringlactone aus den Monocarbonsäuren, aber anscheinend demselben Gleichgewicht sich nähernd. — Die Dissoziationskonstante von *Gulonsäure* wurde zu $10^{-3,68}$ bestimmt. (Journ. Biol. Chem. 65. 31—47. 1925. ROCKEFELLER-Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

Felix Ehrlich und Kurt Rehorst, *Zur Kenntnis der d-Glykuronsäure*. KrySTALLISIERTE *d-Glykuronsäure*, frei von Lacton, erhält man, wenn man die bisher übliche Druckspaltung der gepaarten Glykuronsäureverb. vermeidet u. nur bei Wasserbadwärme mit verd. H_2SO_4 spaltet. Über das Ba-Salz erhält man (aus *Mentholglykuronsäure* mit 50—70% Ausbeute) weiße Nadeln aus A. oder Essigester vom F. 154° (unter Zers.), die die reine Säure sind. Deutlich sauer ($p_{H_1} = 2,5$ bis 2,8); reduziert Fehlingsche Lsg. erst beim Kochen, zeigt positive Mutarotation. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{24} = +11,73^\circ$. Enddrehung nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. $[\alpha]_D^{24} = +36,26^\circ$.

Die durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä. erhaltene Säure zeigte sofort richtige Enddrehung. Die wss. Lsg. zersetzte sich beim Kochen unter B. des Lactons. *Cinchoninsalz*: Nadeln aus W., F. 199—200° $[\alpha]_D^{24} = 135^\circ$. — Die leichte Krystallisierbarkeit der d-Glykuronsäure ist wichtig für ihre Isolierung aus Naturstoffen. Mit obiger Methode konnte sie als Bestandteil des *Rübensaponins* sichergestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1989—92. 1925. Breslau, Univ.) HARMS.

James C. Andrews, *Die optische Aktivität von Cystin*. Für das Drehungsvermögen des Cystins liegen sehr abweichende Angaben vor. Dies erklärt sich u. a. daraus, daß nur Lsgg. der Salze mit Alkalien oder Säuren benutzt werden können. Für genauere Unterss. sind nur die Säuresalze genügend beständig, aber auch diese dissoziieren leicht, so daß großer Überschuß an Säure erforderlich wird, wodurch wieder Rkk., die die Struktur des a. Mol. beeinflussen können, ermöglicht werden. Durch Studium dieser Einflüsse sollten möglichst Bedingungen festgestellt werden, unter denen bei verschiedenen Proben von Cystin der Racemisationsgrad oder, wenn dieser konstant ist, der Gehalt erkannt werden kann. Verss. wurden ausgeführt unter Verwendung von HCl, H₃PO₄, Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Sulfosalicylsäure u. mit Zusätzen von Salzen dieser Säuren. Aus den Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Bei niedrigen Cystinkonz. (< 0,2 g in 100 ccm) scheint der Wert von $[\alpha]_D$ hauptsächlich vom p_H abzuhängen, niedrige Werte beider einander zu entsprechen. Bei höheren Cystinkonz. ist dagegen die Wrkg. der verschiedenen Ionen fast völlig spezif. Natur. Für jede Säure führt Verd. mit gleichbleibender Konz. dieser Säure zu prakt. konstanten $[\alpha]_D$ -Werten, was wenigstens teilweise durch die konstante [H⁺] bedingt ist (Ersatz der Säure durch ihr Na-Salz führt bei äquimolekularen Konz. zu deutlichen Veränderungen in der Gestalt der Verdünnungskurven). — Die Kurven, die sich bei Verd. mit W. ergaben, zeigen die für Dissoziationsrkk. charakterist. Form u. entsprechen wahrscheinlich in der Hauptsache der Dissoziation von Cystinsalz in die Ionen. Wie weit dabei B. u. Dissoziation von Oxoniumsalzen beteiligt ist, läßt sich aus den bisherigen Befunden nicht erkennen. Beim *Pikrat* scheinen unter den Versuchsbedingungen Erscheinungen der elektrolyt. Dissoziation ganz zu fehlen. — Es kommen zweifellos auch Einflüsse des inneren Druckes auf die Drehung im Sinne von PATTERSON (vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 1134; C. 1902. II. 693) in Betracht. — Die konstantesten, leicht reproduzierbaren Bedingungen für die Best. von $[\alpha]_D$ des Cystins ergeben sich bei Verwendung von HCl von konstanter Konz. (am besten 1-molar) bei 1 g Cystin in 100 ccm Lsg. Dabei wurde $[\alpha]_D^{20} = -215,5^\circ$ gefunden mit einem mittleren Temperaturkoeffizienten von $-1,7^\circ$ für 1° zwischen 20 u. 29°. (Journ. Biol. Chem. 65. 147—59. 1925.) SPIEGEL.

James C. Andrews, *Die Oxydation von Cystin*. (Vgl. vorst. Ref.). Vf. gelangt zu dem Schlusse, daß die von MATHEWS u. WALKER (Journ. Biol. Chem. 6. 289 [1909]) angegebene Oxydation des Cystins in alkal. Lsg. durch atmosphär. O₂ keine direkte ist, sondern eine solche des durch die Wrkg. des Alkalis gebildeten Sulfidions. Das Drehungsvermögen alkal. Cystinlsgg. ändert sich bei Durchleiten von O₂ nicht mehr als bei Durchleiten von N₂. (Journ. Biol. Chem. 65. 161—64. 1925. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

Olof Svanberg, *Die Acetonverbindungen der Monosaccharide*. II. (I. vgl. Svensk Kem. Tidskr. 34. 147; C. 1922. III. 1253.) Übersicht über neuere Arbeiten vom Vf., FREUDENBERG u. Mitarbeiter, IRVINE u. PATTERSON, OHLE, PACSU. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 197—206. 1925.) ARNDT.

H. Pringsheim, *Beiträge zur Chemie der Stärke*. XIV. **J. Leibowitz** und **S. H. Silmann**, *Über Salpetersäureester der Polyamylosen*. (XIII. vgl. PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1262; C. 1925. II. 1363.) Die Nitrierung wurde nach dem Verf. von WILL u. LENZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31.

68; C. 98. I. 441) an sämtlichen Polyamylosen außer α -Hexaamylose vorgenommen. Sie lieferte stets Gemenge verschieden hoch acylierter Prodd., die durch fraktionierte Krystallisation aus A. oder Eg. (dabei leicht Zers. unter Entw. nitroser Dämpfe) getrennt wurden. Als einheitliche, wohl krystallisierte Körper wurden gewonnen α -Tetraamyloseoktanitrat, $[C_6H_8O_3(NO_2)_2]_4$, α -Diamylosehexanitrat, $[C_6H_7O_2(NO_2)_3]_2$, β -Triamylosehexanitrat, $[C_6H_8O_3(NO_2)_3]_3$, u. β -Triamylosenonanitrat, $[C_6H_7O_2(NO_2)_3]_3$. Erwiesen wurde ferner die B. von *Diamylosetetranitrat*, $[C_6H_8O_3(NO_2)_2]_2$, deren Reindarst. bisher nicht gelang. — Die Deriv. der β -Triamylose werden sowohl aus dieser, wie aus der β -Hexaamylose erhalten, das Mengenverhältnis ist bei jener zugunsten des höher acylierten Prod. verschoben. Ihre Zus. ist durch kryoskop. Mol.-Gew.-Best. erwiesen. Ein direktes Deriv. der Hexaamylose wurde nicht gewonnen. Das *Triamylosenonaacetat* (Druckfehler im Original) aus β -Hexaamylose, F. nach mehrfacher Krystallisation aus sd. Toluol 148° , 6° höher als früher gefunden, gab bei Verseifung β -Triamylose, $[\alpha]_D$ nach wiederholter Krystallisation aus sd. W. = $+151,5^\circ$ gegen $+157,1^\circ$ der β -Hexaamylose. — Die Prodd. aus α -Diamylose charakterisierten sich stets als Gemenge von Di- u. Trinitrat (auf $C_6H_{10}O_6$ bezogen), das in reinem Zustande isolierte vollacylierte Prod. zeigte sich ident. mit demjenigen aus α -Tetraamylose, während aus dieser direkt hauptsächlich das ungespaltene Oktanitrat entsteht. Der leichte Zerfall der Polyamylosen bei fast theoret. Ausbeute beweist nach Ansicht der Vf. das Vorliegen der Polymeren, in denen die Grundkörper nur durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden. — Sämtliche dargestellten Nitrate sind sehr unbeständig.

Versuche. *Diamylosehexaacetat*, $[C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_2$ (vgl. PRINGSHEIM u. LANGHANS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2533; C. 1912. II. 1433), F. 152° , $[\alpha]_D = +106,5^\circ$ (in Chlf.). — α -Tetraamyloseoktanitrat, Nadelchen (aus Eg.), F. 204° (Zers.), $[\alpha]_D = 96,4^\circ$ (in Nitrobenzol), nicht merklich l. in A., Ä., PAe., Chlf., Bzl., Toluol, l. in Essigester, Amylacetat, Pyridin, Nitrobenzol. — α -Diamylosehexanitrat, Tafelchen (aus Eg., worin es schwerer l. als das vorige), F. $206-207^\circ$ (Verpuffung), $[\alpha]_D = +79,7^\circ$ (in Essigester), $78,1^\circ$ (in Nitrobenzol). — β -Triamylosehexanitrat, zusammengewachsene mkr. Würfelchen, F. 203° , $[\alpha]_D = +122,4^\circ$ (in Nitrobenzol), l. in A. — β -Triamylosenonahydrat, Schuppen (aus Eg.), F. 198° , $[\alpha]_D = 90,5^\circ$ (in Nitrobenzol), unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1889-93. 1925. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

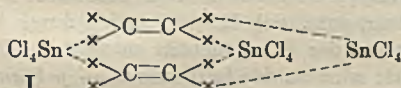
P. Petit, *Über die Lösung von Stärke*. Vf. erreichte das Löslichwerden der Stärke durch sehr schwache Mineralsalzzugaben u. durch Regelung der Acidität. Auf 150 g Stärke, in W. suspendiert, verwandte Vf. 10 ccm einer Lsg., welche 7 mg NaCl, 5 mg KH_2PO_4 , 2 mg Milchsäure enthielt. Man erhält so eine Fl., die keinen Bodensatz mehr bildet. In Ggw. von Ä. oder Toluol bleibt die Lsg. steril. Die Lsg. ist durch Papier filtrierbar, wird durch J_2 gebläut, reduziert die Fehlingsche Lsg. nicht; ihr spezif. Drehungsvermögen beträgt 195° , was dem l. Amyloid entspricht. Die $[H]$ der Lsg. betrug ca. 10^{-5} . (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 259-60. 1925.) HAASE.

L. Schmid und B. Becker, *Alkaliverbindungen von Kohlenhydraten*. Es wurde festgestellt, daß fl. NH_3 nicht nur einfache Zucker, sondern auch Inulin, Lichenin u. Stärke löst. In fl. NH_3 von geringem Feuchtigkeitsgehalt ist selbst Seide l. 1 Atom Alkalimetall u. 1 Mol Kohlenhydrat reagierten in wenigen Minuten unter Abscheidung weißer Alkoholate. Di- u. höhere Alkoholate konnten nicht erhalten werden. Ca reagierte nicht. — Vorbedingung ist allerschärfste Trocknung des NH_3 . Wegen der Verss. u. Apparatur s. Original. Erhalten wurden aus Stärke, Inulin u. Lichenin: Verb. $C_6H_9O_6Me$, aus Mannit: Verb. $C_6H_{13}O_6Me$, aus α -Methylglucosid: Verb. $C_7H_{13}O_6Me$ (Me = K u. Na). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1966-68. 1925. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.) HARMS.

V. S. F. Berckmans und A. F. Holleman, *Über die Tetrachlornitrobenzole, Tetrachlordinitrobenzole und Pentachlornitrobenzol, sowie über ihre Reaktion mit Natriummethylat.* (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 358—71. — C. 1925. II. 2052.)

LINDENBAUM.

Walter Hieber, *Zum Problem des Ringschlusses bei Anlagerungsverbindungen.*
 II. Walter Hieber und Renatus Becker, *Die Konstitution der Verbindungen des Zinntetrachlorids mit Polycarbonsäureestern.* Die Anschauung der bimolekularen Konst. der früher beschriebenen (I. vgl. LIEBIGS Ann. 439. 97; C. 1924. II. 1791) Verbb. findet eine weitere Stütze in dem Verh. des SnCl_4 gegenüber den Estern von Polycarbonsäuren. Die stufenweise Addition des SnCl_4 an die Ester der Tetracarbonsäuren, wobei neben den beiden extremen Gliedern die Zwischenverbb. $3\text{SnCl}_4 : 2$ Ester sich bilden, stehen mit der charakterist. Funktion des Sn, als Bindeglied zwischen den einzelnen Carbonylgruppen aufzutreten, in bestem Einklang. Je nachdem die Verkettung der beiden Estermoleküle durch 1, 2, 3 oder 4 Moll. SnCl_4 erfolgt, sind 4 Anlagerungsverbb. vorauszusehen, wobei die mit 3 Moll. durch Formel I dargestellt wird, wenn x eine Carboxäthylgruppe bedeutet. — Von den möglichen Additionsverbb. ließen sich auch hier die mit dem Verhältnis $1\text{SnCl}_4 : 2$ Ester nicht darstellen. — Die Verbb. sind in allen indifferenten Lösungsm. unl. u. unterscheiden sich nicht wesentlich von den früher beschriebenen Zinnchloridestern, besonders bzgl. ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit.

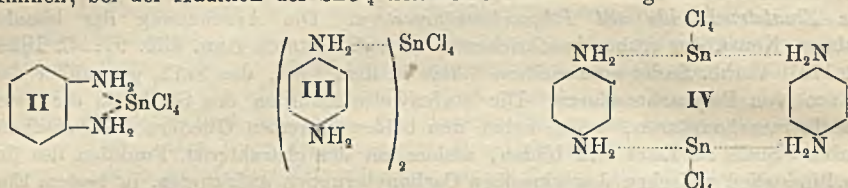


Versuche. I. Verbb. des Äthyltetracarbonsäuretetraäthylesters mit SnCl_4 . Verb. $2\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 2SnCl_4 , aus der CCl_4 -Lsg. der äquimolekularen

Mengen der Komponenten, oder, wenn der Ester im Überschub angewandt wird; Nadeln, F. $94-95^\circ$, sintert vorher (Zers.?). — Verb. $3\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 3SnCl_4 , aus $1\frac{1}{2}$ oder 2 Mol. SnCl_4 u. 1 Mol. Ester; Nadeln, F. $94-95^\circ$. — Verb. $4\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 4SnCl_4 , aus Ester u. SnCl_4 (mehr als 3 Moll. auf 1 Mol. Ester), wobei aber die Zus. zwischen $3\text{SnCl}_4 : 2$ Ester u. $4\text{SnCl}_4 : 2$ Ester liegt; B. rein aus dem Schmelzfluß (ca. 100°) der reinen Komponenten bei Ggw. eines bedeutenden Überschusses an SnCl_4 , F. wie vorst. Verb. — II. Verbb. des Äthantetracarbonsäuretetraäthylesters mit SnCl_4 . Verb. $2\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2(\text{CH}_2)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 2SnCl_4 , B. nur bei Ggw. eines bedeutenden Überschusses an Ester in CCl_4 ; F. 124° (Zers.). — Verb. $3\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2(\text{CH}_2)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, 3SnCl_4 , B. aus 1 Mol. Ester + 1 Mol. SnCl_4 unter Vermeidung eines Überschusses an SnCl_4 ; F. 124° (Zers.). — Verb. $4\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2(\text{CH}_2)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$, SnCl_4 , aus 2 Moll. SnCl_4 + 1 Mol. Ester. — III. Verbb. des Tricarballysäuretriäthylesters mit SnCl_4 . Verb. $2\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 2SnCl_4 , aus 3 Moll. SnCl_4 + 2 Moll. Ester in CCl_4 ; F. 118° , sintert vorher; entsteht auch bei Ggw. überschüssigen Esters. — Verb. $3\text{SnCl}_4 \cdot 2$ Ester, $2\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 3SnCl_4 , aus dem Schmelzfluß der Komponenten mit SnCl_4 im Überschub.

Verbb. der Zinnhalogenide mit isomeren Diaminen (von Walter Hieber u. Robert Wagner). Vor den Carbonylverbb. der Zinnhalogenide zeichnen sich die Anlagerungsprodd. der Amine durch Stabilität, Temp.- u. Luftbeständigkeit aus, desgl. die Additionsprodd. mit Diaminen (Phenylendiaminen u. Benzidinen). Beim o-Phenylendiamin werden in primärer Rk. die beiden N-Nebenvalenzen sofort an ein Sn-Atom abgesättigt, unter B. eines 5-gliedrigen Nebenvalenzringsystems II. Beim m- u. p-Phenylendiamin entstehen primär Verbb. mit dem Verhältnis 1 : 2 (III), die noch koordinativ unges. N-Atome enthalten u. durch Anlagerung von weiterem Zinnhalogenid die normal zusammengesetzten Verbb. IV bilden. — Da den Dicarbonsäureesternverbb. des SnCl_4 eine bimolekulare cycl. Konst. zukommt,

ist die Ringbildung also abhängig von der Natur der zur Nebenvalenzbetätigung befähigten Gruppen. — Verb., die eine NH_2 - u. Carbonylgruppe enthalten, Aminosäureester, geben nur eine SnCl_4 -Verb., so daß, da das Sn ganz allgemein die Koordinationszahl 6 besitzt, nur eine, anscheinend die NH_2 -Gruppe, eine Nebenvalenz betätigt. Die Verb. gleichen in ihrer Beständigkeit den Additionsprodd. mit Aminen; bei der Addition des SnCl_4 tritt keine Farbvertiefung ein.



Versuche. *Dianilinzinntetrachlorid*, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SnCl}_4$ (vgl. WERNER u. PFEIFFER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 17. 108; C. 98. II. 281), aus Anilin + SnCl_4 in CCl_4 ; Zäpfchen, aus Nitroblz.; unl.; wird durch h. W. zers.; zers. sich von 200° ab. — *Dianilinzinntetrabromid*, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SnBr}_4$, Nadeln, aus Nitroblz., zers. sich oberhalb 150° . — *o-Phenylendiaminzinntetrachlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnCl}_4$ (II), Tafeln, aus Nitroblz., u. Mk., F. 230° (Zers.). — *o-Phenylendiaminzinntetrabromid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnBr}_4$, u. Mk. Nadeln, aus Nitroblz., zers. sich langsam bei 180° . — *Di-m-phenylendiaminzinntetrachlorid*, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnCl}_4$, aus 2 Moll. Diamin u. 1 Mol. SnCl_4 in CCl_4 ; weißes bis gelbliches Pulver, zers. sich bei 180° ; wird durch k. W. hydrolysiert. — Bei äquimolekularen Mengen der Komponenten entsteht ein Prod., das sich der Zus. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnCl}_4$ nähert; wird an der Luft braun. — *p-Phenylendiamin* gibt mit nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Mol. SnCl_4 Verb., die sich der Zus. $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnCl}_4$ (III), nähern; zers. sich bei ca. 200° , mit etwas mehr als 1 Mol. SnCl_4 Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnCl}_4$ (IV). — *p-Phenylendiamin* u. SnBr_4 geben dunklere Verb. als mit SnCl_4 , die sich bei ca. 180° zers.: $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnBr}_4$, hellbraun, u. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{SnBr}_4$, violett. — *Benzidinzinntetrachlorid*, $\text{Cl}_4\text{Sn}(\dots\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\dots)_2, \text{SnCl}_4$, violettlich-weiß, wird bei 200° dunkel, kann bei 100° getrocknet werden. — *Dibenzidinzinntetrachlorid*, $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\dots)_2, \text{SnCl}_4$, grauweiß, aus 2 Moll. Benzidin + 1 Mol. SnCl_4 , wird bei 220° langsam zers. — *Di-o-aminobenzoesäureäthylesterzinntetrachlorid*, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{SnCl}_4$, aus 2 Moll. Ester u. 1 Mol. SnCl_4 in Chlf., u. Mk. Nadeln, aus Nitroblz., F. 180° (Zers.). — *Di-o-aminobenzoesäureäthylesterzinntetrabromid*, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{SnBr}_4$, Nadeln, aus Nitroblz., F. 150° (Zers.). — *Di-p-aminobenzoesäureäthylesterzinntetrachlorid*, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{SnCl}_4$, Tafeln, aus Nitroblz., beginnt sich bei 190° zu zers. (LIEBIGS Ann. 444. 249—65. 1925. Würzburg, Univ.)

BUSCH.

Gilbert T. Morgan und William Henry Porritt, Arylselenoglykolsäuren. Arylselenoglykolsäuren lassen sich darstellen durch Einw. von elementarem Se auf aromat. Grignardverb., Zers. der additiven Verb. mit Eis u. HCl , Extraktion der entstandenen Arylselenomercaptane aus der äth. Lsg. als Alkalisalze durch wss. Alkali u. Umsetzung dieser Salze mit $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{Na}$: $\text{Ar}\cdot\text{MgBr} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{Se}\cdot\text{MgBr} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{SeH}$; $\text{Ar}\cdot\text{SeNa} + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{Na} = \text{Ar}\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$. Während der Extraktion mit wss. Alkali oxydieren sich 15—20% des Selenomercaptans an der Luft zu Verb. vom Typus $\text{Ar}\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{Ar}$. Die Arylselenoglykolsäuren (Ausbeute 20—25%) lassen sich aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit setzen u. sind feste Körper, ll. in organ. Lösungsm., krystallisierbar aus W. Wie ihre S-Analogen schm. sie ohne Zers. u. werden von sd. Mineralsäuren nicht angegriffen. Im Gegensatz zu den S-Säuren zeigen sie keine Neigung zu Ringschlüssen bei der Einw. von Chlorsulfonsäure. Das Se ist zum Übergang zu höherer Wertigkeit geneigt; durch Einw. von Cl_2 u. Br_2 auf die Lsgg. der Säuren in Chlf. erhält man krystalli-

sierte Halogenadditionsverbb., mit Br_2 entstehen Di- u. Tetrabromide, die leicht hydrolysiert werden unter B. von rotbraunen Ölen. Angesäuerte KMnO_4 -Lsg. wird von den Arylselenoglykolsäuren entfärbt, wahrscheinlich unter B. von Selenonen. In Eg. geben die Säuren mit 25%ig. H_2O_2 Verbb. vom Typus $\text{Ar}\cdot\text{SeO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ in einer Ausbeute von 95%. Überschuß von H_2O_2 bewirkt keine weitere Oxydation, obgleich KMnO_4 entfärbt wird. Die Se-Säuren sind sehr beständig gegen HNO_3 ; bei Bestst. nach CARIUS muß man mehrere Stunden auf 250° erhitzen. Se- u. SeO -Säuren bilden l. Alkalisalze, die in der Alkalischmelze bis zu 250° beständig sind. Die Ag-Salze beider Reihen von Säuren sind nur wenig lichtempfindlich.

Versuchsteil. *Phenylselenoglykolsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, farbloses Öl, Kp_{760} 160° , das bei mehrtägigem Stehen kristallin wird, F. 40° , l. in konz. H_2SO_4 mit tief purpurroter Farbe. Das Na- u. das K-Salz kristallisiert in farblosen Tafeln, das glänzend grüne Cu-Salz ist unl. in W. — *p-Bromphenylselenoglykolsäure*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, farblose Nadeln, F. 127° , l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe. — *p-Tolylselenoglykolsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Prismen, F. 98° , l. in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe. — *α -Naphthylselenoglykolsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Öl, das nach 3-wöchigem Stehen im Exsiccator kristallisiert, F. 54° , l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. — *p-Bromphenylselenoxyglykolsäure*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{SeO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, farblose Nadeln, F. 187° , weniger l. in Ä. als die entsprechende Selenosäure, swl. in k. W., leichter in h. W. — *p-Tolylselenoxyglykolsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, farblose Krystalle, F. 165° . Sie macht ebenso wie die vorstehend beschriebene Selenoxysäure aus wss. KJ-Lsgg. Jod frei. — *p-Tolylselenoglykolsäuredibromid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeBr}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, goldgelbe Nadeln, die sich bei 90 – 100° zers. unter Entw. von Br_2 ; reagiert mit wss. KJ unter Freimachung von Jod u. B. von Seleno- u. Selenoxysäure; an feuchter Luft unbeständig. — *p-Tolylselenoglykolsäuretetrabromid*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeBr}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, scharlachrote Nadeln, die sich beim Erhitzen zers. — *p-Bromphenylselenoglykolsäuredibromid*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{SeBr}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, goldgelbe Krystalle, zers. sich bei 120 – 130° unter Entw. von Br_2 . — *p-Bromphenylselenoglykolsäuretetrabromid*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{SeBr}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, scharlachrote Nadeln, zers. sich beim Erhitzen unter Entw. von Br_2 . (Journ. Chem. Soc. London 127. 1755–59. 1925. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

HERTER.

Gilbert T. Morgan und Harry Dugald Keith Drew, *Aromatische Derivate des Germaniums*. Bei der Einw. von 36 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf GeBr_4 entstehen *Germaniumtetraphenyl* oder *Tetraphenylgerman* ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ (I), *Triphenylgermaniumbromid* ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ (II) u. die weniger phenylierten Verbb. ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeBr}_3$, bei der Einw. von 5 Moll. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ nur die 3 Br-haltigen Verbb. Während I u. II isoliert werden konnten, waren die beiden letztgenannten Verbb. nur durch ihre Hydrolysenprodd. zu identifizieren. *Hexaphenylgerman* ($\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ge}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (III) entstand nicht, konnte aber leicht durch Einw. von Na auf II dargestellt werden. Die Hydrolyse von II lieferte *Triphenylgermaniumoxyd* ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}\cdot\text{O}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IV), die von ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ zwei Derivv. des hypothet. ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{OH})_2$, nämlich *Trianhydrotetrakisdiphenylgermandiol* $\text{HO}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{OH}$ (V) u. *Tetraanhydrotetrakisdiphenylgermandiol* $\text{O}\langle\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\rangle_2\text{O}$ (VI).

Die Rk. wurde mit dem nach Abscheidung von I u. II zurückbleibenden Gemisch von ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeBr}_3$ ausgeführt; einmal wurde dabei ein Verb. vom F. 277 – 278° (nach dem Umkristallisieren aus CCl_4) u. der annähernden Zus. $\text{Ge}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{O}_6$ erhalten, die als ein Kondensationsprod. von $3\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Ge}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{GeC}_6\text{H}_5$, den primären Hydrolysenprodd., aufzufassen sein dürfte. Die Hydrolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeBr}_3$ führte zu *Germanibenzoessäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeO}_2\text{H}$ (VII) die z. T. als durch Alkali spaltbares Anhydrid erhalten wurde. Die aromat. Ge-Verbb. ähneln in ihren Rkk. den entsprechenden Si-Verbb., zeigen aber weniger Neigung

zur B. von Sirupen, Kolloiden u. unschmelzbaren Gemischen, bilden also ein Bindeglied zwischen den Si-Verbb. einerseits u. den Sn-Verbb. andererseits. Die Verteilung der Valenzen des Ge-Atoms dürfte tetraedr. sein.

Versuchsteil. Bei der Zers. des Prod. aus C_6H_5MgBr (36 Moll.) u. $GeBr_4$ (1 Mol.) in Ä. mit Eis u. HBr fiel I aus; durch Konz. des äther. Filtrats wurde II gewonnen. I krystallisiert aus Petroleum (Kp. 60–80°) in Nadeln, ist sehr hitzebeständig, schm. bei 230–231° u. läßt sich ohne Zers. verflüchtigen. Es ist unl. in W., wl. in Ä., Leichtpetroleum u. k. Aceton, leichter in Bzl. Von sd. wss. Alkalien wird es nicht angegriffen, ist unl. in k. konz. H_2SO_4 , wird von ihr in der Wärme zers. Rauchende HNO_3 oder ein Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 bewirken Nitrierung u. Oxydation unter B. nitroser Dämpfe. II bildet große, farblose, sechsseitige Nadeln oder kleine Prismen, F. 138°; es ist unl. in W., mäßig l. in Petroleum (Kp. 40–80°). Die alkoh. Lsg. gibt beim Kochen mit $AgNO_3$ IV, farblose Prismen aus Bzn., sechsseitige Tafeln aus Essigester, F. 182–183°, in der Löslichkeit zwischen I u. II stehend, beständig gegen 50% wss. KOH, durch HBr leicht wieder in II überführbar. Bei der Einw. von „molekularem“ Na auf II in Xylol entsteht III, farblose, an der Luft zerfallende Würfel mit 3 Bzl. (aus Bzl.) oder Mikrokrystalle (aus Chlf.), F. 340°, wl. in k. Chlf., unl. in sd. wss. NaOH. — VII bildet nach der Reinigung über das Na-Salz ein weißes amorphes Pulver. — Die nach der Entfernung von I u. II bezw. von II aus dem Prod. der Einw. von 5 Moll. C_6H_5MgBr auf $GeBr_4$ verbleibende Mutterlauge gibt mit $AgNO_3$ einen Nd., hauptsächlich $AgBr$, der eine unl., bei 260° teilweise schmelzende, amorphe Ge-Verb. enthält. Bei der Aufarbeitung des Filtrats werden IV, V u. VI erhalten. V bildet 6-seitige Prismen, F. 149°, VI Würfel u. Prismen, F. ca. 218°, ll. in Essigester. Nach Unterss. von T. V. Barker ist V rhomb., $a:b:c = 0,9539:1:0,5399$, VI monoklin. $a:b:c = 1,491:1:1,018$, $\beta = 111^\circ 42'$. — Zur Analyse der Verb. wurden C u. H im $CuO-PbCrO_4$ -Rohr im O_2 -Strom, Ge durch Zers. der Verb. mit reiner H_2SO_4 , Fällung des Ge als Sulfid u. Überführung in Oxyd bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 1927. 1760–68. 1925. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) HERTER.

F. Boedecker und O. Wunstorf, *Über die Konstitution des Hydrargyrum salicylicum und verwandter Verbindungen*. Die Konst. der mercurierten Salicylsäure, die von DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2155; C. 1898. II. 812) als o-Verb. aufgefaßt wird, was GADAMERS Arbeiten jedoch nicht bestätigen, wird durch Anlagerung von Alkalicyaniden an Hydrargyrum salicylicum aufgeklärt (vgl. D. R. P. 394363; C. 1924. II. 1023): Je nach den gewählten Versuchsbedingungen erhält man bei der Mercurierung der Salicylsäure ein wechselndes Gemisch von o- u. p-Oxymercurisalicylsäure. Nur die Dimroth'sche Methode liefert fast reine p-Verb. Die entsprechende Jodsalicylsäure dürfte sich bei der Alkalischemelze in die o-Verb. umgelagert haben. — Die Konstitutionsbest. erfolgte durch Überführung der Salze der Cyanmercurisalicylsäuren in Jodsalicylsäuren, die ihrerseits mit solchen verglichen wurden, die aus Nitrosalicylsäuren dergestellt waren. o-Cyanmercurisalicylsäure, $C_6H_3(COOH) \cdot (OH)^2 \cdot (HgCN)^2$, $C_8H_5O_3NHg$. Durch Einw. von KCN auf käufliches Hydrargyrum salicylicum. Fraktionieren der entstandenen K-Salze, Umsetzung des schwerer l. mit Essigsäure. Prismen. Bildet wl. krystallisierte Erdalkalisalze, Zn-Salz. — Ag-Salz, $C_8H_4O_3NAgHg$. Unl. in W. — K-Salz, $C_8H_4O_3NHgK + 2\frac{1}{2}H_2O$. — p-Cyanmercurisalicylsäure, $C_8H_5O_3NHg$. Aus den leichter l. Fraktionen der wie oben gewonnenen K-Salze durch Ansäuern. Nadeln. Salze leichter l. in W. als die Isomeren. — Ag-Salz, $C_8H_4O_3NAgHg$. — K-Salz, $C_8H_4O_3NHgK$, bezw. $C_8H_4O_3NHgK + 2H_2O$. Nadeln, l. in W. 1:10; neutrale Rk. — o-Nitrosalicylsäure, $C_7H_5O_3N$. Durch Nitrierung von Salicylsäure, Überführen in die NH_2 -Salze, dann in die Ba-Salze, von denen das schwerer l. in h. W. gelöst, mit HCl gefällt wird. Aus W. F. 146°. — p-Nitrosalicylsäure, $C_7H_5O_3N$. Aus der Mutterlauge des

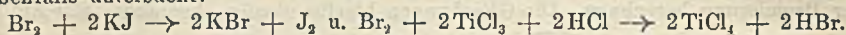
Ba-Salzes der o-Verb. mittels HCl. Aus W. F. 226. *p*-Diazosalicylsäure. Durch Red. der Nitroverb. mit Zn u. NH_3 , Diazotieren. Schmutziggüne Blättchen. — *o*-Diazosalicylsäure dargestellt wie die *p*-Verb. — *p*-Jodsalicylsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{J}$. Aus der *p*-Diazoverb. u. HJ bezw. aus dem K-Salz der *p*-Cyanmercurisalicylsäure u. J in KJ. Aus Bzl. F. 196°. — *o*-Jodsalicylsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{J}$. Aus *o*-Diazosalicylsäure, KJ u. H_2SO_4 , bezw. aus dem K-Salz der *o*-Cyanmercurisalicylsäure. Aus Bzl. F. 198°. Gibt durch Kalischmelze u. trockene Dest. *Resorcin*. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 430—35. 1925. Wissenschaftl. Lab. der J. D. RIEDEL A.-G.)

SCHUSTER.

A. W. Francis, A. J. Hill und John Johnston, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring*. II. *Der Bromierungsgrad von gewissen o-, m- und p-Isomeren*. (I. vgl. FRANCIS u. HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2498; C. 1925. I. 414.) Das in der vorigen Mitteilung beschriebene Verh. von *o*-, *m*- u. *p*-Isomeren bei der Bromierung bietet eine Methode zur Unters. des dirigierenden Einflusses von Substituenten, welcher mit dem Grad der Bromierung verschiedener Verbb., sowie mit dem Grad der Bromierung einer einzelnen Verb. in den 2 oder 3 verfügbaren Stellungen in Zusammenhang steht. — Verss., den Verlauf der Bromierung von aromat. Aminen u. Phenolen mit Bromwasser messend zu verfolgen, scheiterten an der außerordentlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit; z. B. war die Bromierung von Anilin mit 0,00002-n. Br-Lsg. in wenigen Sek. vollendet. Bei Verwendung von Bromid-Bromatgemischen (0,125-n. Standardlsg. aus 3,5 g KBrO_3 u. 13 g KBr in 1 l W., Einstellung durch Titration mit reinem Anilin, vgl. FRANCIS u. HILL, l. c.) wurden nach folgender Methode brauchbare Werte erhalten. Zu einer schwach sauren Lsg. von Anilin wurde soviel von der Standardlsg. zugesetzt, daß die Überführung des Anilins in Tribromanilin nicht vollständig sein konnte; das Reaktionsprod. ist ein Gemisch von Anilin u. seinen Bromderiv., von denen nur das Tribromanilin ausfällt. Nach weiterem Ansäuern zur Vervollständigung der Br-Entw. wird der Nd. filtriert u. im Goochtiegel zur Wägung gebracht. Aus verschiedenen Verss., bei denen jeweilig verschiedene Mengen Standardlsg. zugesetzt werden, lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bromierung berechnen. Die Gleichungen hierfür werden abgeleitet. Für Anilin ergibt sich $\overline{K_1} : \overline{K_2} : \overline{K_3} = 1 : 1 : 1,13$, der Verbindungsstrich zwischen K_1 u. K_2 bedeutet, daß die Substitutionen der beiden ersten Br-Atome gleichzeitig erfolgen; bei der Bromierung des Anilins entsteht also kein Monobromanilin. — Beim Phenol erfolgt die Abscheidung von Tribromphenol (mit Bromid-Bromat) erst, wenn fast $\frac{2}{3}$ des berechneten Br-Betrages zugesetzt sind, obgleich die Löslichkeit des Tribromphenols nur 1 : 14300 ist. Die Substitution des dritten Br-Atoms verläuft hier viel langsamer als die der beiden ersten Br-Atome; ebenso verläuft die Substitution des zweiten Br-Atoms viel langsamer als die des ersten. Bei Zusatz der für den Eintritt von einem Atom Br erforderlichen Bromid-Bromatmenge entsteht fast reines Monobromphenol. Ähnliche Ergebnisse wurden mit fast allen untersuchten phenol. Verbb. erhalten. — Nach derselben Methode erfolgte die Unters. des Verlaufes der Bromierung von den Toluidinen, Bromanilinen, Nitroanilinen, Nitrophenolen, Aminobenzoesäuren, Phenylendiamin, Aminophenol, Kresol, Oxybenzoesäuren, Oxybenzaldehyden, Jodanilin u. Phenylglycin.

Wird ein Gemisch von je 1 Mol. zweier Verbb. (z. B. Anilin u. Phenol) mit weniger als 6 Atomen Br behandelt, welches mit beiden reagiert, so werden sich beide Verbb. in dem Verhältnis ihrer relativen Bromierungsgeschwindigkeiten mit dem Br verbinden; ein Gleichgewicht kann sich nicht einstellen, da die Rkk. irreversibel sind. Die Geschwindigkeiten werden auch nicht durch die Ausfällung oder Nichtausfällung der möglichen Prodd. beeinflußt werden. Nach dieser Methode

lassen sich die relativen Bromierungsgeschwindigkeiten berechnen. Bei einem Gemisch von Anilin u. Phenol geht das Br zuerst so lange zum Phenol, bis dieses in Monobromphenol überführt ist; die weitere Bromierungsgeschwindigkeit des Phenols ist jetzt geringer als die des Anilins; letzteres verbindet sich jetzt so lange mit dem verfügbaren Br, bis es in Tribromanilin übergeführt ist, dann erst erfolgt die weitere Bromierung des Phenols. Die Bromierung eines Gemisches hängt also von den drei relativen Bromierungskonstanten jeder einzelnen Verb. ab, die sich hieraus berechnen lassen. Bezogen auf die Bromierungsgeschwindigkeit K_1 des Anilins als Einheit wurden so folgende relative Bromierungsgeschwindigkeiten (geordnet nach abnehmender K_i) gemessen (1. Zahl = K_1 = Eintritt des 1. Br-Atoms; 2. Zahl = K_2 ; 3. Zahl = K_3 ; Zahlen, die in Klammern gesetzt sind, bedeuten, daß in diesen Fällen der Eintritt der betreffenden Br-Atome gleichzeitig erfolgt): Phloroglucin > 8000 , > 8000 , > 8000 ; Resorcin (800, 800), 26; *m*-Kresol 220, 11, 0,055; *KJ* 200, —, —; Thymol 160, 1,2, —; Zimtalkohol 100, —, —; *m*-Aminophenol 100 (260, 260); *o*-Nitroanilin 73, 0,03, —; *o*-Kresol 70, 0,07, —; Anthranilsäure 67, 35, 0,0001; Phenol 34, 0,12, 0,0083; *p*-Kresol 28, 0,036, —; *p*-Nitroanilin 19, 0,04, —; *m*-Phenylendiamin (16, 16, 16); *p*-Aminobenzoessäure 16, 30, 0,0001; Sulfanilsäure 8, 2,7, 0,0015; *m*-Bromanilin (5, 5), 6; *o*-Bromanilin 4,5, 1,13, —; *m*-Toluidin (3,2, 3,2), 3,6; Phenylglycin 3, 3, 3; *o*-Toluidin 1,4, 0,45, —; Anilin (1,00, 1,00), 1,13; *m*-Aminobenzoessäure (0,83, 0,83), 0,93; *p*-Bromanilin 0,71, 1,13, —; Anisol 0,67, —, —; *m*-Aminobenzosulfonsäure (0,54, 0,54), 0,6; *m*-Nitroanilin (0,5, 0,5), 0,06; Salicylsäure 0,5, 0,034, 0,0025; Zimtaldehyd 0,44, —, —; *p*-Jodanilin 0,4, 0,9, —; *p*-Oxybenzoessäure 0,4, 0,03, 0,016; *m*-Oxybenzoessäure 0,33, 0,01, 0,01; Vanillin 0,16, 0,00015, —; *p*-Toluidin 0,15, 0,4, —; Salicylaldehyd, 0,15, 0,01, 0,0003; *p*-Oxybenzaldehyd 0,09, 0,005, 0,0003; Diäthylanilin 0,016, 0,008, —; *o*-Nitrophenol 0,012, 0,005, —; *p*-Nitrophenol 0,011, 0,047, —; $TiCl_3$ 0,01, —, —; *m*-Nitrophenol 0,006, 0,006, 0,02; Zimtsäure 0,0036, —, —. Wie aus vorstehendem zu ersehen ist, sind bei den ungesätt. Verbb., Zimtalkohol, -aldehyd u. -säure, bei denen quantitative Br-Addition statt Substitution erfolgt, die Additionsgeschwindigkeiten von derselben Größenordnung wie die Substitutionsgeschwindigkeiten. Zwei anorgan. Rkk. wurden ebenfalls untersucht:



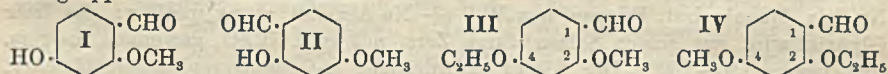
Im ersteren Falle wurde J mit Thiosulfat, im zweiten Falle der Überschuß an $TiCl_3$ mit Fe-Alaun titriert. Diese anorgan. Rkk. sind in ihren Geschwindigkeiten mit den organ. Rkk. vergleichbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2211—32. 1925. New Haven [Conn.], Yale Univ.) ZANDER.

S. Takagi und K. Lutani, *Untersuchung über Halogenphenole*. III. Darstellung von 2-Chlorphenol. (II. vgl. S. 182.) 800 g Phenol + 2800 g engl. H_2SO_4 werden 3 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei sich Phenol-2,4-disulfosäure bildet. Man gibt 750 g W. zu u. sättigt bei Zimmertemp. mit Cl. Die Mischung erstarrt zu einem Brei von 6-Chlorphenol-2,4-disulfosäure. Man erhitzt zwecks Abspaltung der Sulfogruppen auf ca. 120° , leitet Wasserdampf ein u. saltz das Destillat aus. Ausbeute an rohem 2-Chlorphenol (Kp. $170-181^\circ$) 81%. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 517. 18.) LINDENBAUM.

Michele Giua, *Mischungen von explosiven Nitraten*. *Erwiderung an zwei Chemiker des Bureau of Mines von Pittsburgh*. Polemik u. Prioritätsansprüche bzgl. der Unterss. binärer Gemische von explosiven arom. Nitroverbb. (*TNT*, Tetryl, α -Trinitrotoluol, Pikrinsäure) gegen TAYLOR u. RINKENBACH (vgl. Ind. and Engin. Chem. 15. 73. 795; C. 1923. II. 780. 1924. I. 719. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2637; C. 1925. I. 2060). (Gazz. chim. ital. 55. 422—24. 1925. Turin, Polytchn., Organ. Lab.) ZANDER.

S. Takagi und S. Ishimasa, *Über Entmethylierung von Phenoldthern. Darstellung von Guajacol aus Veratrol.* Bei der Darst. von Guajacol aus Brenzcatechin bildet sich immer gleichzeitig Veratrol. Es gelingt jedoch, letzteres durch Erhitzen mit verschiedenen Katalysatoren, z. B. „Adsol“ (eine Art Fullererde), gebranntem Alaun, $ZnSO_4$, ziemlich glatt zu Guajacol partiell zu entmethylieren. Beispiel: 50 g Veratrol + 80 g Adsol (180°, 2 Stdn.) gaben 27,9 g Guajacol u. 15,6 g zurückgewonnenes Veratrol. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 517. 19.) LINDENBAUM.

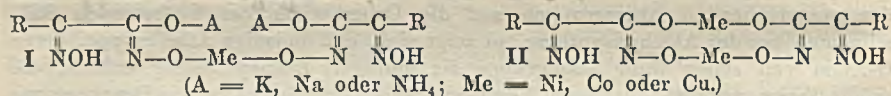
Adolf Sonn und Erich Patschke, *Zur Kenntnis der Benzol-Substitution. Über den verschiedenen Einfluß einiger Alkyloxygruppen bei der Aldehyd-Synthese mittels Blausäure.* Um zu prüfen, ob u. inwieweit verschiedene Alkylreste in Alkyloxygruppen verschiedenen Einfluß haben auf die „Orientierung“ bei der Benzolsubstitution, wurden in eine Reihe von Resorcindialkyläthern mit 2 verschiedenen Alkylgruppen nach GATTERMANN mittels wasserfreier HCN die Aldehydgruppe eingeführt u. das Mengenverhältnis der entstandenen isomeren Aldehyde nach der Erstarrungspunktmethode bestimmt. Die reinen gemischt-dialkylierten Resorcylaldehyde wurden durch Alkylierung der beiden O-Monomethylresorcylaldehyde (I u. II) gewonnen. Beim O-Methyl-O'-äthylresorcin bestand das Aldehydgemisch aus 55 Tln. 2-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd (III) u. 45 Tln. 4-Methoxy-2-äthoxybenzaldehyd (IV). Die beiden isomeren O-Methyl-O'-propylresorcylaldehyde hatten sich im Verhältnis von fast genau 1:1 gebildet, während sich das Gemisch der Aldehyde aus dem Resorcinmethylallyläther aus 70 Tln. 2-Methyl-4-allylresorcylaldehyd (vgl. III) u. 30 Tln. 4-Methyl-2-allylresorcylaldehyd (vgl. IV) zusammensetzte. Bei den untersuchten Resorcinäthern ergab sich also eine Abstufung der orientierenden Kraft von der Äthyläthergruppe über die Äthyl- zur n-Propyl- u. Methyläthergruppe mit dem geringsten Einfluß. Vergleicht man die sogenannte Valenzbeanspruchung der in diesen Äthergruppen enthaltenden Radikale mit dem Einfluß der entsprechenden Äthergruppen auf die Orientierung des eintretenden Substituenten bei der Aldehydsynthese, so zeigt sich, daß diejenige Äthergruppe, deren O-Atom von seiten ihrer Alkylgruppe die geringste Beanspruchung erfährt, die größte Wrkg. ausübt. Zu diesem Vergleich der Alkylreste konnte die Benzylgruppe nicht mit herangezogen werden, da beim Verkothen der Aldimidechlorhydrate das Mengenverhältnis der Isomeren im Aldehydgemisch durch Verseifung der Benzyläthergruppe sich verschoben hatte.



Versuche. Resorcinmethylbenzyläther, $C_6H_4(OCH_3)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)^2 = C_{14}H_{14}O_2$. Aus Resorcinmonomethyläther u. Benzylchlorid. Schwach gelbes Öl; Kp.₁₄ 186°; F. 31–32°. — 2-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{12}O_3$ (III). Aus 2-Methoxy-4-äthoxybenzaldehyd u. Äthylbromid. Aus verd. A. vierseitige Prismen, F. 58–59°. Ll. in Bzl., Essigester, A. u. Ä., wl. in Lg., kaum l. in W. — 4-Methoxy-2-äthoxybenzaldehyd, $C_{10}H_{12}O_3$ (IV). Aus verd. A. vierseitige Prismen, F. 64–65°. Ll. in Bzl., Ä., A. u. Essigester, wl. in Lg., unl. in W. — O²-Methyl-O⁴-n-propylresorcylaldehyd, $C_{11}H_{14}O_3$ (vgl. III). Aus verd. A. vierseitige Prismen, F. 45°. Besitzt schwach arom. Geruch. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der vorst. beschriebenen Verb. — O¹-Methyl-O²-n-propylresorcylaldehyd, $C_{11}H_{14}O_3$ (vgl. IV). Aus verd. A. vierseitige Prismen, F. 37°. Besitzt einen angenehmen Geruch. — O²-Methyl-O⁴-allylresorcylaldehyd, $C_{11}H_{12}O_3$ (vgl. III). Aus verd. A. hellgelbe Schuppen von charakterist., angenehmen Geruch. F. 47–48°, wl. in h. W. — O⁴-Methyl-O²-allylresorcylaldehyd, $C_{11}H_{12}O_3$ (vgl. IV). Aus verd. A. hellgelbe vierseitige Prismen, F. 38°. Der Geruch ist ähnlich dem des Isomeren, nur noch intensiver. — O²-Methyl-O⁴-benzylresorcylaldehyd, $C_{15}H_{14}O_2$ (vgl. III). Aus verd. A. weiße, vierseitige Prismen,

F. 95°. — *O*¹-Methyl-*O*²-benzylresorcyraldehyd, C₁₅H₁₄O₃ (vgl. IV). Aus verd. A. weiße Prismen, F. 67°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1698—1703. 1925. Königsberg, Univ.)
SONN.

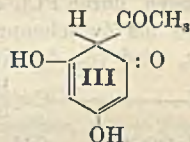
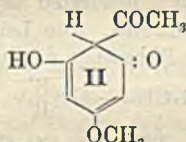
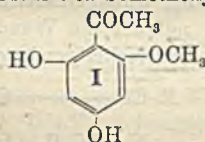
G. Ponzio und G. Ruggeri, *Untersuchungen über die Dioxime*. XXVI. (XXV. vgl. AVOGADRO u. TAVOLA, Gazz. chim. ital. 55. 323; C. 1925. II. 1850.) Für die schon aus den Chlorglyoximen R·C(:NOH)·C(:NOH)·Cl durch Einw. von Na-Acetat u. Essigsäure erhaltenen Oxyglyoxime R·C(:NOH)·C(:NOH)·OH (vgl. PONZIO, Gazz. chim. ital. 55. 311; C. 1925. II. 1849) wird eine neue Darst. beschrieben. Die neue Methode beruht auf der von LOSSEN zur Darst. von Hydroxamsäuren aus den entsprechenden Säureestern; letztere wird auf α -Oximinosaureester angewandt: R·C(:NOH)·COOC₂H₅ + NH₂OH \rightarrow R·C(:NOH)·C(:NOH)·OH. Mit fast theoret. Ausbeute wurden so *Monoxyglyoxim*, H·C(:NOH)·C(:NOH)·OH, *Methyl-, Äthyl- u. Phenylglyoxim*, R·C(:NOH)·C(:NOH)·OH, dargestellt; als Ausgangsmaterialien dienten die Äthylester der Oximinosaure, α -Oximinopropionsäure u. α -Oximinophenylsäure. — Die Oxyglyoxime R·C(:NOH)·C(:NOH)·OH bilden zwei Reihen von inneren Komplexsalzen: 1. Salze, die ein Atom eines Metalles der achten Gruppe u. ein Atom eines Alkalimetalls enthalten (I), 2. Salze, die zwei Atome eines Metalles der achten Gruppe enthalten (II). Die Salze der ersten Reihe sind als syn-Formen aufzufassen, vgl. nennen sie β -Form; sie krystallisieren sehr gut u. sind anomal gefärbt, die Ni-Salze rot, orangerot oder gelb, die Cu- u. Co-Salze braunrot oder hellbraun; sie sind l. in W., in dem sie sich kryometr. wie Elektrolyte verhalten; sie enthalten das Metall der achten Gruppe sehr fest im Komplex (anion.) gebunden, werden aber in wss. Lsg. durch starke Elektrolyte gefällt. Die Salze der zweiten Reihe verhalten sich wie Kolloide; durch NaOH werden sie in Salze der ersten Reihe übergeführt; aus diesem Grunde kommen ihnen bimol. Formeln zu.



Versuche. *Methyloxyglyoxim*, C₃H₆O₃N₂ = CH₃·C(:NOH)·C(:NOH)·OH, aus α -Oximinopropionsäureäthylester u. NH₂OH (+ K-Äthylat), Ausbeute an K-Salz (Nadeln aus W., explodiert außerordentlich heftig gegen 115°) 90%, Ausbeute an Na-Salz (Monohydrat, Prismen aus W.) (+ Na-Äthylat) etwas weniger; das freie Glyoxim wird aus seinen Salzen durch Zers. mit verd. H₂SO₄ gewonnen, es zers. sich gegen 150—160°. Der hierzu erforderliche α -Oximinopropionsäureäthylester, C₆H₉O₃N, wurde aus Brenztraubensäureäthylester u. NH₂OH erhalten, weiße Blättchen aus Lg., F. 100°. — *Nickel-(dimethyloxyglyoxim)-nickeloat*, (C₆H₉O₃N₂Ni)Ni (vgl. II), a) aus Methyloxyglyoxim u. Ni-Acetat in sd. wss. Lsg. (+ etwas Essigsäure), b) aus dem K- oder Na-Salz des (Dimethyloxyglyoxim)-nickeloats durch Erhitzen in schwach essigsaurer Lsg., wobei ein Teil Oxyglyoxim in Freiheit gesetzt wird, der in Lsg. bleibt, rotbraunes krystallin. Pulver, enthält 4 Moll. W., von denen 3 bei 100° abgegeben werden. Läßt man Ni-Acetat in alkoh. Lsg. auf Methyloxyglyoxim einwirken, erhält man das Ni-Salz als gelbbraune Flocken, die feucht in W. mit blutroter Farbe l. sind, nach dem Trocknen dagegen in W. ein Gel bilden. — *Natrium-(dimethyloxyglyoxim)-nickeloat*, (C₆H₉O₃N₂Ni)Na₂ (vgl. I), a) aus vorigem mit NaOH, b) aus Methyloxyglyoxim oder Methylchlorglyoxim u. der berechneten Menge Ni-Acetat (+ Na-Acetat u. Essigsäure) durch Neutralisation mit NaOH, orangerote Prismen; krystallisiert mit 1, 4 oder 12 Moll. W. — *K-Salz*, blutrote Prismen, krystallisiert wasserfrei oder mit 3 Moll. W. — *NiH₄-Salz*, orangefarbene Blättchen, enthält 4 Moll. W. — *Natrium-(dimethyloxyglyoxim)-cupriat*, (C₆H₉O₃N₂Cu)Na₂, aus Methylchlorglyoxim u. Cu-Acetat wie das entsprechende

Ni-Salz, braunrote Prismen mit 7 Moll. W. — *K*-Salz, hellbraune Nadeln mit 4 Moll. W. — *NH*₄-Salz, hellbraune Prismen mit 4 Moll. W. — *Ammonium*-(dimethoxyglyloxim)-kobaaltoat, (C₉H₈O₆N₄Co)(NH₄)₂, hellbraune Prismen mit 2 Moll. W. (Gazz. chim. ital. 55. 453—62. 1925. Turin, Univ., Chem. Inst.) ZANDER.

Adolf Sonn und Wolfgang Bülow, *Zur Kenntnis der Tautomerie bei Phloroglucinabkömmlingen. Über Monomethylderivate des Phloracetophenons.* (Vgl. SONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 255; C. 1919. I. 623.) Im Gegensatz zum Di- u. Trimethyläther des Phloracetophenons liefert das *Phloracetophenon* selbst mit Aldehyden keine Chalkone. Um das Verh. des Monomethyläther in dieser Hinsicht zu prüfen, wurden die bisher unbekanntenen *Phloracetophenonmonomethyläther* dargestellt. Der aus Phloroglucinmonomethyläther durch Einw. von Acetonitril nach HIESCH erhaltene *Monomethyläther* (I?) ließ sich mit Anisaldehyd glatt zum *Chalkon*, C₉H₂(OH)₂(OCH₃)·CO·CH:CH·C₆H₄OCH₃, kondensieren. Einen isomeren *Monomethyläther* gewannen Vf. durch partielle Methylierung des Phloracetophenons mit Diazomethan. Dieser *Äther*, dem vorläufig *Formel* II erteilt wurde, konnte mit Aldehyden nicht kondensiert werden. — Dem *Phloracetophenon* geben Vf. *Formel* III, um zum Ausdruck zu bringen, daß nur 2 Oxygruppen Phenolcharakter haben. Mit dieser *Formel* steht das Verh. bei der Acylierung in bestem Einklang. Beim Vers., in das *Phloracetophenon* in wss.-alkal. Lsg. nur ein Carbomethoxyl einzuführen, entstand ein disubstituiertes Prod. In wasserfreien Lösungsm. ließen sich 3 Carbomethoxylgruppen einführen. Auch die Acylierungen mit Benzoylchlorid u. Acetylchlorid verliefen in ähnlicher Weise. — Bei der Verseifung von *Tri*carbomethoxyphloracetophenon mit genau 2 Mol. oder der *Di*carbomethoxyverb. mit 1 Mol. n. NaOH entstand ein Gemisch von *Phloracetophenon* mit dem *Di*carbomethoxyderiv.

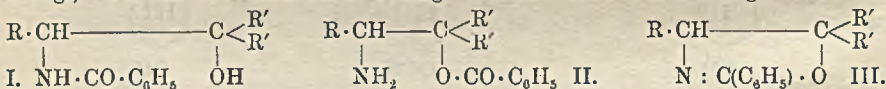


Versuche. *Phloracetophenonmonomethyläther*, C₉H₁₀O₄ (I?). Aus Phloroglucinmonomethyläther u. Acetonitril. Aus h. W. Nadeln, F. 205—207°. Ll. in A., Aceton u. Essigester, schwerer in Bzl. u. Ä., unl. in Lg. Die wss. oder alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ rotviolett. In konz. H₂SO₄ mit intensiv gelber Farbe l. — *4-Methoxy-2',4'-dioxy-6'(?)-methoxychalkon* (Naringenin-4,6(?)dimethyläther), C₁₇H₁₆O₆. Aus CH₃OH bräunlichgelbe Krystalle, F. 169°. Ll. in Bzl., A. u. Aceton, wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine braunrote Färbung; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist rot gefärbt. — *Phloracetophenonmonomethyläther*, C₉H₁₀O₄ (II?). Zu 350 ccm einer äth. Diazomethanlsg., die in 1 ccm 9,45 mg CH₂N₂ enthält, wurden 11 g *Phloracetophenon* gegeben. Durch Ausschütteln mit n. Na₂CO₃-Lsg. löste man in der Hauptsache unverändertes *Phloracetophenon* heraus, aus den Fraktionen, die man mit verd. NaOH erhielt, ließ sich der Monoäther u. daneben, vor allem in den letzten Fraktionen, der *Phloracetophenon* dimethyläther isolieren. Aus viel h. W. Nadeln, F. 136—137° (Sinterung). Sll. in A., Ä. u. Bzl. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine dunkelrote Färbung; konz. H₂SO₄ löst mit intensiv gelber Farbe. Gegenüber Alkali ist die Verb. viel beständiger, als das *Phloracetophenon*. — *2'-Oxy-4',6',4'-trimethoxychalkon*, C₁₈H₁₆O₆. F. 115—117°. — *O-Dicarbomethoxyphloracetophenon*, C₁₂H₁₂O₈. Aus A. Nadeln, F. 114—115°. Kaum l. in W., ziemlich ll. in A., ll. in Ä. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ rot. Ließ sich mit Hilfe von CH₂N₂ in den Monoäther (I?) überführen. — *O-Monocarbomethoxyphloracetophenon*, C₁₀H₁₀O₆. Aus der alkoh. Mutterlauge der *Dicarbomethoxyverb.* Nadeln,

F. 152°. Sl. in A., wl. in W. — *O*-Tricarbomethoxyphloracetophenon, $C_{14}H_{11}O_{10}$. Aus Phloracetophenon u. $ClCOOCH_3$ in Bzl. Bei Ggw. von Dimethylanilin. F. 65°. Unl. in W., ziemlich ll. in A., ll. in Ä. u. Aceton. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *O*-Dibenzoylphloracetophenon, $C_{22}H_{16}O_6$. Aus absol. A., F. 109—110°. Ll. in h. A. u. Ä., unl. in W. — *O*-Monobenzoylphloracetophenon, $C_{15}H_{12}O_5$. Aus der alkoh. Mutterlauge der Dibenzoylverb. F. 177—178°. Ll. in k. A. Beide Benzoylverb. geben mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung. — *O,O',O'*-Triacetylphloracetophenon, $C_{14}H_{14}O_7$. Aus Phloracetophenon u. Acetylchlorid in Bzl. bei Ggw. von Dimethylanilin. Aus A. Nadelchen, F. 90°. L. in Ä., wl. in k. A., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — 2,4,6-Trinitroacetophenon. Aus Trinitrobenzaldehyd u. CH_3N_2 . F. 90—92° (Zers.). In den gebräuchlichen Lösungsm. mit Ausnahme von Ä. ll.; wird auch von h. W. aufgenommen. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{11}O_6N_4$. Aus A. Blättchen, F. 193—194°. — *O*-Carbomethoxy-*p*-oxybenzaldehyd, $C_9H_8O_4$. In wss.-alkal. Lsg. mit $ClCOOCH_3$. Nadeln, F. 41—42°. Ll. in A., Ä. u. Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1691—98. 1925. Königsberg, Univ.) SONN.

Fritz Bettzieche, Über die Einwirkung von Grignardreagens auf Aminosäuren.

V. Mitt. Acylwanderung bei Aminoalkoholen und Glykolen. (IV. vgl. THOMAS u. BETTZIECHE, Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 279; C. 1925. I. 52.) Am Schluß der IV. Mitt. war angedeutet worden, daß bei der Säurespaltung des 2-Benzoylamino-1,1-diäthyläthanol-(1) ein in Alkali unl. Prod. entsteht, daß seine B. wahrscheinlich einer Wanderung des Benzoyls vom N zum O verdankt. Die Umwandlung der beschriebenen *N*-Benzoylaminoalkohole (I.) in *O*-Benzoylaminoalkohole (II.) unter dem Einfluß von Säuren ist in der Tat eine allgemeine Erscheinung u. entspricht der von BERGMANN u. BRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1280; C. 1923. III. 383) beobachteten, durch PCl_3 oder $SOCl_2$ bewirkten Acylwanderung, wobei Oxazolinchlorhydrate als Zwischenprodd. auftreten. Die Leichtigkeit, mit der die Wanderung erfolgt, wird von der Natur des R' bedingt u. nimmt nach den bisherigen Verss. ab



IV. $\text{R} \cdot \text{CH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}' \\ \searrow \text{R}' \end{array}$ in der Reihenfolge $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$, entspricht also nicht der Meerweinschen Schreibweise, nach der sich CH_3 u. C_6H_5 einerseits, C_2H_5 u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ andererseits ähnlich verhalten müßten. — Zwei Verff. sind bisher zur Anwendung gelangt: 1. Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. (meist 1 Stde.), in W. gießen, filtrieren, ausäthern (zur Beseitigung von etwa unveränderter Substanz, Benzoesäure u. durch Spaltung entstandem Keton), mit NaOH fällen, in Ä. aufnehmen. Das Prod. kann neben II. freien Aminoalkohol enthalten, der bei $\text{R}' = \text{CH}_3$ u. C_2H_5 durch W. entfernt werden kann. Nach diesem Verf. wird bei $\text{R}' = \text{CH}_3$ u. C_2H_5 quantitative Umlagerung erzielt. Bei $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ u. C_6H_5 erfolgt sie nicht oder nur spurenweise. Längere Einw. der H_2SO_4 bei $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ bewirkt Spaltung in NH_3 , Benzoesäure u. Keton $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. — 2. Kochen mit 20%ig. $\text{HCl} + \text{A}$. (3 Stdn.), weiter wie unter 1. Nach diesem Verf. erfolgt Umlagerung auch bei $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$, dagegen wieder Spaltung bei $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$. Die nach beiden Verff. erhaltenen Basen sind ölig u. konnten mangels Material bisher nicht weiter gereinigt werden. — Auffallend ist die geringe Geschwindigkeit der Rückumwandlung von II. in I., die in einigen Fällen überhaupt nicht festgestellt werden konnte. Mit Sicherheit erwiesen wurde sie bei den Basen aus 2-Benzoylamino-1,1-diäthyläthanol-(1) u. -propanol-(1) (55—60% im Verlaufe eines Monats). Da ferner die neuen Basen mit HCl nicht die erwarteten Chlorhydrate von II., sondern die um H_2O ärmeren

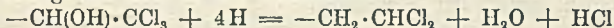
Oxazolinchlorhydrate (nach III.) liefern — beschrieben wird das aus 2-Benzoylamino-1,1-dibenzylpropanol-(1): $C_{24}H_{23}ON$, HCl , Krystalle aus A.-Ä., F. 151—152° —, so hält Vf. es für möglich, daß die Basen mindestens teilweise aus III. bestehen, vielleicht im Gleichgewicht mit II. — Ersetzt man nach der Benzoylwanderung das NH_2 in II. mittels HNO_2 durch OH , so erhält man *Glykolbenzoate*, die äußerst beständig gegen Oxydationsmittel sind u. sich nicht acylieren lassen. Das Benzoyl kann sich demnach nicht, wie erwartet, am tertiären OH befinden, sondern ist zum sekundären OH herübergewandert unter B. von IV. Dargestellt wurde aus 2-Phenyl-2-benzoylamino-1,1-diäthyläthanol-(1) das *1,1-Diäthyl-2-phenyläthandiol-(1,2)-benzoat-(2)*, $C_{19}H_{22}O_3$, Krystalle aus A., F. 129°. Welche Bedeutung diese Wanderung für die Bergmannschen Synthesen (vgl. BERGMANN, BRAND u. DREYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 936; C. 1921. III. 227) besitzt, bei denen auch zum Schluß ein NH_2 durch OH ersetzt wird, läßt sich vorläufig noch nicht sagen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 227—40. 1925. Leipzig, Univ.)

LINDENBAUM.

Andrew Norman Meldrum und Rupchand Lilaram Alimchandani, *Die Reduktion der —CH(OH)—CCl₂-Gruppe*. I. Bei der Red. von Verb. vom Typus $R \cdot CH(OH) \cdot CCl_2$ erhielten JOCITSCH (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 920 [1898]) u. JOCITSCH u. FAVORSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 990 [1898]) Verb. vom Typus $R \cdot CH : CCl_2$. Vf. stellen fest, daß daneben auch Verb. vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ entstehen können. Als Reduktionsmittel diente Zinkstaub u. Essigsäure. — Das Kondensationsprod. $C_{12}H_8O_4Cl_8$ aus *p-Kresotinsäure* u. Chloral wurde durch Red. in Verb. $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ übergeführt. Offenbar erfolgt zuerst Hydrolyse des als heterocycl. anzunehmenden Kondensationsprod.:

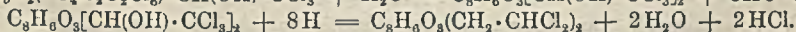
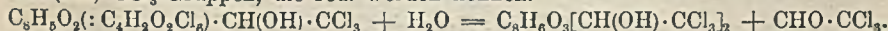


Danach erfolgt die Red. in der Seitenkette:



(vgl. ALIMCHANDANI u. MELDRUM, Journ. Chem. Soc. London 119. 204; C. 1921. I. 896). Die Vers. wurden weiter auf Derivv. der *m-Kresotinsäure*, γ, γ, γ -Trichlor- β -oxybuttersäure u. Derivv. des Harnstoffs, Thioharnstoffs, Urethans u. Urethylans ausgedehnt.

Derivv. der *m-Kresotinsäure*: *2-Methoxy-4-methyl-5-(α -oxy- β, β -trichlor-äthyl)-benzoesäure*, $C_{11}H_{11}O_4Cl_3$, aus 2-Methoxy-4-methylbenzoesäure u. Chloralhydrat in 97%ig. H_2SO_4 (3 Tage stehen lassen, dann ausgießen auf Eis), Prismen aus Aceton, F. 236—237°. — Ca-Salz, prismat. Nadeln mit 10 Moll. Krystallwasser. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}O_5Cl_3$, krystallin. Pulver, F. 203—204°. — *2-Methoxy-4-methyl-5-(β, β -dichloräthyl)-benzoesäure*, $C_{11}H_{12}O_3Cl_2$, aus vorigem durch Red. mit Zn in Essigsäure (ca. $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzen), Fällung aus dem Filtrat durch Zusatz von W., weiße Blättchen aus Methylalkohol, F. 166—167°. — *Verb.* $C_{14}H_9O_6Cl_6$, aus *m-Kresotinsäure* u. Chloralhydrat (+ 97%ig. H_2SO_4), glänzende Tafeln aus Methylalkohol, F. 211—212°. — *Verb.* $C_{12}H_{11}O_5Cl_4$, aus vorigem durch Red., weiße Blättchen aus Bzl., F. 164—165°. — Ca-Salz, $(C_{12}H_{11}O_5Cl_4)_2Ca$, Nadeln. — Dem Kondensationsprod. aus *m-Kresotinsäure* u. Chloralhydrat kommt demnach die Konst. $C_8H_8O_2 \cdot (C_4H_2O_2Cl_2) \cdot CH(OH) \cdot CCl_2$ zu, es enthält den Kresotinsäurerest, den heterocycl. Kern des entsprechenden *p-Kresotinsäurederiv.* (vgl. oben) u. die Gruppe $CH(OH) \cdot CCl_2$. Das bei der Hydrolyse des heterocycl. Kerns entstehende Prod. enthält zwei $CH(OH) \cdot CCl_2$ -Gruppen, die red. werden können.

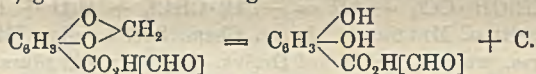


γ, γ, γ -Trichlor- β -oxy-n-buttersäure: Zur Red. wurde der Methyl ester (F. 65—66°) verwandt, der hierbei in γ, γ -Dichlor-n-buttersäuremethyl ester überging,

$C_5H_8O_2Cl_2$, unstabiles Öl, Kp.₇₆₀ 95—100°. — γ,γ -Dichlor-*n*-buttersäure, $C_4H_8O_2Cl_2$, aus vorigem durch Verseifung mit NaOH, Blättchen aus W., F. 103—104°. Die Säure selbst ist stabil, ihre Salze u. Ester sind unstabil.

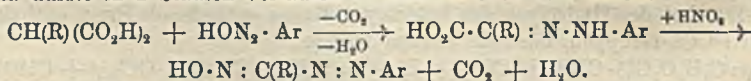
Derivv. des Harnstoffs, Thioharnstoffs, Urethans u. Urethylans: *N,N'*-Bis-(β,β -dichloräthyl)-harnstoff, $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CHCl_2)_2$, aus Dichloralharstoff (vgl. JACOBSSEN, LIEBIGS Ann. 157. 247 [1871]) durch Red. mit Zn u. verd. Essigsäure, nadelähnliche Krystalle aus A., F. 222° (Zers.). — Dichloralthioharnstoff, $C_5H_8O_2N_2S_2Cl_2 = CS(NH \cdot CHO \cdot CCl_2)_2$, aus Thiobarnstoff u. Chloral durch Erhitzen des Gemisches, krystallin. Pulver aus A. + Bzl., F. 150—151° (Zers.). — *N,N'*-Bis-(β,β -dichloräthyl)-thioharnstoff, $C_5H_8SN_2Cl_4$, aus vorigem durch Red., Blättchen aus Bzl., F. 162—163° (Zers.). — Dichloräthylurethan, $C_5H_8O_2NCl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_5$, aus Chloralurethan (F. 106—108°, vgl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 631 [1874]) durch Red., Kp.₂₃ 125—128°, erstarrt in Kältemischung, F. 13°. — Chloralurethylan, $C_4H_8O_3NCl_3 = CCl_2 \cdot CHO \cdot NH \cdot COO \cdot CCl_2$, aus Urethylan u. Chloral (+ konz. HCl), nach $\frac{1}{2}$ Stde. erfolgt Abscheidung des festen Prod., rhomb. Tafeln aus Chlf., F. 125—128°. — Dichloräthylurethylan, $C_4H_7O_2NCl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_3$, aus vorigem durch Red., nadelähnliche Krystalle aus A., F. 90—93°. — Verb. $C_3H_7O_2NCl$ (nebenst. Konst. ?), aus vorigem durch Behandlung in äth. Lsg. mit trockenem, gasförmigem HCl, Nadelbüschel aus Bzl., F. 118—120°. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 1—9. 1925. Bombay, Inst. of Science.) ZANDER.

Paul Pascal, Über eine vermeintliche Bildung von Kohlenstoff aus Piperonyl-derivaten. FITTIG u. REMSEN haben vor langer Zeit (LIEBIGS Ann. 168. 96 [1873]) gefunden, daß Piperonylsäure u. Piperonal beim Erhitzen mit verd. HCl im Rohr auf 170 bezw. 200° in Protocatechusäure bezw. Protocatechualdehyd u. eine schwarze, unl. M. zerfallen, die sie ohne weitere analyt. Unters. für Kohlenstoff angesprochen haben, gemäß der Gleichung:



Ein derartig abgespaltener C müßte die Eigenschaften des aliph. C aufweisen. Vf. hat jedoch festgestellt, daß die wie oben gebildete dunkle M. nicht C ist, wogegen übrigens schon die hohe Ausbeute von 30—35% spricht. Es handelt sich vielmehr um ein tief gefärbtes, viscoses, unl. Kondensationsprod., das lebhaft an Bakelit u. besonders an die aus Furfurol hergestellten Lacke erinnert. In erster Phase zerfallen die Piperonylderivv. in CH_2O u. Brenzcatechinderivv., darauf kondensieren sich die beiden Bruchstücke unter der katalyt. Wrkg. der HCl in bekannter Weise. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1043—45. 1925. Lille, Faculté des Sciences.) LINDENBAUM.

Thomas Kennedy Walker, Eine neue Synthese von Arylazoaldoximen. Es erschien wahrscheinlich, daß der manchmal (vgl. BUSCH u. WOLBRING, Journ. f. prakt. Ch. 71. 366 [1905]; Vf., Journ. Chem. Soc. London 123. 2775; C. 1924. I. 1023) beobachtete anormale Verlauf der Rk. zwischen Diazoniumsalzen u. alkylierten Malonsäuren auf der zufälligen Ggw. von HNO_2 beruhte. Diesbezügliche Verss. bestätigten die Annahme u. führten zu einer neuen Synthese von Arylazoaldoximen. Die Rk. dürfte in 2 Stadien verlaufen u. auszudrücken sein durch:



Versuchsteil. Zu einer Lsg. von diazotiertem Anilin wurde Benzylmalonsäure u. krystallisiertes Na-Acetat zugefügt u. 5 Min. später (wichtig für die Ausbeute) eine gekühlte 2%ig. wss. Lsg. von HNO_2 . Nach Beendigung der CO_2 -Entw.

(30 Stdn.) wurde der gelbe, schwammige Nd. in verd. KOH gel., von etwas Benzylformacetyl abfiltriert u. Benzolazobenzylformaldoxim, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : NOH$ (I), durch Essigsäure gefällt. I bildet gelbe Nadeln (aus Bzl. durch Lg.), F. 144°, ll. in A., Ä., Chlf., Essigester. Beim Kochen mit mäßig verd. HCl liefert I Phenylacetaldehyd, NH_2OH u. $C_6H_5N_2Cl$, das sofort in Phenol u. N_2 zerfällt. I entstand auch aus Phenylbrenztraubensäurephenylhydrazon (aus Benzylacetessigester u. diazotiertem Anilin u. Hydrolyse des entstandenen Prod. mit wss.-alkoh. KOH) u. $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. Phenylcarbamate, $C_{21}H_{18}O_2N_4$, scharlachrote Prismen aus Aceton, F. 134°. Benzoylderiv., rote Prismen aus Aceton, F. 144—145°. — *p*-Toluolazoallylformaldoxim, $C_{11}H_{13}ON_3$, B. analog I aus *p*-Toluidin u. Allylmalonsäure, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 93°. — Phenylbrenztraubensäureäthylester-*p*-tolylhydrazon, $C_{18}H_{20}O_2N_2$. B. aus Benzylacetessigester u. diazotiertem *p*-Toluidin, orange Prismen, F. 72°, zl. in k. A., leichter in k. Aceton, sl. in h. Bzl., liefert bei der Verseifung Phenylbrenztraubensäure-*p*-tolylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, gelbe Nadeln (aus A.), Prismen (aus Aceton), F. 158°. Hieraus mit HNO_2 *p*-Toluolazobenzylformaldoxim, $C_{15}H_{16}ON_3$, orangerote Krystalle aus Aceton-Lg., F. 144° (schwache Zers.). Nach Unters. von G. Greenwood ist die Verb. monoklin-holoedr., $a : b : c = 1,352 : 1 : 1,216$, $\beta = 83^\circ 17'$. Das Phenylcarbamate, $C_{22}H_{20}O_2N_4$, ist wl. in den gewöhnlichen organ. Mitteln, kristallisiert aus viel h. Aceton in orangeroten Prismen, F. 152—153° (Zers.). — Benzolazobenzaldoxim wurde über Phenylglyoxalsäurephenylhydrazon dargestellt. Die B. verlief weniger glatt als in den früheren Fällen, Ausbeute nur ca. 25%. Beschreibung der Verb. u. Analyse fehlen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1860 bis 1863. 1925. Manchester, Univ.)

HERTER.

Margaret Joyce Paterson und Sydney Glenn Preston Plant, *Derivate von δ -o-Aminobenzoylvaleriansäure*. Die δ -o-Aminobenzoylvaleriansäure (I) von PERKIN u. PLANT (Journ. Chem. Soc. London 123. 676; C. 1923. I. 1623) wurde über die Diazoverbb. in die δ -o-Oxybenzoylvaleriansäure von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3761; C. 1923. I. 595) übergeführt (Identifizierung durch das Phenylhydrazon) u. dadurch ihre Konst. sichergestellt. — δ -o-Acetylaminobenzoylvaleriansäure, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO[CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (aus I u. Essigsäureanhydrid) farblose Tafeln aus verd. A., F. 153°, gab mit wss. KOH I u. γ -4-Oxy-2-methylchinolin-3-buttersäure, $C_{14}H_{15}O_3N$, farblose Prismen aus A., F. 241°. — δ -o-Formylaminobenzoylvaleriansäure, $C_{13}H_{15}O_4N$ (aus I u. Ameisensäure), farblose Tafeln aus A., F. 160°, gab mit KOH nur I, keinerlei Chinolinderiv. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1797—99. 1925. Oxford, DYSON PERRINS Labor.)

HERTER.

K. Kafuku, *Über die Bildung von Safroegenol und i-Safroegenol aus Safrol und i-Safrol*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch 5—6std. Einwrkg. von $Mg \cdot CH_3 \cdot J$ auf Safrol, i-Safrol u. Hydrosafrol bei etwa 80° u. darauf folgende Wasserdampfdest. wird der Dioxymethylenring aufgespalten u. ergibt Safroegenol, i-Safroegenol u. Hydrosafroegenol. — Safroegenol (1-Allyl-3-oxy-4-äthoxybenzol), $C_{11}H_{14}O_2$. Kann durch längere Einwrkg. von h. KOH-Lsg. in i-Safroegenol übergeführt werden. F. des Phenylurethans 57,5—59°. — i-Safroegenol (1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxybenzol) $C_{11}H_{14}O_2$. Krystalle F. 86°. — Acetylverb., $C_{15}H_{18}O_8$, F. 67°. — Benzoylverb., $C_{18}H_{17}O_6$, F. 59°. — Methyläther, $C_{12}H_{16}O_2$, F. 63°. — Phenylurethan, F. 123°. — Hydrosafroegenol (1-Propyl-3-oxy-4-äthoxybenzol), $C_{11}H_{16}O_2$. Durch katalyt. Red. von i-Safroegenol oder durch Einw. von metall. Na u. A. auf dieses, F. 42,5°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 521. 1.)

SCHUSTER.

A. R. Yathiraja und J. J. Sudborough, *Die Hydrolyse der Amide von α, β -ungesättigten Säuren und ihren gesättigten Analogen*. Die Hydrolysegeschwindigkeiten von *n*-Butyramid (I), Crotonamid (II), β -Phenylpropionamid (III) u. Zimtsäureamid (IV) wurden bei 100° gemessen. Die ungesätt. Säureamide werden durch verd. Mineralsäuren u. verd. Alkalien langsamer verseift als die entsprechenden gesätt. Amide;

bei Anwendung von Mineralsäuren sind die Unterschiede größer als bei Anwendung von Alkalien. Bei der Hydrolyse der Ester von gesätt. u. ungesätt. Säuren (vgl. WILLIAMS u. SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. London 101. 412; C. 1912. I. 1658) macht sich der Einfluß einer olefin. Bindung noch mehr bemerkbar als bei den Amidn. — Als beste Methode zur Darst. von I erwies sich die Methode von HOFMANN, nach welcher NH_4 -Butyrat auf 230—250° erhitzt wird, Ausbeute 70%, glänzende, flache Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 115,5—116,0°. — Analog wurde III aus Hydrozimtsäure dargestellt, Ausbeute 73,5%, F. 101,5—102,0° aus PAe. — II wurde nach der etwas modifizierten Methode von STOERMER u. STOCKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1786; C. 1914. II. 210) dargestellt; an Stelle von CO_2 u. Ä. wurde fl. Luft als Kühlmittel benutzt; Ausbeute 50%, F. 159—160° aus Bzl. — IV wurde nach ROSSUM (Ztschr. f. Chemie 1866. 362) in 66% Ausbeute erhalten, Nadeln aus Bzl., F. 147—148°. — Die Hydrolysegeschwindigkeiten wurden nach der Hypobromitmethode (Zers. des gebildeten NH_3 bezw. NH_4 -Salzes durch Hypobromitlsg. u. volumetr. Best. des entwickelten N) oder durch Erhitzen mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gemessen; beide Methoden ergaben meist dieselben Werte, in einigen Fällen ergab die Hypobromitmethode etwas niedrigere Werte. Bei Anwendung von NaOH bestehen folgende Beziehungen zwischen den Hydrolysegeschwindigkeiten: I:II = 1,6:1, III:IV = 3,4:1; mit H_2SO_4 sind die entsprechenden Werte: I:II = 9:1, III:IV = 11:1 (ausführliche Tabellen siehe im Original). (Journ. of the Indian Inst. of Science. Abt. A. 8. 55—69. 1925. Bangalore Indian Inst. of Science.) ZAN.

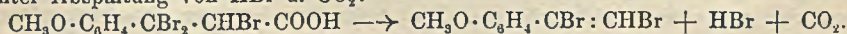
K. V. Hariharan und J. J. Sudborough, *Bromderivate der p-Methoxyzimtsäure*. Der als Ausgangsmaterial verwandte *p*-Methoxyzimtsäureäthylester wurde aus frischen Rhizomen von *Kampheria galanga*, L. durch Wasserdampfdest. gewonnen; die Ausbeute an Rohöl betrug 2,4—3,2% (auf trockene Rhizome berechnet); Reinigung erfolgte durch fraktionierte Dest. (Kp.₁₂₀ 245—255°, korr.) u. Umkrystallisation aus Leichtpetroleum, große, durchscheinende Prismen, F. 49—50°, korr., Ausbeute 30% (auf das Rohöl berechnet). *p*-Methoxyzimtsäure, aus vorigem durch Verseifung mit wss. NaOH oder alkoh. KOH, Nadeln aus 80%ig. A., F. 170°, korr., Ausbeute fast quantitativ. — α,β -Dibrom- β -*p*-methoxyphenylpropionsäure (I), aus vorigem in Chlf.-Lsg. durch Einw. von 10%ig. Br-Lsg. in Chlf. bei 0°, Nadeln aus Chlf., F. 149°, korr. (Zers.). Die Br-Addition bei Einw. von Br-Dampf auf die feste *p*-Methoxyzimtsäure verläuft sehr langsam; diese Rk. war erst nach 132 Stdn. beendet. — *Methylester* (II), aus *p*-Methoxyzimtsäuremethylester durch Bromierung in Chlf.-Lsg., Prismen, F. 118—119°, korr. — *Äthylester* (III), aus *p*-Methoxyzimtsäureäthylester in äth. Lsg. u. Br in Chlf.-Lsg. bei 0°, F. 111—112°, korr., aus Chlf. — Vers., die Bromierungsgeschwindigkeiten des Zimtsäure- u. *p*-Methoxyzimtsäureäthylesters genau zu messen, waren wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht durchführbar. Bei 4° hatten sich von dem Methoxyester in diffussem Tageslicht 95% mit Br verbunden, vom unsubstituierten Zimtsäureester dagegen nur 3,4%. Die *F*-Methoxygruppe beschleunigt demnach die Br-Addition bedeutend. — Die Einw. von alkoh. $\frac{1}{3}$ -n. KOH auf III bei 25° führt unter HBr-Abspaltung innerhalb weniger Min. zum Monobromester, welcher dann im Verlaufe mehrerer Stdn. zur freien Säure verseift wird. Das nach 1-std. Einw. der alkoh. KOH bei Zimmertemp. entstandene Gemisch von *p*-Methoxy- α -bromzimtsäureäthylestern, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}$, wurde in 97% Ausbeute erhalten, gelbes Öl, Kp.₅ 168—170°, korr.; durch Verseifung wurde aus dem Estergemisch ein Gemisch der im folgenden beschriebenen α -Bromsäuren (F. 184—185°, korr. u. F. 102—103°, korr.) erhalten. — Das nach 5-std. Einw. der alkoh. KOH bei 25° erhaltene Prod. war ein Gemisch zweier stereoisomerer *p*-Methoxy- α -bromzimtsäuren, Ausbeute 95%; die Trennung erfolgte über die Ba-Salze; die Säure aus dem in W. unl. Ba-Salz bildet lange, farblose Nadeln aus 80%ig. A., p. 184—185°, korr. (85% der Rohsäure) *trans*-Form (IV); die Säure aus dem in W.

l. Ba-Salz bildet gelbe, prismat. Nadeln aus Chlf. + Leichtpetroleum (Kp. 50—70°), F. 102—103°, korr. (15% der Rohsäure) *allo-Form* (V). — Die Einw. von Dimethylanilin in alkoh. Lsg. auf III bei Zimmertemp. führt innerhalb weniger Min. zum Monobromestergemisch; beim Erhitzen der alkoh. Lsg. entsteht ein Gemisch von *p*-Methoxy- α -bromzimtsäureäthylester, *p*-Methoxyzimtsäureäthylester u. *p*-Methoxyphenylpropionsäureäthylester. — *p*-Methoxyphenylpropionsäure (VI), aus IV durch 3-std. Kochen mit zwei Mol.-Äquivalenten KOH in 6%ig. alkoh. Lsg., F. 135—140°, korr. (Zers.), aus Chlf. — Die Einw. von alkoh. KOH auf II bei Zimmertemp. verlief im gleichen Sinne wie bei III, nur entstanden IV u. V im Verhältnis 60 : 40. — Beim Kochen mit W. spaltet I CO₂ ab, unter gleichzeitiger HBr-Abspaltung entsteht (nach 1/4-std. Kochen) als Hauptprod. (85%) ω -Brom-*p*-methoxystyrol; daneben entsteht in geringer Ausbeute (unter 10%) *p*-Methoxyzimtsäure. — Die Einw. von alkoh. 1/2-n. KOH auf I bei 25° ergab neben großen Mengen ω -Brom-*p*-methoxystyrol geringe Mengen einer *p*-Methoxy- α -bromzimtsäure vom F. 123°, korr. (VII), (aus Bzl. oder 70%ig. A., die Prismen aus verd. A. enthalten 1/2 Mol. W.), deren Konfiguration noch nicht festgestellt werden konnte. Die Ausbeute betrug 20%, bei Anwendung von 3,5-n. KOH (im 98,5%ig. A.) bei -5° ca. 40%. Im gleichen Sinne verlief die Einw. von Dimethylanilin auf I.

Konfiguration der drei *p*-Methoxy- α -bromzimtsäuren (IV, V u. VII): Die Annahme der *allo*-Konfiguration für V ergibt sich aus deren Isomerisation zu IV unter dem Einfluß von Sonnenlicht, Br in Chlf.-Lsg. oder 88%ig. H₂SO₄; V entspricht demnach der α -Brom-*allo*-zimtsäure vom F. 120°, IV entspricht der gewöhnlichen (*trans*-) α -Bromzimtsäure vom F. 131°. Die Konfiguration von VII ist noch nicht bestimmt. Bei der Einw. von KOH ergeben alle drei Isomeren VI; zur präparativen Darst. von VI eignet sich besonders IV. VII ergab nach 3-std. Kochen mit alkoh. KOH 70% Ausbeute VI; V ergab nach 26 Stdn. 96% Ausbeute VI. Verss., aus den 3 Isomeren die Dibromide zu erhalten, hatten nur bei VII Erfolg; V wurde bei Berührung mit Br zu IV isomerisiert; IV ergab mit Br-Dampf oder Br-Lsg. harzige Prodd., aus denen kein krystallisierter Körper isoliert werden konnte. β -*p*-Methoxyphenyl- α,α,β -tribrompropionsäure (Dibromid von VII), Prismen aus Chlf. + Leichtpetroleum, F. 145°, korr., nach vorherigem Erweichen bei 142°. — *Tetrabrom-*p*-methoxyphenylpropionsäure*, CH₃O·C₆H₃Br·CHBr·CBr₂·COOH, aus dem Na-Salz von IV durch Einw. von Br-Dampf (82 Stdn.), F. 117—118°, korr.; statt des erwarteten Dibromids wurde ein Substitutionsprod. (1 Atom Br in den Benzolkern eingetreten) erhalten. — Die Einw. von konz. H₂SO₄ auf IV, V u. VII ergab keine Truxone oder Indone. Die Hauptreaktionsprodd. waren Säuren. V wurde durch H₂SO₄ geringerer Konz. (88%) zu IV umgelagert. — Der Monobromester aus III ergab nach 50-std. Berührung mit 10%ig. Br-Lsg. in Chlf. ein Dibromid, β -*p*-Methoxyphenyl- α,α,β -tribrompropionsäureäthylester, Nadeln aus Chlf., F. 106 bis 108°, korr. — Der Äthylester von VII wurde als Öl erhalten, er reagierte mit Br unter Entw. von HBr; ein Dibromid konnte nicht isoliert werden. — Die Reaktionsgeschwindigkeiten der HBr-Abspaltung mit NaOH wurden für IV, V u. VII bei 73,2° gemessen; bei 30° verlief die Abspaltung sehr langsam (IV war nach 432 Stdn. erst zu 5% zers.), bei 100° neigten die Säuren zur CO₂-Abspaltung unter B. von *p*-Methoxyphenylacetylen.

HBr-Addition an VI: Bei der Einw. von HBr auf VI in wss. Suspension entstehen Gemische von zwei stereoisomeren *p*-Methoxy- β -bromzimtsäuren, der (gewöhnlichen) *trans-Form* vom F. 139°, korr. (VIII) u. der *allo-Form* vom F. 145°, korr. (IX). Die Zus. des Gemisches schwankt mit der Temp. u. der Natur des Lösungsm. Bei Anwendung von wss. HBr von der D. 1,78—1,80 bei 0° wurde das Säuregemisch frei von neutralen Prodd. erhalten. Die Ausbeuten betragen 72—84%. Durch Extraktion der wss. Lsg. mit A. wurde ein neutrales Öl, *Methyl-*p*-anisylketon*, in

5—10% Ausbeute erhalten, erstarrte beim Abkühlen u. hatte dann F. 33—35°, korr., bildete kein stabiles Phenylhydrazon, das Rohprod. hatte F. 117—119°, korr., zersetzte sich aber bald; das p-Bromphenylhydrazon bildete farblose Nadeln aus 60%ig. A., F. 131—132°, korr. Ließ man die Temp. während der HBr-Addition auf 25 bis 35° steigen, enthielt das feste Prod., das beim Eingießen des Reaktionsgemisches in W. erhalten wurde, einen in verd. Alkali unl. Rückstand: *Tri-p-anisylbenzol* (vgl. weiter unten). Die Ausbeute an Säuren war in diesem Falle nur gering. Daneben entstand wieder Methyl-p-anisylketon. — Die Trennung des erhaltenen Gemisches von VIII u. IX erfolgte durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, wobei VIII in reinem Zustande erhalten wurde, gelbe Prismen, F. 139°, korr. 15 g Säuregemisch wurden in 60 ccm trockenem Aceton gel.; beim langsamen Verdunsten des Acetons bis auf 20 ccm schieden sich Krystalle von VIII ab, Ausbeute 7,6 g; Krystallsystem: triklin, ll. in allen organ. Lösungsm.; bei 0° in Lsg. beständig; durch Sodalsg. bei 25° (Dauer 22 Stdn.) erfolgt HBr- u. CO₂-Abspaltung unter B. eines neutralen Öles, *p-Methoxyphenylacetylen*, Ausbeute 91%; beim Abkühlen auf 0° wurde letzteres fest u. hatte dann F. 23°, korr. Durch Addition von Br entstand aus letzterem α -*p-Methoxyphenyl- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrabromäthan*, farblose Nadeln aus Chlf. + Leichtpetroleum, F. 85—86°, korr. — Aus den aceton. Mutterlauge der fraktionierten Krystallisation von VIII kann IX am besten auf folgendem Wege erhalten werden: Durch 22-std. Stehenlassen des Rückstandes mit Sodalsg. bei 25° werden die Reste von VIII in HCl, CO₂ u. *p-Methoxyphenylacetylen* zers., während IX durch NaOH unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird; die neutralen Prodd. werden ausgeäthert u. IX durch Ansäuern gefällt, Ausbeute 4,7 g aus 7,4 g Rückstandgemisch, F. 142°, korr., farblose Nadeln aus Chlf., ll. in den meisten organ. Lösungsm.; ist gegen Sodalsg. bei 25° beständig. Die Lsg. des Ba-Salzes wird durch Bestrahlung mit Sonnenlicht unter Abscheidung von *p-Methoxyphenylacetylen* zers.; primär wird das Ba-Salz in das Salz der trans-Säure übergeführt, letzteres zers. sich in der angegebenen Weise wie das Na-Salz. — *Tri-p-anisylbenzol* (B. vgl. weiter oben), kleine, gelbe Nadeln aus Chlf. + Leichtpetroleum, F. 169—170°, korr.; Lsg. in konz. H₂SO₄ fluoresciert grünlichgelb; es ist offenbar durch Polymerisation des Anisylacetylen oder Kondensation des Methylanisylketons entstanden. Der Ansicht, daß es sich um das symm. *Tri-p-anisylbenzol* handelt, stehen die Mitteilungen von SCHNEIDER u. SEEBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2298; C. 1922. I. 98), welche die symm. Verb. (F. 142°) dargestellt haben wollen, gegenüber. Bei Wiederholung der Verss. von SCHNEIDER u. SEEBACH erhielten Vff. ein krystallin. Prod. vom F. 156—157°, korr. — Das aus der Trimethoxyverb. durch Hydrolyse erhaltene *Tris-(p-oxypheyl)benzol* bildet schlecht definierte Krystalle aus Chlf. oder A., F. 300—303°, korr. (Zers.). — Verb. C₂₇H₁₆O₃Br₈, aus *Tri-p-anisylbenzol* durch Bromierung mit dem doppelten Gewicht Br in Chlf.-Lsg. (Entw. von HBr), Nadeln aus CS₂, F. 242°, korr. (Zers.), nach vorherigem Erweichen bei 238°. — Verb. C₂₇H₁₈O₃Br₆, aus *Tri-p-anisylbenzol* durch Bromierung mit dem dreifachen Gewicht Br, Nadeln aus CS₂, F. 286 bis 290°, korr. (Zers.). — In benzol. Suspension addiert VI HBr bei 25—26° unter B. eines Gemisches von IV u. IX (neben Methyl-p-anisylketon); die Addition verläuft also analog der der unsubstituierten Phenylpropionsäure. Die Trennung von IV u. IX erfolgte durch Fällung mit BaCl₂; das Ba-Salz von IV ist unl., das Ba-Salz von IX ist l. in W. bezw. verd. BaCl₂-Lsgg. — *p-Methoxy- α,β -dibromstyrol*, aus VIII u. IX durch Bromierung im Licht oder im Dunklen in Chlf.-Lsg., farblose Prismen aus Chlf., F. 90—91°, korr. Die primär anzunehmenden Dibromide der Säuren zerfallen demnach unter den angewandten Versuchsbedingungen leicht unter Abspaltung von HBr u. CO₂:



Verss. zur Darst. der *p-Methoxy-allo-zimtsäure*: IX wurde mit ihrem doppelten

Gewicht Zinkfeile u. absol. A. 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; statt der zu erwartenden allo-Form wurde die trans-Form, p-Methoxyzimtsäure vom F. 169—170°, korr., erhalten. (Journ. of the Indian Inst. of Science. Abt. A. 8. 189—219. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.) ZANDER.

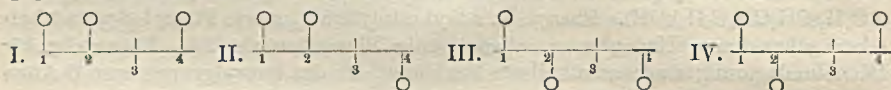
N. Zelinsky und W. Smirnow, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptanaphthen*. Vf. erhielten beim Erhitzen von Heptanaphthen mit $AlCl_3$ (ohne HCl-Zusatz) auf Temp. bis 140° neben der, schon von GUSTAVSON als Einwirkungsprod. von $AlCl_3$ u. HCl auf ges. KW-stoffe beschriebenen, Komplexverb. $AlCl_3 \cdot C_7H_{14}$ KW-stoff-Gemische von höherem u. niedrigerem Kp., die aber bei weitem der Hauptmenge nach aus iso-Butan bestanden. Derselbe KW-stoff ließ sich auch durch höhere Erhitzung der Komplexverb. bis zur Zers. aus dieser gewinnen. (Brennstoffchemie 6. 249—55. 1925. Moskau.) BÖRNSTEIN.

Paul Schorigin, *Über die Umlagerungen von Benzyläthern*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1634; C. 1924. II. 2149.) Die Unters. wurde ausgedehnt auf weitere Phenyläther u. Phenylbenzylsulfid. An 3 Derivv. wurde bestätigt gefunden, daß „sich die Verb. des Radikals mit dem Zentral-C-Atom mit Hilfe desselben C-Atoms vollzieht, mit dem es zuvor am O-Atom haftete.“ Dagegen wurden o-substituierte Benzyläther zu Phenolen umgelagert: $o-C_6H_4(CH_2)(OCH_2C_6H_5) \rightarrow o-C_6H_4(CH_2CH_2C_6H_5)(OH)$. Phenyl- u. Äthyl-o-tolyläther, sowie Phenyl- β -phenäthyläther gaben keine Umlagerung, ebensowenig Phenylbenzylsulfid. Notwendig für Phenolumlagerung sind: unmittelbare Nachbarschaft der Benzylgruppe zum O-Atom u. o-Stellung der Seitenkette.

Versuche: p-Tolylbenzyläther gab *Phenyl-p-tolylcarbinol*, Nadeln aus Lg., F. 53—54°. — *cyclo-Hexylbenzyläther*, $C_{13}H_{18}O$, aus cyclo-Hexanol in Bzl.-Lsg. u. Na-Draht (Rückfluß), Zutropfen von Benzylchlorid u. Kochen. Kp.₁₇ 146°, D.₂₀ 0,9856. Wurde umgelagert zu *Phenylcyclohexylcarbinol*, Nadeln aus Lg., F. 50—51°. Kp.₁₉ 152—157°, in konz. H_2SO_4 mit lebhaft gelber Farbe l. — Dibenzyläther gab *Phenylbenzylcarbinol*, F. 62—63°, daneben auch vermutlich Stilben durch Dehydratation von Phenylbenzylcarbinol u. etwas Benzoesäure. — o-Tolylbenzyläther gab *2-Oxydibenzyl*, $HOC_6H_4CH_2CH_2C_6H_5$, Blättchen, F. 84—85°, Kp.₁₅ 177—184°. Zum Vergleich mit *2-Methyl-6-benzylphenol*, $C_{14}H_{14}O$, wurde dieses hergestellt durch Kochen von wasserfreiem Na-o-Kresolat mit Benzylchlorid. Nadelartige Krystalle aus Lg., F. 51—52°, Kp. 187—188°, Lsg. in konz. H_2SO_4 farblos. — *Benzyläther des 2,4-Dimethylphenols*, $C_{16}H_{18}O$, aus 2,4-Dimethylphenol, KOH u. Benzylchlorid, Fl., Kp.₁₈ 181—182° (korr. 186—187°), D.₁₉ 1,0455. Umlagerung zu *3-Methyl-6-oxydibenzyl*, das nur als *Phenylurethan*, $C_{22}H_{21}O_2N$, (Nadeln aus Methylalkohol, F. 114 bis 115°) isoliert wurde. — Keine Umlagerung zeigen *Phenyl- β -phenäthyläther* aus β -Phenäthylchlorid u. K-Phenolat in Ggw. von A. Ausbeute 45—50%, Kp.₂₃ 180°, D.₂₀ 1,0501 u. *Phenylbenzylsulfid*, mit 90% Ausbeute durch Erwärmen von Thiophenol, KOH u. Benzylchlorid in Ggw. von A., Krystalle, F. 41,5—42°, Kp.₂₇ 192° (korr. 197°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2028—36. 1925. Moskau, Techn. Hochschule.) HARMS.

Fritz Eisenlohr, *Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen*. Nach einleitendem Rückblick auf seine früheren Unters. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 299; C. 1921. I. 566, ferner EISENLOHR u. POLENSKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1639; C. 1924. II. 2399, EISENLOHR u. SCHULZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1808; C. 1925. I. 52) über die Verwendbarkeit des molekularen Brechungskoeffizienten zur Lsg. von Konstitutionsfragen gibt Vf. seine neueren, mit Günther Gorr (Dissert. Königsberg [1923]) unternommenen Unters. in der Reihe der *Polymethylenverb.* bekannt. Hatte sich Vf. früher (C. 1921. I. 566) nur auf die trans-Formen u. auf Literaturangaben beschränkt, so galt es jetzt, an Hand von eigenem, einwandfreiem Material eine Nachprüfung vorzunehmen u. zugleich die Verhältnisse der E-Werte in beiden raumisomeren Reihen zu unter-

suchen. Zur Darst. der cis-Formen wurde das Willstättersche Verf. (verbessert durch Schütteln von 10 Teilen Substanz, 100 Teilen Eg. u. 1 Teil Pt-Mohr in einer Sektflasche bei Zimmertemp. unter 3 Atm. H-Druck), zur Darst. der trans-Formen das Sabatiersche Ni-Verf. benutzt. — Zunächst wurde das Äquivalent für die homocycl. Sechsringbindung zu $-3,35$ (früher $-3,40$) revidiert. Für die Berechnung der „theoret.“ Werte ist es richtig, von dem am besten begründeten Wert $\text{CH}_2 = 20,56$ auszugehen. So ergeben sich z. B., wenn man auch noch den ursprünglichen Wert $\text{H}_2 = -4,99$ benutzt, für die *Dimethyl-cyclo-hexane* Werte, die von den von SKITA u. SCHNECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 144; C. 1922. I. 958) angegebenen etwas abweichen. Die von diesen Forschern aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten werden dadurch nicht beeinflusst: $E_{\text{cis}}:E_{\text{trans}} = 0,89$ (statt 0,87) u. Differenzen der E-Werte von cis- u. trans-Form in der o-, m- u. p-Reihe $= 1:2:3$. — Während Polymethylenverbb. mit zwei Substituenten nur in der Form der dichtesten Lagerung (ausgesprochene cis-Form) u. der der losesten Lagerung (ausgesprochene trans-Form) auftreten, sind bei mehr Substituenten noch andere raumisomere Formen in Betracht zu ziehen. Beispiel: *1,2,4-Trimethyl-cyclo-hexan* (*Hexahydro-ps-cunol*) kann in den schemat. wiedergegebenen Formen I.–IV. auftreten; I. mit der dichtesten Lagerung ist die cis-



Form, IV. mit der losesten Lagerung die ausgesprochene trans-Form. In der Literatur finden sich drei verschiedene Verbb. mit stetig sinkenden Konstanten: K_{pp} 146° , 142° , 140° , $D.D.^{20}$ 0,790, 0,786, 0,774, $n_D^{20} = 1,43314$, $1,43209$, $1,42916$, E-Werte $= -0,91$, $-1,04$, $-1,41$. Der ersten (SKITA u. SCHNECK, l. c.) entspricht nach den höchsten Konstanten u. der Art der Darst. (saure Pt-Hydrierung) sicher Form I., der zweiten (Darst. mit $\text{Na} + \text{A}$.) geben dieselben Autoren Form II., die Konfiguration der dritten durch Ni-Hydrierung dargestellten (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 420. 92; C. 1920. I. 631) wird offen gelassen. Von den beiden Präparaten des Vfs., die auf Grund der Beziehungen ihrer E-Werte zu denen der anderen Trimethyl-cyclo-hexane (vgl. unten) für rein gehalten werden, stimmt das durch Pt-Hydrierung erhaltene mit $E = -0,88$ bestens mit der ersten der obigen Verbb. überein, während das durch Ni-Hydrierung erhaltene mit $E = -1,16$ stark von der dritten Verb. abweicht. Nun läßt sich das Präparat des Vfs. mittels des Quotienten der E-Werte in enge Beziehung zum *trans-Hexahydromesitylen* bringen (vgl. unten), u. da dieses nur in einer Form denkbar ist, so muß auch in dem fraglichen Präparat die ausgesprochene trans-Form, also IV., vorliegen. Da der Unterschied zwischen den beiden Extremen I. u. IV. nur 0,28 beträgt, so erscheint es fraglich, ob sich auch die Formen II. u. III. durch den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ noch zu erkennen geben.

Bei der Substitution im cyclo-Pentan u. cyclo-Hexan nimmt CH_3 wieder eine Sonderstellung ein. Setzt man für die Ringbindung die Dekremente $-4,25$ (Fünfring) $-3,35$ (Sechsring) ein, so ergeben sich bei Substitution durch CH_3 die Werte $E = -0,57$ (Fünfring), $-0,71$ (Sechsring), durch C_2H_5 bis $i\text{-C}_4\text{H}_9$ die Mittelwerte $E = -0,50$ (Fünfring), $-0,54$ (Sechsring). Verzweigung der Seitenkette ist auch hier ohne Einfluß. — Während die für die *Dimethyl-cyclo-hexane* gefundenen Werte, wie schon oben gesagt, innerhalb enger Grenzen mit den von SKITA u. SCHNECK angegebenen übereinstimmen, ist dies bzgl. der *Methyl-cyclo-hexanole* u. *-hexanone* nur teilweise der Fall, sodaß hier die von jenen Autoren gefundenen Werte keine Berücksichtigung finden. Die Mittel-E-Werte der cis- u. trans-Alkohole fallen jeweils mit den E-Werten der zugehörigen Ketone zusammen. Bzgl. des

Name	Kp. °	mm	D. ₄ ²⁰	n _D ²⁰	E-Wert
cyclo-Pentan	50,0	756	0,7510	1,406 09	-0,01
Methyl-cyclo-pentan	70,0—70,5	755	0,7459	1,409 47	-0,57
Äthyl- " "	100,5—101,0	756	0,7610	1,418 40	-0,51
Propyl- " "	129,5	754	0,7718	1,424 70	-0,46
i-Propyl- " "	128—129	754	0,7717	1,424 70	-0,48
i-Butyl- " "	148—149	756	0,7795	1,429 50	-0,47
cyclo-Hexan	80,3	750	0,7783	1,426 80	-0,01
Methyl-cyclo-hexan	100,0	758	0,7748	1,426 30	-0,64
" " " "	100,0	770	0,7725	1,425 00	-0,77
Äthyl- " "	129,5	756	0,7840	1,432 51	-0,50
Propyl- " "	154,5—155,5	756	0,7898	1,435 92	-0,57
i-Propyl- " "	152—153	756	0,7902	1,436 42	-0,50
i-Butyl- " "	169	754	0,7950	1,439 04	-0,56
cis-o-Dimethyl-cyclo-hexan	126,5	750	0,7822	1,430 60	-0,72
trans-o- " " " "	124,5	755	0,7798	1,429 90	-0,79
cis-m- " " " "	121,0	760	0,7735	1,426 00	-1,23
trans-m- " " " "	119	756	—	1,424 80	-1,37
cis-p- " " " "	120,5	755	0,7671	1,422 70	-1,60
trans-p- " " " "	119,0—119,5	760	0,7638	1,421 20	-1,77
cis-Hexahydrohemellithol	144—146	755	0,7930	1,436 82	-0,45
trans- " " " "	142—146,5	762	0,7914	1,435 82	-0,58
cis-Hexahydro-ps-cumol	141,5	760	0,7850	1,433 41	-0,88
trans- " " " "	138,5—139,5	755	0,7813	1,431 21	-1,16
cis-Hexahydromesitylen	140,0—140,5	752	0,7773	1,430 10	-1,30
trans- " " " "	138—139	761	0,7720	1,427 10	-1,67
cis-Hexahydro-i-durol	168—170	762	0,8166	1,448 47	+0,77
trans- " " " "	162—164	765	0,8140	1,446 57	+0,51
cis-Hexahydrodurol	171	755	0,8122	1,446 47	+0,50
trans- " " " "	166—168	760	0,8100	1,444 46	+0,21
" " " "	169—170	765	—	1,445 27	+0,32
(neues Präparat)					
cis-o-Methyl-cyclo-hexanol	170,0	755	0,9280	1,462 25	-0,24
trans-o- " " " "	168,5	750	0,9254	1,461 65	-0,32
cis-m- " " " "	175,5	760	0,9250	1,460 86	-0,41
trans-m- " " " "	174,5—174,7	762	0,9234	1,459 31	-0,58
cis-p- " " " "	175,5	760	0,9223	1,459 26	-0,58
trans-p- " " " "	174,5	760	0,9172	1,457 27	-0,81
o-Methyl-cyclo-hexanon	165,0	757	0,9240	1,447 47	-0,27
m- " " " "	170,5	755	0,9182	1,445 26	-0,52
p- " " " "	171,0	748	0,9130	1,443 36	-0,73
Propyl-cyclo-penten	131—133	760	0,8062	1,450 47	+0,67
i-Butyl- " " " "	152—154	758	0,8203	1,460 46	+1,68
Methyl-cyclo-hexen	108,0—108,5	769	0,8106	1,450 17	-0,03
Äthyl- " " " "	134,0—134,5	760	0,8217	1,460 20	+0,83
Propyl- " " " "	157,5—158,5	756	0,8210	1,462 51	+1,03
i-Butyl- " " " "	172—174,5	755	0,8401	1,471 66	+2,23

zahlenmäßigen Zusammenhangs der E-Werte von KW-stoffen, Alkoholen u. Ketonen müssen die früher (C. 1921. I. 566) abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten eingeschränkt werden, wie dies schon v. AUWERS u. KOLLIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 21: C. 1922. I. 450) für den 1,4-Fall erwiesen haben. Es haben sich nämlich nur solche Zusammenhänge bestätigt, die in Quotienten der E-Werte ihren Ausdruck finden, während die in Differenzen der E-Werte auszudrückenden Regelmäßigkeiten nur jeweils für eine spezielle Reihe gelten. So ist im Mittel: $E_{cis} : E_{trans} = 0,89$ bei den KW-stoffen, $= 0,73$ bei den Alkoholen, $E_m : E_p = 0,75$ für alle drei Verbindungsreihen. Dagegen trifft die für Benzol-KW-stoffe gültige Regel $E_p - E_o = 0,5 \times$ Zahl der Substituenten hier nur für die trans-KW-stoffe zu. Die Differenzen

der E-Werte entsprechender KW-stoffe u. Alkohole bzw. Ketone sind nur für die jeweils zusammengehörigen cis- u. trans-Formen gleich. Betrachtet man die cis- u. trans-Reihe jede für sich, so verhalten sich die E-Werte der KW-stoffe zu denen der Alkohole in ersterer etwa wie 3:1, in letzterer wie 2,5:1. — In der Reihe der *Trimethyl-cyclo-hexane* liegen die Verhältnisse ähnlich. $E_{cis} : E_{trans} = 0,77$; $E_v : E_a = 0,35$ (cis u. trans); $E_v : E_a = 0,51$ (cis), 0,50 (trans); $E_a : E_s = 0,68$ (cis), 0,69 (trans). Dagegen: $E_a - E_v = 0,85$ (cis), 1,09 (trans), während sich nach den Verhältnissen in der Benzolreihe eine konstante Differenz von $0,5 \times 3$ finden sollte. — Von den *Tetramethyl-cyclo-hexanen* wurden bisher nur die a. u. s. Form untersucht. Die E-Werte sind zum ersten Mal positiv. Zu ihnen steigen die Depressionen der Dimethyl-cyclo-hexane über die der Trimethyl-cyclo-hexane allmählich an. Wie bei diesen die trans-Formen die höheren negativen E-Werte aufweisen, so besitzen hier die cis-Formen die höheren positiven E-Werte. Die Quotienten müssen daher reziprok gebildet werden. Indessen ergibt sich: $E_{trans} : E_{cis} = 0,66$ (Hexahydro-i-durol), = 0,42 (Hexahydrodurol). Durch Interpolation wird gezeigt, daß die Abweichung von der Unreinheit des trans-Hexahydrodurols herrührt, u. in der Tat läßt eine Korrekturanmerkung erkennen, daß inzwischen ein reines Präparat erhalten wurde.

Versuche. *cyclo-Pentanreihe*. *cyclo-Pentan*: Aus cyclo-Pentanon, Hydrierung in Ä. (+ Pt) zu cyclo-Pentanol, H₂O-Abspaltung mittels P₂O₅ zu cyclo-Penten, Hydrierung desselben. *Alkyl-cyclo-pentane*: Aus cyclo-Pentanon + RMgX, weitere Behandlung der Alkyl-cyclo-pentane wie vorst. — *cyclo-Hexanreihe*. *cyclo-Hexan*: Durch Hydrieren von Bzl. nach beiden Verff. *Methyl-cyclo-hexan*: 1) Durch Hydrieren von Toluol (+ Pt), 2) aus cyclo-Hexanon + CH₃MgJ usw., 3) aus p- u. o-Methyl-cyclo-hexanonsemicarbazone nach dem Wolffschen Verf. *Alkyl-cyclo-hexane*: Aus cyclo-Hexanon analog wie in der cyclo-Pentanreihe. *Di-, Tri- u. Tetramethyl-cyclo-hexane*: Durch Hydrieren der nach bekannter Verff. synthet. gewonnenen Benzolhomologen. *Methyl-cyclo-hexanole*: Durch Hydrieren der teilweise synthet. gewonnenen Kresole. *Methyl-cyclo-hexanone*: Durch Oxydation der vorigen (cis u. trans) mit Beckmannscher Mischung u. Reinigung über die Semicarbazone. — Den in der Tabelle zusammengestellten Konstanten dieser Verbb. sind diejenigen einiger *cyclo-Pentene* u. *cyclo-Hexene* beigefügt. Die hohen positiven E-Werte der letzteren lassen auf semicycl. Verbb. schließen, da die cyclo-Hexene mit endocycl. Doppelbindung viel geringere Überschüßwerte aufweisen (vgl. C. 1921. I. 566). (Fortachr. d. Ch., Physik u. physik. Ch. Serie B. 18. Nr. 9. 1—48. 1925. Königsberg, Univ.) LB.

Clarence E. Garland und E. Emmet Reid, *Einige neue Derivate des cyclo-Hexanons*. Durch Kondensation von je 2 Moll. *p-Toluylaldehyd*, *2,4-Dimethylbenzaldehyd* u. *p-Brombenzaldehyd* mit 1 Mol. *cyclo-Hexanon* bzw. von 1 Mol. *Furfurol* mit 1 Mol. *o-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanon* wurden 2,6-disubstituierte ungesätt. cyclo-Hexanone gewonnen, die den aus arom. Aldehyden u. den einfacheren aliph. Ketonen erhaltenen Verbb. sehr ähnlich sind. Im allgemeinen sind sie in k. organ. Lösungsm. weniger l., haben höhere FF. u. kristallisieren besser. Die gelblich-oranger Farbe ist den beiden der Carbonylgruppe benachbarten Doppelbindungen zuzuschreiben; mit Säuren bilden sie stark gefärbte Salze (Halochromie). Die Doppelbindungen sind gegen Halogen sehr reaktionsfähig, besonders gegen Br. Neben diesen disubstituierten Prodd. entstehen monosubstituierte, die jedoch sehr schwer rein zu isolieren sind, da augenscheinlich die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Substitution größer ist als die der ersten Substitution. Propion-, Butyr- u. Heptylaldehyd reagierten nicht mit cyclo-Hexanon; unter den angewandten Bedingungen kondensierten sich diese Aldehyde mit sich selbst u. ließen das Keton unverändert. — Durch katalyt. Hydrierung über Pt-Oxyd wurden aus den ungesätt. Ketonen gesätt. 2,6-Diaryl-cyclo-hexanone erhalten, die farblos waren, da durch die

Hydrierung die Chromophorgruppen verschwunden sind. — Weder die gesätt., noch die ungesätt. 2,6-disubstituierten Ketone reagieren mit Semicarbazid, wahrscheinlich wegen der beiden benachbarten Aryle. — Durch Einw. von Methyl- u. Äthyl-MgBr auf o-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanon wurden tertiäre Alkohole (1-Methyl- bzw. 1-Äthyl-2-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanol) erhalten, die bei der Hydrierung die entsprechenden gesätt. Alkohole (1-Methyl- bzw. 1-Äthyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexanol) lieferten. Durch Wasserabspaltung entstanden aus den gesätt. u. ungesätt. Alkoholen die entsprechenden ungesätt. KW-stoffe, die bei der Hydrierung in gesätt. KW-stoffe übergehen.

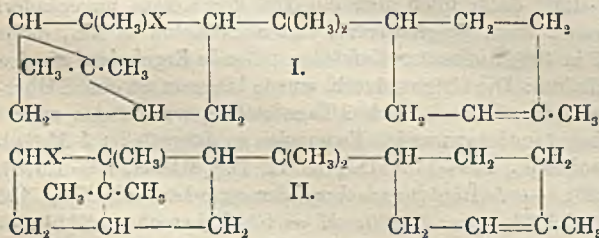
Versuchsteil. Käufliches *cyclo-Hexanol* (mit 14% Ketongehalt) wurde bei 280° über Cu gelcitet, wobei jedoch nur 36% *cyclo-Hexanon* erhalten wurden, der Rest ist anscheinend zu Tetrahydrobenzol, cyclo-Hexan u. Bzl. zers. Oxydation mit Chromatmischung ergab bei niedriger Temp. (Eiskühlung) 65% Ausbeute an Keton; das erhaltene Keton wurde über die Bisulfidverb. gereinigt u. mit Wasserdampf dest., Kp. 156,1—156,8°. — 2-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanon, aus cyclo-Hexanon durch Behandlung mit trockenem HCl unter Eiskühlung; ein krystallin. erhaltenes Zwischenprod. (F. 41—43°) gab beim Erhitzen HCl ab, durch Zers. mit Sodalsg. wurde das freie Keton erhalten, Kp.₂₀ 150—152°, Kp.₇₆₀ 273—275°, D.¹⁸ 1,005, $n = 1,5032$. — Oxim, F. 146—150°. — Semicarbazon, F. 179—181°. — Die Kondensationen des cyclo-Hexanons bzw. des o-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanons mit den Aldehyden wurden in alkoh. Lsg. (+ 10%ig. NaOH) bei Zimmertemp. vorgenommen; beim Stehen schieden sich die Prodd. in gelben Krystallen ab, die aus Eg. umkrystallisiert wurden; sie sind ll. in A. u. Ä.; Ausbeuten 60—70%. Nach diesem Verf. wurden dargestellt: 2,6-Bis-(4-methylbenzyliden)-cyclo-hexanon, Nadeln, F. 170,1°. — 2,6-Bis-(2,4-dimethylbenzyliden)-cyclo-hexanon, Prismen, F. 115,5°. — 2-Furfuryliden-6-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanon, Tafeln, F. 80°. — 2,6-Bis-(p-brombenzyliden)-cyclo-hexanon, Tafeln, F. 155,7°. — Br wird von den ungesätt. Ketonen glatt aufgenommen. — 2,6-Dibenzyliden-cyclo-hexanon-tetrabromid, C₂₀H₁₈OBr₄, aus dem entsprechenden ungesätt. Keton u. Br in Chlf.-Lsg., weiße, prismat. Krystalle aus A., F. 184° (Zers.). — Die Hydrierung der ungesätt. Ketone erfolgte in alkoh. Lsg. durch Schütteln bei Zimmertemp. mit Pt-Oxyd als Katalysator bei 1—2 at Druck, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden war. Beim Abfiltrieren des Pt blieben beträchtliche Mengen des letzteren kolloidal in Lsg.; durch kurzes Kochen mit Soda wurde Pt prakt. quantitativ gefällt. Die aus den vorerwähnten ungesätt. Ketonen erhaltenen Hydrierungsprodd. waren: 2,6-Dibenzyl-cyclo-hexanon, Tafeln, F. 121°. — 2,6-Bis-(4-methylbenzyl)-cyclo-hexanon, Tafeln, F. 111,8°. — 2,6-Bis-(2,4-dimethylbenzyl)-cyclo-hexanon, Nadeln, F. 105°. — 2,6-Bis-(p-chlorbenzyl)-cyclo-hexanon, Nadeln, F. 143°. — 2,6-Dianisyl-cyclo-hexanon, Tafeln, F. 157°. — 2,6-Dipiperonyl-cyclo-hexanon, Nadeln, F. 146°. — Darst. tertiärer Alkohole aus 2-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanon u. Grignardverb.: Neben den Alkoholen entstanden immer die durch Dehydratation gebildeten ungesätt. KW-stoffe. Bei Anwendung der Grignardverb. in 10% Überschuß entstanden 7% KW-stoff, dafür blieb aber ein Teil des Ketons unverändert zurück; bei Anwendung von 2 Moll. Grignardverb. trat alles Keton in Rk., dafür entstand aber der KW-stoff in 40% Ausbeute. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden nach folgender Methode erhalten: Die Grignardverb. wurde langsam zu einem Überschuß des Ketons zugegeben; das Gemisch blieb 3 Tage stehen, worauf das unveränderte Keton mit Semicarbazid entfernt wurde. Es wurden so dargestellt: 1-Methyl-2-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanol, Kp.₂₀ 146—148°, D.₄ 0,9972, D.₂₀ 0,9841, $n = 1,5107$, $M = 58,57$ (berechnet 58,89). — 1-Äthyl-2-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanol, Kp.₂₀ 155 bis 157°, D.₄ 0,9993, D.₂₀ 0,9863, $n = 1,5120$, $M = 62,85$ (berechnet 63,51). — Acetylverb. wurden nur in ganz geringer Ausbeute erhalten, da diese Alkohole anscheinend leichter dehydratisiert als verestert werden. Ebenso erfolgte mit Di-

phenylharnstoffchlorid in Pyridin Dehydratation statt B. des Urethans. — *1-Methyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexanol*, aus dem ungesätt. Alkohol durch katalyt. Hydrierung, wie oben angegeben, Kp_{20} 148,5—150°, D_4^0 0,9850, D_{20}^0 0,9719, $n = 1,5019$, $M = 59,23$ (berechnet 59,36). — *1-Äthyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexanol*, aus dem ungesätt. Alkohol, Kp_{20} 154—156°, D_4^0 0,9927, D_{20}^0 0,9778, $n = 1,5058$, $M = 63,21$ (berechnet 63,98). — Die Dehydratation der Alkohole wurde durch 5—6-std. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 165—170° vorgenommen; die ungesätt. KW-stoffe wurden durch Wasserdampfdest. abgetrennt: *1-Methyl-6-cyclo-hexyliden-Ä'-cyclo-hexen*, aus *1-Methyl-2-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanol*, Kp_{20} 130—132°, D_4^0 0,9432, D_{20}^0 0,9282, $n = 1,5165$, $M = 56,80$ (berechnet 56,90). — *1-Äthyl-6-cyclo-hexyliden-Ä'-cyclo-hexen*, aus *1-Äthyl-2-cyclo-hexyliden-cyclo-hexanol*, Kp_{20} 139—141°, D_4^0 0,9461, D_{20}^0 0,9308, $n = 1,5172$, $M = 61,22$ (berechnet 61,52). — *1-Äthyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexen-6*, aus *1-Äthyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexanol*, Kp_{20} 141—143°, D_4^0 0,9406, D_{20}^0 0,9274, $n = 1,5108$, $M = 61,53$ (berechnet 61,98). — Die katalyt. Hydrierung der ungesätt. KW-stoffe ergab die entsprechenden gesätt. KW-stoffe. — *1-Methyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexan*, aus *1-Methyl-6-cyclo-hexyliden-Ä'-cyclo-hexen* (mit Pt-Oxyd), Kp_{20} 131—133,5°, D_4^0 0,9203, D_{20}^0 0,9058, $n = 1,4968$, $M = 57,55$ (berechnet 57,84). — *1-Äthyl-2-cyclo-hexyl-cyclo-hexan*, aus *1-Äthyl-6-cyclo-hexyliden-Ä'-cyclo-hexen*, Kp_{20} 141—142,5°, D_4^0 0,9240, D_{20}^0 0,9126, $n = 1,4964$, $M = 62,44$ (berechnet 62,11). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2333—40. 1925. Baltimore, Maryland, JOHN HOPKINS Univ.)

ZANDER.

I. Kondakow und S. Saprikin, *Über die Chemie der Terpene. III. Über synthetische Diterpene und Polyterpene. Eigene Untersuchungen.* (II. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 918; C. 1925. II. 2143.) Nachdem KONDAKOW (Journ. f. prakt. Ch. 65. 99 [1902]) gezeigt hat, daß sich in der Terpenreihe Hydrohalogenide an ungesätt. KW-stoffe addieren, u. daß letztere die Fähigkeit besitzen, ersteren H Hal zu entziehen, mußte sich die Synthese von Di- u. Polyterpenen aus Monoterpenen von bestimmter Struktur ermöglichen lassen. Dies ist, wie die folgenden Verss. beweisen, der Fall. — 1. Molekulare Mengen *l*-Pinen u. *Limonenhydrochlorid* (das dem α -Terpineol entsprechende Chlorid) werden 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Fraktionierte Dest. liefert nach Übergang von KW-stoffen (Limonen, Pinen, Camphen) u. Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid) ein sehr hoch sd., 8—9% Cl ($C_{20}H_{32}$, HCl erfordert 11,5% Cl) enthaltendes Prod., schließlich *Polyterpene* (ein viscoses u. ein festes, kolophonumähnliches). Das Cl-haltige Prod. gibt nach Behandlung mit KOH oder Na ein *Diterpen*, $C_{20}H_{32}$, Kp_{11} 174—178°, $\alpha_D = \pm 0$, $D_{17.5}^{17.5}$ 0,933, $n_D = 1,51983$, $M_D = 89,40$, Mol.-Gew. 268; 259. — 2. Mit *d*-Pinen verläuft der Vers. ebenso. Dagegen kondensiert sich *Limonenhydrochlorid* nicht mit Camphen, Dipenten, Terpinolen u. Terpinen. — 3. An Stelle von Hydrohalogeniden lassen sich auch die entsprechenden Alkohole gebrauchen. *l*-Pinen u. α -*Terpineol* werden 5 Stdn. auf 250° erhitzt, dann mit Dampf dest. Aus dem nicht flüchtigen Teil werden ein dem obigen fast gleiches Diterpen, darauf eine Fraktion vom Kp_{11} 250°,

schließlich wieder ein kolophonumartiges Prod. gewonnen. Diterpenalkohole haben sich nicht gebildet. — Von den verschiedenen für das primäre Additionsprod. möglichen Formeln seien I. u. II. (X = Halogen, OH usw.) angeführt.



Um die so gewonnenen Diterpene mit den nach älteren Verff. erhältlichen zu

vergleichen, wurde eine Anzahl dieser mit l- u. d-Pinen durchgeführt. — 1. Darst. von *Colophen* mit konz. H_2SO_4 nach DEVILLE. — 2. Dasselbe mittels Eg. + 50%ig. H_2SO_4 bei 60° nach BERTRAM-WALBAUM. Nach diesem Verf. liefert auch Limonen ein Diterpen, offenbar unter primärer B. von Terpeneolester, der sich an unverändertes Limonen anlagert, wonach Abspaltung der Säure u. innere Ringbildung erfolgt. — 3. Einw. von $SbCl_5$ nach RIBAN. Reines Pinen liefert hierbei 50% Di- u. 40% Polyterpen. — 4. Einw. von J in Ggw. von AlJ_3 nach FRANKFORTER u. POPPE. B. von 17% Di- u. 56% Polyterpen. Intermediäre B. von Pinenjodid konnte nicht festgestellt werden, eine solche Annahme ist auch unnötig, da die Ggw. von Al-Halogeniden oder ähnlichen Salzen allein genügt, wie die folgenden Verss. zeigen. — 5. Einw. von $AlCl_3$. B. von 20% Di- u. 50% Polyterpen. — 6. Einw. von $FeCl_3$. — 7. Einw. von BF_3 . B. von 70% Diterpen. — Ohne auf die einzelnen Verss. näher eingehen zu können, läßt sich zusammenfassend sagen, daß sämtliche Diterpene, von unerheblichen Abweichungen in den Konstanten abgesehen, unter sich u. mit den zu Anfang beschriebenen rein synthet. Diterpenen ident. sind. Daraus ist weiter zu folgern, daß allen ein gemeinsamer Bildungsprozeß zugrunde liegen muß, wahrscheinlich so, wie er sich aus den synthet. Verss. ableiten läßt. Die Diterpene sind, über Na dest., farb- u. geruchlose, bitter schmeckende, sirupöse, hellblau fluoreszierende Fll., unl. in k., l. in h. A., CH_3OH , Glycerin, zl. in Amylalkohol, Eg., ll. in Ä., Bzl., Toluol, PAc., Chlf., Aceton, CS_2 , Essigester, gute Lösungsm. für Harze u. Balsame. Addieren Br (danach Abspaltung von HBr) u. HHal; die HCl-Additionsprodd. enthalten nur ca. 8% Cl. Absorbieren langsam O, werden von $KMnO_4$ unter B. campherartig riechender, bei 196–220° (12 mm) sd., in A. l. Prodd. oxydiert, energischer von Ozon u. HNO_3 . Bilden beim Erhitzen mit S kein Reten oder dessen Derivv. Zerfallen bei hohem Erhitzen für sich in Monoterpene. Besonders die HHal-Additionsprodd. lassen erkennen, daß Gemische von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen vorliegen; auch besitzen die aus den Additionsprodd. regenerierten Diterpene andere Eigenschaften als die ursprünglichen. — Die Diterpene aus Limonen sind denen aus Pinen äußerst ähnlich, dagegen sind die aus Phellandren von beiden verschieden u. besitzen wahrscheinlich eine andere Struktur. — Die synthet. Diterpene sind durchaus verschieden von den bekannten natürlichen. Das ist verständlich, da in den synthet. die beiden Monoterpenringe unverändert oder höchstens isomerisiert miteinander verbunden, in den natürlichen jedoch zu einem Hydronaphthalin- oder -phenanthrenderiv. verschmolzen sind. Übergänge von der einen zur anderen Gruppe sind möglich. Dagegen besteht keine Beziehung zwischen den synthet. Diterpenen u. den Harzsäuren. Die synthet. Diterpene enthalten vielleicht Trimethylen- u. cyclo-Butanringe, deren Existenz in den natürlichen nicht erwiesen ist.

Bei fast allen obigen Verss. erhält man nach Übergang der Diterpene mehr oder weniger große Mengen sehr viscoser Fraktionen, die zwischen 235 u. 250° (11 mm) sd., bestehend aus *Triterpenen*, $C_{30}H_{48}$. Das Prod. aus dem $SbCl_5$ -Verf. besaß nach weiterer Fraktionierung Kp_{11} 250–255°, $D_{25.5}^{20}$ 0,890, $\alpha_D^{20} = -1^\circ 30'$ (in Bzl.), abweichend von dem Dizingiberen von SEMMLER. — Nach Übergang der Triterpenfraktion bleibt ein fester Rückstand, der bei den $AlCl_3$ -, $SbCl_5$ - u. BF_3 -Verff. bis zu 50% beträgt, bei den H_2SO_4 -Verf. geringer u. bei dem synthet. Verf. der Vf. sehr gering ist. Das Prod., in dem *Tetraterpene* vorliegen, schm. meist bei 75–80°, löst sich in denselben Medien wie die Diterpene, ist sehr luftbeständig u. äußerlich dem Kolophonium sehr ähnlich, auch wie dieses verwendbar, obwohl es chem. mit demselben nichts gemein hat u. daher auch nicht als Harz bezeichnet werden sollte. — Im Gegensatz zu dem elektrosynthet. Verf. von LOSANITCH, bei dem aus Terpenen unter H-Verlust hochmol. *Polyterpene* erhalten werden, ent-

stehen bei den chem. Synthesen keine höhermol. Prodd. als Tetraterpene. Bemerkenswert ist auch, daß die chem. Synthese mehr gerade (tetra) als ungerade (tri) Polyterpene liefert, während es bei der Elektrosynthese umgekehrt ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1045—69. 1925.)

LINDENBAUM.

S. Takagi und M. Tanaka, *Über eine Bildungsweise des Thymols und Carvacrols*. Erhitzt man 1 Mol. *Menthon* mit 2 Atomen S auf ca. 220°, so erhält man mit ca. 25% Ausbeute *Thymol*. *Menthol* wird bei gleicher Behandlung nicht verändert. *α-Thuon*, *Carvenon* u. *Carvon* liefern beim Erhitzen mit S *Carvacrol*, dagegen *i-Pulegol*, *i-Pulegon* u. *Citronellal* keine nennenswerten Prodd. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 517. 15.)

LINDENBAUM.

B. V. Bhide und J. J. Sudborough, *Untersuchungen über die Veresterung*. (Vgl. ADVANI u. SUDBOROUGH, Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 41; C. 1923. III. 997.) Die Veresterungen wurden mit A. (HCl als Katalysator) bei 25° vorgenommen. In der Reihe der einbas. aliphat. Carbonsäuren mit gerader C-Kette wurden für k_1 (mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl) nach der Formel von GOLDSCHMIDT u. UBY (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 728; C. 1908. I. 117) folgende Werte erhalten: *Essigsäure* 0,796, *Propionsäure* 0,550, *n-Buttersäure* 0,270, *n-Valeriansäure* 0,268, *Capronsäure* 0,267, *n-Nonylsäure* 0,270, *n-Decylsäure* 0,269, *n-Laurinsäure* 0,272, *Myristinsäure* 0,269, *Palmitinsäure* 0,276, *Stearinsäure* 0,276, *Allylessigsäure* 0,274, *Ericasäure* 0,279, *Brassidinsäure* 0,273. Aus den letzten drei Beispielen ist zu ersehen, daß eine Doppelbindung in genügend weitem Abstände von der Carboxylgruppe keinen Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit hat. — Die Werte bei den Säuren mit verzweigter C-Kette sind: *i-Buttersäure* 0,156, *i-Propylessigsäure* 0,0518, *3-Methyl-n-valeriansäure* 0,247, *4-Methyl-n-hexylsäure* 0,267. Bis zur n. Valeriansäure verursacht die Einführung einer Methylgruppe eine Verringerung von k_1 , bei der n. Hexylsäure erfolgt keine Veränderung mehr. — Für dialkylierte Essigsäure ergeben sich folgende Werte: *Dimethylessigsäure* 0,156, *Methyläthylelessigsäure* 0,038, *Methyl-n-propylessigsäure* 0,0393, *Methyl-n-butylessigsäure* 0,0345, *Methylallylessigsäure* 0,0421, *Methyl-i-propylessigsäure* 0,0110, *Methyl-i-butylessigsäure* 0,0318, *Diäthylelessigsäure* 0,0031, *Äthyl-n-propylessigsäure* 0,0031, *Äthyl-n-butylessigsäure* 0,00283, *Di-n-propylessigsäure* 0,00285. Die *i-Propyl*gruppe hat einen größeren herabsetzenden Einfluß auf k_1 , als die *n-Propyl*- u. die *n-Butyl*gruppe, wie es auch bei den monosubstituierten Essigsäuren der Fall ist. — Die *Benzyl*gruppe bewirkt in der Essigsäure geringere Herabsetzung von k_1 , als die *Äthyl*gruppe: *Hydrozimsäure* 0,321, *Methylbenzylelessigsäure* 0,0553. — Bei den gesätt. zweibas. Säuren wurden folgende Werte für k_1 gemessen: *Bernsteinsäure* 0,217, *Glutarsäure* 0,314, *Adipinsäure* 0,301, *Pimelinsäure* 0,282, *Korksäure* 0,264; aus dem letzten Wert ist zu ersehen, daß alle γ -substituierten Buttersäuren prakt. die gleiche Veresterungsgeschwindigkeit (0,265) haben. — Mit Ausnahme der *cyclo-Propancarbonsäure* werden die *Poly*methylenmonocarbonsäuren leichter verestert als ihre Analogen mit offener Kette: *bicyclo-[0,1,4]-Heptan-7-carbonsäure* 0,0137, *cyclo-Propancarbonsäure* 0,0320, *cyclo-Heptancarbonsäure* 0,0499, *cyclo-Hexancarbonsäure* 0,0812, *cyclo-Pentancarbonsäure* 0,196, *cyclo-Butancarbonsäure* 0,544. — Zum Vergleich wurde k_1 bei den Benzolcarbonsäuren gemessen; hier ergeben sich viel geringere Werte als bei den perhydrierten Säuren: *Benzoesäure* 0,00242, *p-Toluylsäure* 0,00197, *m-Toluylsäure* 0,00261, *o-Toluylsäure* 0,000718, *Hexahydro-p-toluylsäure* 0,08509, *Hexahydro-m-toluylsäure* 0,0827, *Hexahydro-o-toluylsäure* —; bei größerer Entfernung der Phenylgruppe von der Carboxylgruppe bewirkt die Red. des Ringes Erhöhung von k_1 , wie aus folgenden Werten zu ersehen ist: *cyclo-Hexylelessigsäure* 0,0809, *Phenylelessigsäure* 0,320; β -*cyclo-Hexylpropionsäure* 0,141, β -*Phenylpropionsäure* 0,321. — Der Einfluß einer p-ständigen Methylgruppe einer aromat. Säure auf k_1 ist nur gering: *Benzoessäure* 0,00242, *p-Toluylsäure* 0,00197, *1-cyclo-Hexen-1-essigsäure* 0,108, *p-Methyl-1-cyclo-hexen-1-essig-*

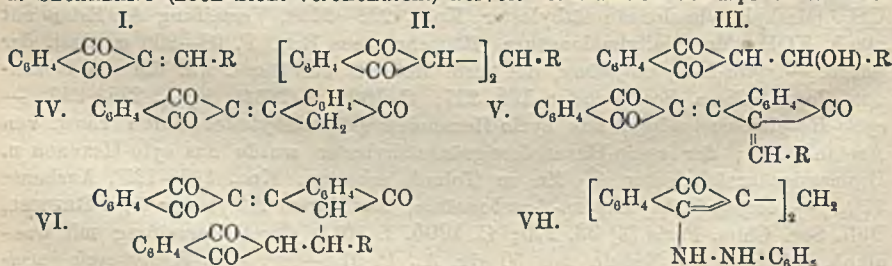
säure 0,118, *cyclo-Hexylidenessigsäure* 0,00228, *p-Methyl-cyclo-hexylidenessigsäure* 0,00234, *cyclo-Hexylessigsäure* 0,0809, *p-Methyl-cyclo-hexylessigsäure* 0,0899. — Der Einfluß von Doppelbindungen im Mol. auf die Veresterungsgeschwindigkeiten von einbas. Säuren ergibt sich aus folgender Zusammenstellung: *cyclo-Hexylessigsäure* 0,0809, *1-cyclo-Hexen-1-essigsäure* 0,108, *cyclo-Hexylidenessigsäure* 0,00228, *p-Methyl-1-cyclo-hexen-1-essigsäure* 0,118, *p-Methyl-cyclo-hexylidenessigsäure* 0,00234, Δ^2 *Tetrahydrobenzoesäure* 0,0829, Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäure* 0,00220, *2-cyclo-Hexen-1-essigsäure* 0,0731. — Interessant ist der Vergleich von k_1 der gesätt. Säuren mit k_1 ihrer α, β - bzw. β, γ -ungesätt. Analogen; das Verhältnis von k_1 der gesätt. Säure zu k_1 der α, β -ungesätt. Säure ist bei: *n-Buttersäure*: *Crotonsäure* = 39:1, β -*Phenylpropionsäure*: *Zimtsäure* = 50:1, *Bernsteinthylestersäure*: *Malceinthylestersäure* = 20:1, *n-Valeriansäure*: β -*Äthylacrylsäure* = 36:1, *Hydratropasäure*: *Tropasäure* = 51:1, *i-Valeriansäure*: *Dimethylacrylsäure* 43:1, *Methyl-i-propylessigsäure*: *Trimethylacrylsäure* 30:1, β -*Furfurylpropionsäure*: β -*Furfurylacrylsäure* = 61:1, δ -*Phenyl-n-valeriansäure*: *Phenylpropylidenessigsäure* = 30:1, *cyclo-Hexylessigsäure*: *cyclo-Hexylidenessigsäure* = 35:1, *p-Methyl-cyclo-hexylessigsäure*: *p-Methyl-cyclo-hexylidenessigsäure* = 38:1, *Hexahydrobenzoesäure*: Δ^1 -*Tetrahydrobenzoesäure* = 37:1. Das Verhältnis von k_1 der gesätt. Säure zu k_1 der entsprechenden β, γ -ungesätt. Säure ist dagegen bei: *n-Hexylsäure*: *Hydrosorbinsäure* = 1:1,32, γ -*Phenyl-n-buttersäure*: *Phenylcrotonsäure* = 1:1,57, *n-Valeriansäure*: *Äthylidenpropionsäure* = 1:1,40, δ -*Phenyl-n-valeriansäure*: β -*Phenyläthylidenpropionsäure* 1:2,07, *cyclo-Hexylessigsäure*: *cyclo-Hexenessigsäure* 1:1,33, *Hexahydrobenzoesäure*: Δ^2 -*Tetrahydrobenzoesäure* = 1:1,02. — Der Vergleich von *Benzoesäure* (0,00240) mit *cyclo-Heptadecatriencarbonsäure* (0,00184) ergibt für das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten 1:0,78. — Di-o-substituierte Tetrahydrobenzoesäuren, wie die α - u. β -*cyclo-Geraniumsäure* (2,2,6-Trimethyl- Δ^5 -*cyclo-hexen-1-carbonsäure* bzw. 2,2,6-Trimethyl- Δ^6 -*cyclo-hexen-1-carbonsäure*), ließen sich nicht mit A. + HCl bei 25° verestern.

Einige der untersuchten Säuren wurden neu dargestellt: *Allylessigsäure*, aus *Allylmalonsäure* durch Dest. (CO_2 -Abspaltung), fast theoret. Ausbeute, Kp.₆₈₅ 185 bis 186°. — *i-Amylessigsäure*, aus *i-Amylmalonsäure* durch Dest., Ausbeute 90%, Kp.₆₈₅ 200—206°. — Die dialkylierten Essigsäuren wurden in den meisten Fällen aus den entsprechenden Malonsäuren durch Dest. (CO_2 -Abspaltung) dargestellt; bei der Darst. der letzteren hatte der Wassergehalt der benutzten Alkohole einen bedeutenden Einfluß auf die Ausbeute. Bei der Darst. des *n-Butylmalonsäureäthylesters* betrug die Ausbeute mit 95%ig. A. nur 20%, mit 99,9%ig. A. dagegen 74%; beim *i-Propylmalonsäureäthylester* betrug die Ausbeute mit 99,7%ig. A. 58%, mit 99,9%ig. A. 68%. Durch Hydrolyse entstanden aus den Estern die freien zweibas. Säuren, welche bei der Dest. die einbas. Säuren lieferten. Es wurden so dargestellt: *Methyl-n-butylessigsäure*, Kp.₆₈₅ 203—205°, Ausbeute fast theoret.; *Äthyl-n-butylessigsäure*, Kp.₆₈₅ 220—225°, Ausbeute 80%; *Methyl-n-propylessigsäure*, Kp.₆₈₅ 190—191°, Ausbeute 80%; *Methylallylessigsäure*, Kp.₆₈₅ 188—189°, aus *Äthylmalonsäureäthylester* durch Methylierung mit CH_3J (*Methylallylmalonsäureäthylester*, Kp.₆₈₅ 222—226°), Verseifung des Esters mit alkoh. KOH (*Methylallylmalonsäure*, Blättchen aus Bzl., F. 98—99° u. Dest. der Säure. — *cyclo-Hexylessigsäure*, die beste Methode zur Darst. war die von ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 125. 227; C. 1924. I. 2684), Kp.₆₈₅ 228—230°. — *cyclo-Hexylidenessigsäure*, aus *cyclo-Hexanolessigsäureäthylester* durch Einw. von Acetanhydrid; der *cyclo-Hexanolessigsäureäthylester* wurde aus *cyclo-Hexanon* u. *Bromessigsäureäthylester* (+ Zn in Toluol) erhalten, Kp.₁₁ 132—135°, Ausbeute 77%. — *bicyclo-[0,1,4]-Heptan-7-carbonsäure*, aus ihrem Äthylester (vgl. BRUNEL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 270; C. 1905. I. 1014) durch Verseifung mit wss.-alkoh. KOH, lange Nadeln aus 50%ig. A., F. 97,5—98°. — *p-Methyl-cyclo-hexyl-*

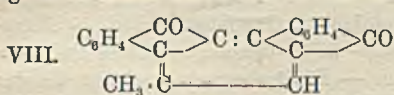
essigsäure, aus β -Brom-p-methyl-cyclo-hexylessäure (diese aus der entsprechenden β -Oxysäure mit wss. HBr bei 0°, Ausbeute 60%) durch Red. mit Mg in 98%ig. A. (+ etwas Eg. + etwas konz. HCl), F. 71–72°, Ausbeute 57%. — Für die übrigen untersuchten Säuren werden Literaturstellen für ihre Darst., in einigen Fällen auch die erhaltenen Ausbeuten, angegeben. (Journ. of the Indian Inst. of Science Abt. A. 8. 89–127. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.) ZANDER.

Y. Asahina und M. Ishidate, *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cyanhydrine*. II. Durch Einw. von 6-Methyl-2-methoxybenzaldehydcyanhydrin auf p-Methoxyphenylmagnesiumbromid u. Behandlung des Prod. mit verd. HCl erhält man das Ketiminhydrochlorid, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)^2 : CH(OH) \cdot C : NHCl \cdot C_6H_4(OCH_3)^4$, daraus durch Oxidation das entsprechende Benzilderiv., das sich in das Benzilsäurederiv. überführen läßt. Die daraus mittels HJ gewonnene Verb. ist weder mit Phylloolucin noch mit Isophylloolucin ident. (ASAHINA, Journ. Pharm. Soc. Japan 1916. Nr. 408). — 6-Methyl-2-oxylbenzaldehyd, $C_6H_5O_2$. Über das Anil, 4-Methyl-6-oxylbenzaldehyd durch Behandeln mit verd. Alkalilauge woggelöst, F. 32°. — Methyläther, $C_6H_{10}O_2$, F. 42°. — Cyanhydrin, $C_{10}H_{11}O_2N$. Aus dem Methyläther u. naszierender HCN Krystalle, F. 67–68°. — 6-Methyl-2,4'-dimethoxybenzoin-iminhydrochlorid, $C_{11}H_{13}O_3NCl$. Aus dem Cyanhydrin (8,8 g in Ä.-Lsg.) u. dem Grignard-Reagenz (28 g p-Bromanisol, 3,6 g Mg, 70 ccm Ä.), Behandlung des Prod. mit Eis u. HCl, gelbe Krystalle aus HCl-haltigem W., F. 234°. — Benzilderiv., $C_{17}H_{16}O_4$. Aus dem Ketiminsalz (1 g in wenig A. gelöst, mit 150 ccm W. verd.) u. 80 ccm Fehlingscher Lsg. unter gelindem Erwärmen. Ä.-Extraktion, Einengen der Lsg., Stehenlassen im Vakuum. Krystalle. Aus A., F. 96°. — Benzilsäurederiv., $C_{17}H_{16}O_6$. Aus 0,8 g Benzilderiv. in 1 ccm A. u. 10 ccm alkoh. NaOH durch 3–4 std. Digerieren bei 60–70° unter Luftabschluß, wobei sich die Lsg. blutrot, dann dunkelviolettrot färbte. Mit W. verd., mit Ä. geschüttelt; wss. Lsg. angesäuert, ausgeäthert. Krystallin. Rückstand; aus A. Prismen, F. 173°. Violette Färbung mit konz. H_2SO_4 . Beim Erhitzen mit HBr unter Zusatz von verd. Essigsäure Abspaltung von CH_3Br , harziger Rückstand, mit HJ krystallin. Pulver, das beim Umkrystallisieren aus A. farblose Nadeln bildet, F. 143°; gibt keine Färbung mit $FeCl_3$ oder konz. H_2SO_4 . (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. Nr. 521. 2–4.) SCHÜ.

Dan Radulescu und Victor Georgescu, *Über einige Derivate des Indandions und Biindons*. I. *Über den Mechanismus der Kondensation des Indandions mit Aldehyden*. (Vgl. RADULESCU, Bulet. Societăţ. de Ştiinţe din Cluj 1. 628; C. 1924. I. 2250.) Verss., die l. c. angegebene Kondensation des Indandions mit Aldehyden zu verallgemeinern, zeigten, daß der Verlauf derselben von der Natur des Aldehyds u. des Kondensationsmittels abhängt. Folgende 6 Rkk. können eintreten u. sind auch sämtlich verwirklicht worden: 1. B. von Carbindogeniden (I.) (bei arom. Aldehyden in saurem Medium). 2. Addition von Indandion an I. unter B. von Alkyldenbis-2,2'-indandionen (II.) (bei aliph. Aldehyden in alkal. Medium). Daß die Verb. II. sich wirklich auf diesem Wege bilden, geht aus Verss. von JONESCU u. SECAREANU (noch nicht veröffentlicht) hervor. 3. Addition von H_2O an I. unter



B. von *Arylindandionylcarbinolen* (III.) (bei aromat. Aldehyden in alkal. Medium). 4. Kondensation von 2 Moll. Indandion zu *Biindon* (IV.). 5. Kondensation von IV. mit Aldehyden zu V. (bei aliph. Aldehyden in alkal. Medium). 6. Addition von IV. an I. zu VI. Ist die Bildungsgeschwindigkeit von IV. sehr groß (vgl. RADULESCU u. JONESCU, Bulet. Societății. de Științe din Cluj. 1. 621; C. 1924. I. 2250), so können I., II. u. III. nicht entstehen. — Außerdem wurden Verbb. vom Typus des *o-trans-Fluoracendions* (z. B. VIII.; vgl. RADULESCU u. JONESCU, l. c.) isoliert, gebildet durch innere Kondensation von V.



Benzylidenindandion, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I., R = C_6H_5). Das Verf. von WISLICENUS u. REITZENSTEIN (LIEBIGS ABH. 277. 370 [1893]) ist nicht empfehlenswert, da sich gleichzeitig III., V. (R = C_6H_5) u. Truxenchinon bilden. Besser löst man mol. Mengen Indandion u. Benzaldehyd in Eg., läßt bei 0° konz. H_2SO_4 eintropfen u. gießt auf Eis. Gelbe Blättchen aus A., F. 153°. Ausbeute 70–75%. — *Phenylindandionylcarbinol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (III., R = C_6H_5). Aus denselben Komponenten in A. + 2 Moll. 50%ig. KOH über das K-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{K}$, rote Krystalle, das man auch aus I. u. 1 Mol. alkoh. KOH erhält. Nadeln aus Eg. oder A. (nicht erhitzen!), F. 158°. Geht beim Kochen der Lsgg. allmählich, mit konz. H_2SO_4 in Eg. bei 0° sofort in I. über. — *Phenylurethan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Krystalle aus CH_3OH , F. 154–155°, l. in Alkalien (gelb). Die Urethanbildung hat demnach am Carbinol-OH stattgefunden. — Mit Nitro-, Oxy-, Alkoxy- u. Aminobenzaldehyden erhält man zwar ebenfalls die tiefgefärbten Alkalisalze der Carbinole III., diese selbst sind indessen nicht existenzfähig, sondern verlieren sofort H_2O u. gehen in I. über. Beispiel: *m-Nitrobenzylidenindandion*, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ (I., R = $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$). Darst. wie für III. angegeben. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 246° (vgl. RADULESCU u. JONESCU, Bulet. Societății. de Științe din Cluj 2. 175; C. 1924. II. 2844). — *Methylenbis-2,2'-indandion*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (II., R = H). Aus 2 Moll. Indandion, 3 Moll. 20%ig. CH_2O u. stark 2 Moll. 50%ig. KOH über das K-Salz. Nadeln aus Eg., F. 201–202°, färbt sich an Luft u. Licht rötlich. Alkal. Lsgg. gelb. K-Salz, goldgelb, mikrokristallin., unl. in überschüssiger KOH. Na-Salz, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$, ziegelrote Krystalle aus NaOC_2H_5 -Lsg. Ba-Salz, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$, orange-gelb, unl. in W. Cu-Salz, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$, okergelb. — Mit Phenylhydrazin in sd. CH_3OH gibt II. kein Hydrazon, sondern ein *Diphenylhydrazid*, $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (VII.), gelbe Nadelchen aus Eg., F. 215–216°. Reduziert Fehlingsche u. alkal. Ag-Lsg. — Mit N_3H_4 -Hydrat in A. entsteht dagegen das *Dihydrazoniumsalz*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, gelbe Nadeln, F. 181–182°, l. in W. In der Lsg., die den Strom leitet, ist N_3H_4 nachweisbar. — Mit NH_2OH entsteht ein Gemisch von Tri- u. Tetraoxim, F. 235°, zers. sich wenig höher explosiv, unl. — *Äthylidenbis-2,2'-indandion*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (II., R = CH_3). Mit Acetaldehyd in Pyridin (Zimmertemp., 24 Stdn., Rk. verläuft träge), Pyridin im Vakuum entfernen, mit W. fällen. Schwach rosafarbig, mikrokristallin., F. 226–227°. Ausbeute nur 15 bis 20% (Hauptprod. ist IV. u. seine weiteren Kondensationsprodd.). — *Tetraoxim*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$, gelblich, kristallin., F. 243–245°, zers. sich wenig höher heftig, unl. — *i-Propylidenbis-2,2'-indandion*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Mit Aceton + 50%ig. KOH (Zimmertemp., 5 Stdn., Rk. verläuft sehr träge, Hauptprod. ist wieder IV.). Aus Bzl. mit PAc. fraktioniert fällen, dann aus Bzl.-Bzn. umkristallisieren. Gelblich, kristallin., F. 118 bis 119°, l. in Laugen mit grüner (!) Farbe, daher Konst. zweifelhaft. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1069–78. 1925.)

LINDENBAUM.

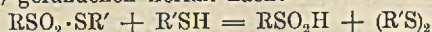
Phyllis W. Mckie, *Über die Darstellung von Tetranitromethan aus aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen*. Nach dem Verf. von CLAESSEN (D. R. P. 184229 [1907]) wird *Tetranitromethan* aus Nitrobenzol bei Verwendung von 37%ig. Oleum in einer Ausbeute von 50% des angewandten Nitrobenzols erhalten, wenn die Verhältnisse

$\text{HNO}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 1$ u. $\text{HNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 9 : 1$ betragen. Mit 25%ig. Oleum erhielt Vf. etwas niedrigere Ausbeuten. — Es hat sich gezeigt, daß auch andere *aromat. Nitro-KW-stoffe* als Ausgangsmaterialien brauchbar sind, sofern sie einen a. Bau aufweisen, während s. gebaute recht beständig gegen die Claessensche Mischsäure sind. Man muß vor der Dest. ca. 10 Stdn. auf 100–130° unter Rückfluß erhitzen. — *Dinitrobenzol*. Beispiel: 10 g, 120 g HNO_3 , 59 g SO_3 (als 33%ig. Oleum), 115° (12 Stdn.). Erhalten: 3,15 g $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, 4,1 g $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$. — s. *Trinitrobenzol* u. *Trinitrotoluol* werden kaum angegriffen. — *Dinitrotoluol* liefert quantitativ s. *Trinitrotoluol*. — *Nitrotoluol* liefert *Trinitrotoluol* u. Oxydationsprodd. — *Nitronaphthalin* gab bei 100–110° (20–25 Stdn.) 20–25% der angewandten Substanz als $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, 5–10% als Tetranitronaphthalin. — *Dinitrobenzol* erscheint als das vorteilhafteste Ausgangsmaterial. Von der HNO_3 werden nur 3–5% zur B. von $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ausgenutzt; ca. 20% verschwinden (Oxydation), 20% finden sich im Destillat, 60% in der zurückbleibenden Mischsäure bei genügend hoher Konz. an SO_3 . Diese Mischsäure kann zur Nitrierung von Nitrobenzol, Nitrotoluol oder *Dinitrobenzol*, nicht aber zur Darst. von Mononitroverb. verwendet werden. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 44. T 430–31. 1925. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) LINDENBAUM.

Augusto Feldmann, *Katalytische Reduktionen mittels Wasserstoff und Nickel*. Anwendung der katalyt. Red. in Ggw. von Ni zur Darst. einiger techn. wichtiger Prodd.: *Eikonogen* (1-amino-2-oxynaphthalin-6-sulfonsaures Na), aus der Nitrosoverb. der Säure von SCHÄFFER (1-nitroso-2-oxynaphthalin-6-sulfonsaures Na) im Autoklaven bei 8 at Druck u. 90–95° (3 Stdn.); die Nitrosoverb. wurde aus der Säure von SCHÄFFER (2-Naphthol-6-sulfonsäure) durch Nitrosierung mit NaNO_2 u. konz. HCl bei 0° dargestellt. Die Konst. des Eikonogens wurde durch Kuppelung des Salzes der Säure von SCHÄFFER mit Benzoldiazoniumsalz in Ggw. von NaOH bewiesen, wobei die *1-Benzolazo-2-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* erhalten wurde, die bei der Red. Eikonogen ergab. — *Amidol* u. *Nitroaminophenol*; die Red. des 2,4-Dinitrophenols kann zum 2-Amino-4-nitrophenol oder 2,4-Diaminophenol führen, je nachdem die Red. partiell oder quantitativ ist. Die Ggw. des Aminonitrophenols in dem bei der partiellen Red. erhaltenen Prod. wurde durch Diazotierung u. Kuppelung mit H-Säure in sodaalkal. Lsg. (Chromgrün) nachgewiesen. Quantitativ verlief die Red. des Dinitrophenols im Autoklaven in wss. Lsg. bei 5–10 at Druck u. 40–50°. Durch Kochen des Reaktionsprod. mit S (ca. 20 Stdn.) entsteht ein Schwefelfarbstoff, der Baumwolle schwarz färbt. — *2,4-Diamino-4'-oxydiphenylamin*, aus 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin in wss. Lsg. im Autoklaven bei 10 at Druck u. 90°, zers. sich bei ca. 185°, ohne zu schmelzen. — *Hydrochinon*, aus Chinon in wss. Suspension im Autoklaven bei 90° u. 10 at Druck, F. 166–168°. — Die Red. des aus p-Aminophenol u. Formaldehyd entstehenden *Methylen-p-aminophenols* ergab p-Aminophenol statt des zu erwartenden N-Methyl-p-aminophenols, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$; dem Methylen-p-aminophenol kommt demnach nicht die Konst. $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH}_2$ zu, sondern es handelt sich offenbar nur um eine Additionsverb. — *Formaldehydnatriumsulfoxylat*, $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$, aus der Bisulfitverb. des Formaldehyds bei 27–32°. — Von einem Gemisch der *1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfonsäure* u. der *1,5-Dinitronaphthalin-3,7-disulfonsäure* wurde bei 91–92° nur die letztere red. unter B. der *1,5-Diaminonaphthalin-3,7-disulfonsäure*; diese Beobachtung steht in Übereinstimmung damit, daß sich die peri-Dinitroverb. des Naphthalins nur schwer red. lassen. (*Giorn. di Chim. ind. ed appl.* 7. 406–8. 1925. Villadossola.) ZANDER.

David Templeton Gibson, **Cecil James Miller**, und **Samuel Smiles**, *Synthesen von Disulfoxyden*. Die durch frühere Arbeiten (SMILES u. GIBSON, *Journ. Chem. Soc. London* 125. 176; C. 1924. I. 2694, MILLER u. SMILES, *Journ. Chem. Soc. London* 127. 224; C. 1925. I. 2488) wahrscheinlich gemachte as. Struktur der *Disulfoxyde*, $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SR}$, erfuhr eine weitere Stütze dadurch, daß es jetzt gelang,

solche Verb. nach dem Schema $\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{R}'\text{SH} = \text{HCl} + \text{RSO}_2\cdot\text{SR}'$ zu gewinnen. Man muß dabei einen großen Überschuß von Sulfonylchlorid anwenden, um dem früher (M. u. S., l. c.) gefundenen Zerfall nach:



entgegenzuwirken. Noch besser ist es, statt der Chloride die Jodide zu verwenden u. die unerwünschte Nebenrk. durch Anwendung von Ag-Mercaptiden zu unterdrücken.

Versuchsteil. 1. Synthesen aus Mercaptanen u. Sulfonylchloriden. Eine Lsg. des Mercaptans in mit Pyridin versetztem Bzl. wurde langsam zu einer sd. Lsg. des Sulfonylchlorids (Überschuß 2:5 bezw. 1:7 Moll.) im gleichen Lösungsm. gegeben. Auf diese Weise wurden erhalten *Di-p-tolyldisulfoxyd*, *2,5,2',5'-Tetrachlordiphenyldisulfoxyd* u. *p-Tolyl-3-nitrobenzothioisulfonat*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$ (aus 3-Nitrobenzothioisulfonylchlorid u. p-Tolylmercaptan) farblose Nadeln, F. 109°. Die Konst. wurde durch Einw. von 2,5-Dichlorthiophenol erwiesen, wobei 3-Nitrobenzothioisulfonsäure u. 2,5-Dichlor-4'-methyl-diphenyldisulfid erhalten wurden (vgl. S. u. G., l. c.). — 2. Synthesen aus Sulfonyljodiden u. Silbermercaptiden. Die Sulfonyljodide wurden dargestellt aus alkoh. J-Lsg. u. wss. Na-Sulfinatlg. *2,5-Dichlorbenzothioisulfonyljodid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot\text{SO}_2\text{J}$, goldgelbe Nadeln aus Lg., F. 100°. *Naphthalin-2-sulfonyljodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{J}$, gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 96—97° (Zers.), in Lsg. auffallend stabil. *2,5-Dibromphenyl-2,5-dichlorbenzothioisulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, aus Dichlorbenzothioisulfonylchlorid u. Dibromphenylmercaptan war ident. mit der von M. u. S. (l. c.) auf anderem Wege erhaltenen Verb. *4-Tolyl-2,5-dichlorbenzothioisulfonat*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, farblose Nadeln aus wss. A., F. 74°. *6-Methoxy-3-tolyl-2-naphthalinthioisulfonat*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, farblose Prismen, F. 113—114°. *2,4-Xylyl-2-naphthalinthioisulfonat*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, farblose Prismen aus Bzl.-Lg., F. 80—81°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1821—24. 1925. Glasgow, Univ., London, Kings Coll.)

HERTER.

Gilbert T. Morgan und Arthur D. Sheasby, *Untersuchungen in der Acenaphthenreihe*. II. *o-Aminoacenaphthen*. (I. vgl. MORGAN u. STANLEY, Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 343; C. 1925. I. 503.) Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Nitrierung des *Acenaphthens*, welche das p-Nitroacenaphthen (p-Stellung zu einer der beiden Methylengruppen) ergibt (vgl. QUINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1455 [1888]), wurde bei der Nitrierung mit Benzoylnitrat ein neues Nitroacenaphthen vom F. 68° erhalten, das bei der Red. ein *Aminoacenaphthen* vom F. 92° ergab. Da dieses mit der m- u. p-Verb. nicht ident. ist, kommt hierfür nur die Konst. der o-Verb. in Frage, dementsprechend für die Nitroverb. die Konst. des *o-Nitroacenaphthens*. Die Nitrierung des *Acenaphthens* mit rauchender HNO_3 u. Acetanhydrid ergab ein Gemisch von 30—35% *p-Nitroacenaphthen* u. 65—70% *o-Nitroacenaphthen*. Die o-Verb. ist als primäres Reaktionsprod. aufzufassen, da sie beim Erwärmen mit HNO_3 u. Eg. in die p-Verb. übergeht; dieselbe Isomerisation erfolgt auch in Abwesenheit von HNO_3 bei Behandlung der o-Verb. mit Eg. + H_2SO_4 . — *o-Aminoacenaphthen* kuppelt mit Diazoniumsalzen in m-Stellung, ebenso die p-Aminoverb.

Versuche. *o-Nitroacenaphthen*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, a) aus *Acenaphthen* durch Nitrierung mit Benzoylnitrat in trockenem Petroleum (Kp. 80—100°) bei -15° (2—3 Stdn.), Verdampfen des Lösungsm. u. Extraktion mit k. Eg., kurze, gelbe Nadeln aus A., F. 68°; b) aus *Acenaphthen* durch Nitrierung mit einem Gemisch von HNO_3 (D. 1,42) u. viel Acetanhydrid bei -10° u. weitere Kühlung, bei -20° erfolgt Abscheidung von p-Nitroacenaphthen (F. 106°), das Filtrat wurde in Eiswasser gegossen, worauf die o-Verb. krystallisierte. — *o-Aminoacenaphthen*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, aus vorigem durch Red. mit Na-Hyposulfit in alkoh. Lsg. (15—10 Min. Erhitzen), farblose Nadeln aus W. oder PAc., F. 92°, Ausbeute 52%. — *Pikrat*, blaßgelbe Nadeln

die sich bei 180—200° zers., aus Aceton oder verd. A. — *Hydrochlorid*, farblose Tafeln aus A. oder konz. HCl, zers. sich bei 250—260°. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_{13}ON$, farblose Tafeln aus Eg. oder verd. A., F. 168°. — *Benzoylverb.*, $C_{10}H_{15}ON$, Tafeln oder prismat. Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 208°. — In verd. Mineralsäuren gibt o-Aminoacenaphthen bei der Diazotierung eine bläulichgrüne Lsg. — *m-(4-Nitrobenzolazo)-o-aminoacenaphthen*, $C_{18}H_{14}O_2N_4$, aus o-Aminoacenaphthen u. p-Nitrobenzoldiazoniumacetat in essigsaurer Lsg., Fällung mit NH_3 ; gibt mit w. alkoh. KOH-Lsg. dunkelbraune Lsg., die schnell rotbraun wird; in konz. H_2SO_4 dunkelgrün. — *m-(4-Nitrobenzolazo)-p-aminoacenaphthen*, $C_{18}H_{14}O_2N_4$, aus p-Aminoacenaphthen u. p-Nitrobenzoldiazoniumacetat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 408—10. 1925. Birmingham, Univ.)

ZANDER.

V. Veselý und L. K. Chudožilov, *Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen durch Sulfide*. Die Trennung des bei der Mononitrierung des Tetralins entstehenden Gemisches von 5- u. 6-Nitrotetralin (vgl. SCHROETER, LIEBIGS Ann. 426. 39; C. 1922. I. 556) gelingt durch Behandlung des Gemisches mit Sulfiden. Zur Red. wurde soviel NaSH zugesetzt, wie gerade zur Überführung des vorhandenen 5-Nitrotetralins (das Gemisch enthielt 30% 5- u. 70% 6-Nitroverb.) in 5-Aminotetralin notwendig war. Nach Abtrennung des gebildetenamins wurde dieses als Acetylverb. des 5-Aminotetralins identifiziert. 6-Nitrotetralin wurde in diesem Falle durch NaSH nicht angegriffen. Bei anderen Verss. wurde dagegen 6-Nitrotetralin zu 6-Aminotetralin red., während die 5-Nitroverb. intakt blieb. Auf Grund einer großen Anzahl von Verss. wurden folgende Gesetzmäßigkeiten über die Red. des 5- u. 6-Nitrotetralins aufgefunden: Bei Anwendung von reinem NaSH auf ein Gemisch, das annähernd gleiche Teile beider Isomeren oder hauptsächlich die 5-Nitroverb. enthält, entsteht bei der Red. 6-Aminotetralin, während die 5-Nitroverb. nicht angegriffen wird; enthält das Reduktionsmittel ein anderes Sulfid (Na_2S) u. besteht das Gemisch hauptsächlich aus 6-Nitrotetralin, so ergibt die Red. 5-Aminotetralin neben der unveränderten 6-Nitroverb. Die Trennung erfolgt nach dieser Methode leichter als nach der katalyt. Methode von SCHROETER u. ist besonders da vorzuziehen, wo es sich nicht um die Gewinnung der einzelnen Nitrotetraline handelt, sondern um die daraus entstehenden Amine. — Nach demselben Verf. wurde die Trennung des α - vom β -Nitronaphthalin ausgeführt. In h. alkoh. Lsg. wird nur die β -Nitroverb. durch NaSH zu β -Naphthylamin red., während die α -Nitroverb. nicht verändert wird; die Isolierung der letzteren gelingt aber nur in Spuren, da der größte Teil der α -Nitroverb. wahrscheinlich in Thionaphthalin (vgl. D. R. P. 48802) umgewandelt wird. — Von dem bei der Nitrierung des m-Xylols entstehenden Gemisch von 1,3-Dimethyl-2-nitrobenzol u. 1,3-Dimethyl-4-nitrobenzol wird nur das letztere durch NaSH red., während die Nitrogruppe im ersteren nicht angegriffen wird. Die Red. verläuft ziemlich langsam; um sie quantitativ durchzuführen, muß man einen großen Überschuß von NaSH anwenden u. ziemlich lange erhitzen.

Versuchsteil. Trennung des 5- vom 6-Nitrotetralin: Das nach SCHROETER (l. c.) erhaltene Gemisch beider Nitroverb. wurde in 3,5—4 Teilen A. gel., bei Siedetemp. nach u. nach mit einer wss. Lsg. von Sulfid versetzt, 1—2 Stdn. erhitzt, der A. abdest. u. das Amin aus dem Rückstand mit 15% HCl extrahiert. Über die B. von 5- bzw. 6-Aminotetralin bei Anwendung von NaSH oder Na_2S vgl. oben; NH_4SH bewirkte gar keine Red. — Trennung des α - vom β -Nitronaphthalin: Da nach v. BRAUN, HAHN u. SEEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1687; C. 1922. III. 551) erhaltene Gemisch der beiden Nitroverb. wurde in sd. alkoh. Lsg. mit NaSH behandelt, der A. verdampft u. der Rückstand mit verd. HCl extrahiert; durch Wasserdampfdest. werden Reste von Nitroverb. entfernt; das gereinigte Amin erwies sich als β -Naphthylamin, F. 108—111°; aus dem teerigen Rückstande ließen sich nur Spuren von α -Nitronaphthalin isolieren, die Hauptmenge desselben war

in andere Prodd. umgewandelt. — Trennung der *Nitro-m-xylene* (*1,3-Dimethyl-2-nitrobenzol* u. *1,3-Dimethyl-4-nitrobenzol*): Nach dem Verf. von NOELTING u. FOREL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2674 [1885]) wurden 2 Fraktionen erhalten, Kp. 225—237° (enthält hauptsächlich die 2-Nitroverb.) u. Kp. 237—242° (enthält hauptsächlich die 4-Nitroverb.). Die erste Fraktion wurde in sd. alkoh. Lsg. mit soviel NaSH, wie für die Red. der gesamten Nitroverb. erforderlich war, behandelt, der A. verdampft u. der Rückstand mit verd. HCl aufgenommen; das Amin wurde als *1,3-Dimethyl-4-aminobenzol* identifiziert. Der Rückstand erwies sich als unverändertes *1,3-Dimethyl-2-nitrobenzol*, dem noch ein Teil der 4-Nitroverb. beigemischt war; die Red. dieses Gemisches mit Fe u. HCl ergab ein Gemisch von Aminen, dessen Acetylverb. F. 117—118° hatte (2-Acetylamino-m-xylol hat F. 173—174°, 4-Acetylamino-m-xylol hat F. 127,5°). Als Rückstand hinterblieb eine Nitroverb. (2-Nitro-m-xylol), die bei weiterer Behandlung mit Fe u. HCl 2-Amino-m-xylol ergab, dessen Acetylverb. F. 173—174° hatte. Die Trennung der *Nitro-m-xylene* gelingt demnach mit Fe u. HCl besser als mit NaSH. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 352—59. 1925. Brno, Tschech. Polytechn., Lab. für Organ. Chemie.) ZANDER.

V. Veselý und J. Kapp, *Über die Nitroderivate des 2-Methylnaphthalins*. Das nach LESSER (LIEBIGS Ann. 402. 1; C. 1914. I. 465) bei der Nitrierung des *2-Methylnaphthalins* in essigsaurer Lsg. erhaltene Gemisch von Mononitromethylnaphthalinen wurde der selektiven Red. mit NH_4SH unterworfen. Da das *1-Nitro-2-methylnaphthalin* weder in der Hitze, noch in der Kälte von NH_4SH angegriffen wird, blieb es bei dieser Behandlung des Gemisches unverändert zurück. Die Red. ergab ein Gemisch von Aminen, aus dem außer dem *4-Amino-2-methylnaphthalin* u. dem *8-Amino-2-methylnaphthalin* noch ein drittes Amin isoliert wurde, dem wahrscheinlich die Konst. des *6-Amino-2-methylnaphthalins* zukommt. Das Gemisch der drei Amine stellte eine krystallin. M. dar, die von einem Öle durchsetzt war, das durch scharfes Absaugen abgetrennt wurde. Der feste Rückstand war *6-Amino-2-methylnaphthalin*, F. 128°. Die beiden fl. Amine wurden als Hydrochloride aus HCl fraktioniert krystallisiert, in welcher das 2,8-Deriv. leichter l. ist als das 2,4-Deriv. — Das *4-Amino-2-methylnaphthalin* wurde noch auf folgendem anderen Wege dargestellt: Durch Nitrierung des *1-Acetylamino-2-methylnaphthalins* entsteht das *1-Acetylamino-2-methyl-4-nitronaphthalin*, das bei der Verseifung in *1-Amino-2-methyl-4-nitronaphthalin* übergeht. Durch Elimination der Aminogruppe erhält man aus letzterem *4-Nitro-2-methylnaphthalin*, das bei der Red. mit Fe u. HCl in *4-Amino-2-methylnaphthalin* übergeht. — Durch Einführung eines Hydroxyls an Stelle der Aminogruppe kommt man zum *2-Methyl-4-naphthol*, F. 90—91° (vgl. FITTIG u. LIEBMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3182 [1887] u. LIEBIGS Ann. 255. 269 [1889]). — Zur Bestätigung der Konst. des *2-Methyl-8-aminonaphthalins* wurde dieses in *2-Methyl-8-naphthol*, F. 107—108°, übergeführt; dieses war mit dem von KROLL-PFEIFFER u. SCHÄFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 625; C. 1923. I. 1084) dargestellten *2-Methyl-8-naphthol* ident. — Durch Kuppelung der Oxymethylnaphthaline mit diazotiertem p-Nitroanilin wurden Farbstoffe erhalten, die den aus den entsprechenden nichtmethylierten Naphtholen erhaltenen ähnlich sind. Die alkal. Lsgg. des *4-Oxy-2-methylnaphthalins* u. des *8-Oxy-2-methylnaphthalins* ergaben hierbei dieselbe Rk. wie α -Naphthol; es entstehen blaue Färbungen, die auf Zusatz von Säure rot werden. Das *6(?) -Oxy-2-methylnaphthalin* u. *3-Oxy-1-methylnaphthalin* verhalten sich wie β -Naphthol, sie geben unter denselben Bedingungen Rotfärbung. Allem Anscheine nach kann man diese Rk. benutzen, um zu entscheiden, ob sich die Oxygruppe in einem Naphthol in α - oder β -Stellung befindet. — Durch Behandlung des Nitrats des *2-Methyl-1-naphthylamins* mit konz. H_2SO_4 nach FRIEDLÄNDER u. SZYMANSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2076 [1892]) wurden zwei neue Mononitroverb. erhalten; die eine erwies sich als *2-Methyl-1-amino-6-nitronaphthalin*,

F. 136—138°, da es bei der Red. mit SnCl_2 in *2-Methyl-1,5-diaminonaphthalin* überging. Die Konst. des anderen *2-Methyl-1-aminonitronaphthalins* konnte wegen zu geringer Ausbeute noch nicht festgestellt werden. — Die Nitrierung des *2-Methyl-1-bromnaphthalins* ergab nur ein Mononitroderiv., das *2-Methyl-1-brom-4-nitronaphthalin*, F. 100—101°; dieses entsteht auch aus *2-Methyl-1-amino-4-nitronaphthalin* durch Ersatz der Aminogruppe durch Br u. geht bei der Red. mit SnCl_2 unter Abgabe des Br in *2-Methyl-4-naphthylamin* über. — Die Dinittrierung des *2-Methylnaphthalins* mit Nitriersäuregemisch ergab neben dem schon von LESSER (l. c.) beschriebenen Dinittroderiv. vom F. 209° das *2-Methyl-1,5-dinitronaphthalin*, F. 131°; die Trennung der beiden Dinittroverb. erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus A., in dem die Dinittroverb. vom F. 131° viel leichter l. ist, oder durch selektive Red. mit NH_4SH ; letzteres greift nur die Nitrogruppe in der 5-Stellung der 1,5-Verb. an u. läßt das Isomere unverändert. Mit SnCl_2 verläuft die Red. im selben Sinne. Die Dinittroverb. vom F. 209° ist offenbar das *1,8-Dinitro-2-methylnaphthalin*, da sie bei sehr energ. Red. mit SnCl_2 ein sehr unstabiles Diamin ergibt, das dem 1,8-Naphthylendiamin ähnlich ist. Die Konst. des 1,5-Dinitro-2-methylnaphthalins wurde auf folgendem Wege bestätigt: Durch Red. mit NH_4SH wurde es in *1-Nitro-2-methyl-5-aminonaphthalin* übergeführt; durch Ersatz der Aminogruppe durch Br entstand aus diesem *1-Nitro-2-methyl-5-bromnaphthalin*, F. 94°, das mit dem von LESSER (l. c.) dargestellten ident. war. Durch Red. der Nitrogruppe u. Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe wurde *5-Brom-2-methyl-1-naphthol*, F. 78 bis 79°, erhalten, das bei der Oxydation mit KMnO_4 in *3-Bromphthalsäure* überging. Das Br-Atom kann sich hiernach in der 5- oder 8-Stellung befunden haben. Die Entscheidung für die 5-Stellung ergab sich daraus, daß das aus dem *1-Amino-2-methyl-5-bromnaphthalin* durch Elimination der Aminogruppe gewonnene *2-Methyl-5-bromnaphthalin* von dem aus *2-Methyl-8-aminonaphthalin* durch Ersatz der Aminogruppe durch Br gewonnenen *2-Methyl-8-bromnaphthalin* verschieden war.

Versuchsteil. Die Mononittrierung des *2-Methylnaphthalins* kann nach LESSER (l. c.) oder nach folgender Methode ohne Essigsäure vorgenommen werden: 50 g des KW-stoffs werden nach u. nach mit 250 g HNO_3 (D. 1,38) versetzt u. 24 Stdn. stehen gelassen; durch Absaugen erhält man 37,8 g festes *1-Nitro-2-methylnaphthalin*, F. 80°, aus A., Kp.₁₆ 180—182°, u. 27,6 g eines Gemisches von fl. Isomeren. Die Trennung des fl. Gemisches erfolgt am besten durch Behandlung mit NH_4SH , welches 1-Nitro-2-methylnaphthalin nicht angreift, die isomeren Nitroverb. dagegen in die entsprechenden Amine überführt. Die Red. wird in h. alkoh.-ammoniakal. Lsg. durch Einleiten von H_2S (1 Stde.) u. 1-std. Erhitzen unter Rückfluß vorgenommen. Zur vollständigen Red. wird diese Operation 3-mal wiederholt. Nach dem Verdampfen des A. werden die Amine mit verd. HCl extrahiert, Reste von Nitroverb. durch Wasserdampfdest. entfernt u. die Amine durch Alkali in Freiheit gesetzt. Man erhält so ein Gemisch, das durch scharfes Absaugen in einen festen u. einen fl. Bestandteil (a) zerlegt wird. Der feste Bestandteil ist *6(?)-Amino-2-methylnaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$, farblose, perlmutterartige Lamellen aus Bzn., F. 128°. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$, F. 153°, aus Bzl. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, glänzende Nadeln aus A., F. 182—183°. — *2-Methyl-6(?)-oxynaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, aus dem Amin durch Diazotierung in Acetanhydrid + konz. H_2SO_4 u. Verkochung, rosenfarbige Nadeln aus Bzn., F. 125,5°; die alkal. Lsg. gibt mit diazotiertem p-Nitroanilin scharlachrote Färbung. — Der fl. Bestandteil (a) wurde in die Hydrochloride übergeführt u. diese aus 6%ig. HCl umkrystallisiert; das in HCl weniger l. Amin, *2-Methyl-4-aminonaphthalin*, ergab ein *Acetylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$, vom F. 175—176°, Nadeln aus Aceton; das freie Amin bildet farblose Krystalle aus PAe., F. 51—52°. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 188—189°, aus A. — Aus den Mutterlauge des *2-Methyl-4-aminonaphthalins* wurde durch Benzoylierung *2-Methyl-8-benzoylamino-*

naphthalin isoliert, lange, farblose Nadeln aus A., F. 194—195°. — *2-Methyl-8-aminonaphthalin*, aus vorigem durch Verseifung mit verd. H_2SO_4 ($NaOH$ u. HCl führen nicht zum Ziele), gelbliches Öl, das nicht kristallisierte. — *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{13}ON$, F. 175—176°, aus A. — *2-Methyl-8-oxynaphthalin*, aus vorigem durch Diazotierung u. Verkohung, F. 107—108°, aus Bzn.; gibt in alkal. Lsg. mit diazotiertem *p*-Nitroanilin Violettfärbung, die auf Zusatz von Säure rot wird. — *2-Methyl-8-bromnaphthalin*, aus *2-Methyl-8-aminonaphthalin* durch Diazotierung u. Umsetzung mit $CuBr$, gelbes Öl. — *Pikrat*, dünne Nadeln aus A., F. 99—101°.

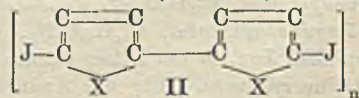
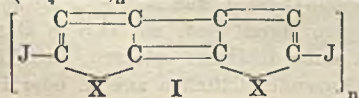
2-Methyl-4-nitro-1-acetylamino-naphthalin, $C_{13}H_{13}O_2N_2$, aus *2-Methyl-1-acetylamino-naphthalin* durch Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,525) u. Acetanhydrid (Temp. unter 25°), beim allmählichen Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt bei 45° Abscheidung von Krystallen, hellgelbe Nadeln aus A., F. 240—241°, Ausbeute 66% der Theorie. — *2-Methyl-4-nitro-1-aminonaphthalin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, aus vorigem durch Verseifung mit alkoh. HCl , perlmutterartige, orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 184—185°, Ausbeute 96% der Theorie. — *2-Methyl-4-nitronaphthalin*, $C_{11}H_9O_2N$, aus vorigem durch Diazotierung in alkoh. schwefelsaurer Lsg. u. Verkohung, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 49—50°; daneben entstand eine in Ä. unl. Verb., Prismen, F. 300—301°, die nicht näher untersucht wurde. — *2-Methyl-4-aminonaphthalin* (vgl. auch weiter oben), aus vorigem durch Red. mit Fe u. Essigsäure, F. 51—52°. — *2-Methyl-1,4-diamino-naphthalin*, $C_{11}H_{12}N_2$, aus *2-Methyl-1-amino-4-nitronaphthalin* durch Red. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl in alkoh. Lsg., schwach gelbliche Krystalle aus Bzn., F. 111—113°. — *2-Methyl-1,4-naphthochinon*, aus vorigem durch Oxydation mit $FeCl_3$ in Acetanhydrid, durch Zusatz von W . gefällt, citronengelbe Nadeln aus Bzn., F. 103°; beim Aufbewahren ändert sich der F.; dasselbe Chinon entsteht auch bei der Oxydation des *2-Methylnaphthalins* (in Acetanhydrid) mit CrO_3 (in verd. Essigsäure) in der Hitze u. Fällung mit W . — *2-Methyl-4-oxynaphthalin*, aus *2-Methyl-4-aminonaphthalin* durch Diazotierung u. Verkohung, gelbliche Krystalle aus $PAc.$, F. 90 bis 91°; gibt mit diazotiertem *p*-Nitroanilin blauviolette Färbung. — *2-Methyl-4-bromnaphthalin*, aus *2-Methyl-4-aminonaphthalin* durch Diazotierung u. Versetzen mit $CuBr$. — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 90—91°. — Die Nitrierung des *2-Methyl-1-aminonaphthalins* nach FRIEDLÄNDER u. SZYMANSKI (l. c.) wurde durch Behandlung des trockenen Nitrats des Amins mit konz. H_2SO_4 (66° Bé.) bei —12° bis —15° vorgenommen; das Reaktionsgemisch wurde auf Eis ausgegossen, der Nd. in 20%ig. H_2SO_4 aufgenommen u. das Gemisch der Nitroamine mit NH_3 gefällt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Bzl. wurde aus dem Gemisch ein Nitroamin von unbekannter Konst. erhalten, lange, prismat. Nadeln, F. 202—204° (Acetylderiv., F. 224°); aus den Mutterlaugen wurde *2-Methyl-1-amino-5-nitronaphthalin* isoliert, granatrote Krystalle, F. 136—138°. — *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, Nadeln, F. 221—223°. — *2-Methyl-4-nitro-1-bromnaphthalin*, $C_{11}H_9O_2NBr$, a) aus *2-Methyl-4-nitro-1-aminonaphthalin* durch Diazotierung in H_2SO_4 u. Acetanhydrid u. Versetzen mit $CuBr$, b) aus *2-Methyl-1-bromnaphthalin* durch Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,525) u. Acetanhydrid bei 80°, gelbe Nadeln aus A., F. 100—101°. — *2-Methyl-4-aminonaphthalin* (vgl. auch weiter oben), aus vorigem durch Red. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl in alkoh. Lsg. — Die Dinitrierung des *2-Methylnaphthalins* wurde mit HNO_3 (D. 1,525) u. konz. H_2SO_4 in Acetanhydrid vorgenommen ($\frac{1}{2}$ Stde. Wasserbad erhitzen); die abgeschiedene M. wird zweimal aus A. u. einmal aus Acetanhydrid umkrystallisiert, wobei *2-Methyl-1,8(?)-dinitronaphthalin* erhalten wird, F. 209°; durch Einengen der Mutterlaugen erhält man ein zweites Dinitroderiv., das *2-Methyl-1,5-dinitronaphthalin*, $C_{11}H_9O_2N_2$, F. 131°, aus Acetanhydrid u. aus A. — *2-Methyl-1-nitro-5-aminonaphthalin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, aus vorigem durch Red. mit H_2S in alkoh.-ammoniakal. Lsg. in der Hitze, danach 15 Min. unter Rückfluß erhitzen, Extraktion des Amins mit verd. HCl ; das Amin bildet glänzende Blättchen aus A. oder Bzl.,

F. 134—135°. Dasselbe Amin entsteht bei partieller Red. der Dinitroverb. mit SnCl_2 . — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbliche Nadeln aus A., F. 192°. — *2-Methyl-1,5-diaminonaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$, aus der Dinitroverb. durch energ. Red. mit Sn , SnCl_2 u. konz. HCl in alkoh. Lsg., farblose Nadeln aus W. oder PAc , F. 125—128° (Zers.); dasselbe Diamin entsteht bei der Red. des *2-Methyl-1-amino-5-nitronaphthalins*, F. 136—138° (nach FRIEDLÄNDER u. SZYMANSKI aus 2-Methyl-1-amino-naphthalin durch Nitrierung). — *2-Methyl-1-nitro-5-bromnaphthalin*, aus 2-Methyl-1-nitro-5-aminonaphthalin durch Diazotierung u. Umsetzung mit CuBr , lange, hellgelbe Nadeln aus A., F. 94°. — *2-Methyl-1-amino-5-bromnaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NBr}$, aus vorigem durch Red. mit SnCl_2 u. konz. HCl in alkoh. Lsg., rosensfarbene Lamellen aus PAc , F. 53,5°. — *Acetylderiv.*, F. 184—185°. — *2-Methyl-1-oxy-5-bromnaphthalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OBr}$, aus dem entsprechenden Amin durch Diazotierung u. Verkochung, hellgelbe Nadeln aus W., F. 78—79°. — *3-Bromphthalsäure*, aus vorigem durch Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg., F. 178,5°, aus W.; *Anhydrid*, F. 129—130°. — *2-Methyl-5-bromnaphthalin*, aus 2-Methyl-1-amino-5-bromnaphthalin durch Diazotierung u. Verkochung in A., gelbliches Öl, das nicht krystallisierte. — *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 91—92°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 360—75. 1925. Brno, Tschech. Polytechn., Lab. für organ. Chem.) ZANDER.

Alfred Schaaarschmidt, L. Hermann und B. Szemző, *Aldehyde und Äthylenoxyd bei der Friedel-Craftsschen Synthese*. Trägt man in 53 g Benzaldehyd + 150 g *Bzl.* unter Kühlung 150 g AlCl_3 ein, erwärmt 2 Stdn. auf 40° u. 3 Stdn. auf 60°, so erhält man nach Zers. mit Eis + HCl u. Dampfdest. 21% (bezogen auf Benzaldehyd) reines Triphenylmethan u. 30% Anthracen, letzteres zweifellos durch Abbau aus ersterem entstanden. Verwendet man FeCl_3 an Stelle von AlCl_3 , kocht 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. u. nach Zusatz von 84 g *Bzl.* weitere 4 Stdn., so erhält man 30% Triphenylmethan u. nur 6% Anthracen. Ersteres läßt sich so bequem darstellen. — Bei aliphat. Aldehyden verlaufen die Rkk. verwickelter. *i-Valeraldehyd* u. *Bzl.* lieferten ein nicht trennbares Gemisch des zu erwartenden gesätt. Prod. mit *2-Methyl-4,4-diphenyl-3-buten*, gelbes Öl, Kp. 296—299°. — Einleiten von dampfförmigem Äthylenoxyd + HCl in *Bzl.* + AlCl_3 ergab 1% β -Phenyläthylalkohol, 40% Dibenzyl u. hochmol. Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1914—16. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) LDB.

Helmuth Scheibler, Franz Sotschek und H. Friese, *Über Tetrahydrofurfurol*. *Berichtigung*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1443; C. 1924. II. 2153.) Ein neu dargestelltes Präparat von Tetrahydrofurfurol besaß folgende, von den l. c. mitgeteilten abweichende Konstanten: D_{20}^{20} 1,0727, $n_D^{20} = 1,43415$, $n_D^{20} = 1,43658$, $n_{\beta}^{20} = 1,44173$, E_{Σ}^{20} für $\alpha = -0,32$, für $\beta - \alpha = -2,6\%$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1961. 1925. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

R. Ciusa, *Über einige dem Graphit analoge Substanzen*. CIAMICIAN u. CIUSA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. I. 72; C. 1921. III. 1272) haben auf die Existenzfähigkeit der Komplexe C_6 , C_4S , C_4NH u. C_4O hingewiesen. Durch Polymerisation entstehen aus diesen die Verb. $(\text{C}_6)_n$, $(\text{C}_4\text{S})_n$, $(\text{C}_4\text{NH})_n$ u. $(\text{C}_4\text{O})_n$; die erste dieser Verb. ist als Graphit aufzufassen, die anderen werden analog als Thiophengraphit, Pyrrolgraphit u. Furangraphit bezeichnet. Die vom Vf. eingeschlagene Methode zu deren Darst. beruht auf der Zers. der polyjodierten Verb. — *Tetrajodimidazol* ergab bei 187° die Verb. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{J})_n$ unter Elimination von 3 Atomen J, bei 450° entstand die Verb. $(\text{C}_2\text{N}_2)_n$; *Tetrajodpyrrol* gab bei 150° drei Atome J ab, wobei eine schwarze, graphitähnliche M. zurückblieb, die die Zus. $(2\text{C}_4\text{NHJ})_n$ hatte. Ihre Konst. ist etwa als I oder II ($\text{X} = \text{NH}$) aufzufassen.



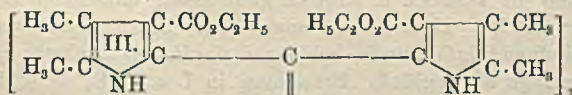
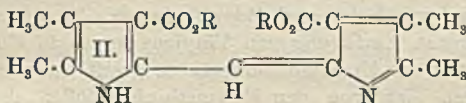
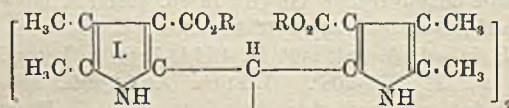
Durch weitere Jodabspaltung entsteht aus dieser Verb. (oder auch aus Jodol direkt) *Pyrrholgraphit*, C_4NH ; die erhaltene M. war jodfrei, der N-Gehalt betrug 19,7% (berechnet 22,2%). — *Tetrajodthiophen* zers. sich bei 230–240°, bei 340° werden drei Atome J abgegeben unter B. der Verb. $(2C_4SJ)_n$ (I oder II, X = S); diese ist bis 450° beständig, auch bei 490° ist das J noch nicht quantitativ abgegeben, offenbar stellt sich ein Gleichgewicht zwischen J, Thiophengraphit u. Jodthiophengraphit ein. Die vollständige Entfernung des J gelang schließlich durch Erhitzen im offenen Rohr auf beginnende Rotglut im (sauerstofffreien) CO_2 -Strom. Der so erhaltene *Thiophengraphit* hatte die ungefähre Zus. $(C_4S)_n$; der S-Gehalt betrug 37,57% (berechnet ca. 40%). — Zur Darst. des *Furangraphits* mußte das bisher unbekannte *Tetrajodfuran* dargestellt werden. Das Tetraacetat des Tetrahydroxymercurifurans (aus Furan u. Hg-Acetat) wurde in das Tetrachlorid, $O(CH_2Cl)_4$, übergeführt; aus diesem entstand durch Einw. von KJ u. J das Tetrajodfuran, farblose Nadeln aus PAe. + CS_2 , F. 145°. Bei 160° fängt letzteres an, J abzuspalten; bei 262° erfolgt lebhaftere Zers.; zur vollständigen Überführung in Furangraphit mußte wieder im CO_2 -Strom auf beginnende Rotglut erhitzt werden. Der Rückstand enthielt noch O. — Beim Erhitzen von *Hexajodbenzol* auf 400° blieb eine schwarze M. zurück, die der Zus. $(C_6)_4J_2$ entsprach. Durch Erhitzen auf beginnende Rotglut wurde *Benzolgraphit*, $(C_6)_n$, erhalten, der dem gewöhnlichen Graphit ziemlich ähnlich ist. Bemerkenswert ist, daß dieser Graphit bei verhältnismäßig niedrigen Temp. erhalten wird. (Gazz. chim. ital. 55. 385–89. 1925. Bologna, Univ., Ist. di Chim. Generale.)

ZANDER.

Hans Fischer und Hans Beller, *Synthese eines Tetrapyrroläthylens und einiger Derivate des 2,3-Dimethylpyrrols*. Nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit, insbesondere aus dem Fehlen des Porphyrinspektrums beim Äthylen III., ergibt sich, daß für das *Ätioporphyrin* die einfache Verknüpfung der 4 Pyrrolkerne durch eine Brücke $C=C$, wie es WILLSTATTER annimmt, nicht in Betracht kommt. Vf. nehmen an, daß außer der Brücke $C=C$ noch zwei weitere Methingruppen die Pyrrolkerne miteinander verknüpfen.

Versuche. (Vgl.

Diss. BELLER, München, 1925.) *Tetra-2,3-dimethyl-4-carbäthoxypyrryläthan*, $C_{38}H_{50}N_4O_8$ (I), aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxypyrrrol mit siedender 10%ig. alkoh. Glyoxallsg. u. konz. HCl; aus A., Eg. oder Pyridin-W., F. 238,5°, l. in Chlf., unl. in W.; färbt sich am Licht, beim Lösen u. Erwärmen in Eg. rot. — Gibt mit $FeCl_3$ in sd. A.



das Methen II. — *Tetra-2,3-dimethyl-4-carbäthoxypyrryläthylen*, $C_{38}H_{48}N_4O_8$ (III), aus I. in sd. CS_2 mit $AlCl_3$; gelbe Nadeln, aus wss. A., F. 229°; II. in Chlf., l. in A., unl. in W.; die reingelbe Lsg. in Chlf. schlägt mit 1 Tropfen konz. HCl nach Rot um, ebenso in Eg. In Chlf. Absorption im Violetten von λ 462,9 ab, mit HCl versetzt Band von λ 557,1–524,1; mit konz. HNO_3 in Chlf. schlägt die Farbe gleichfalls nach Rot um u. zeigt den gleichen spektroskop. Befund, wird dann blauschichtig u. schließlich farblos; es entwickeln sich Stickoxyde. Die alkoh. Lsg. gab mit Na-Amalgam einmal das Äthan I. — *2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrrol*,

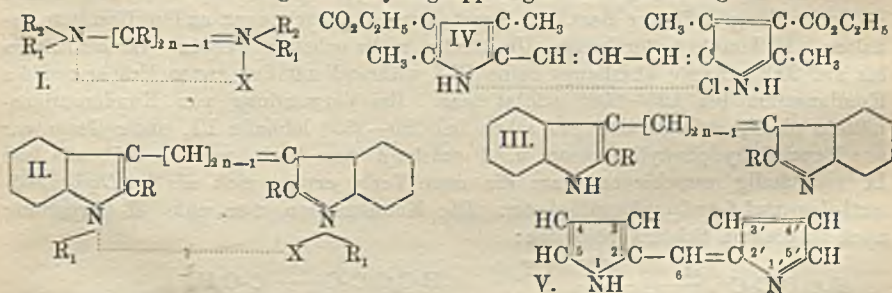
$C_{10}H_{13}NO_3$, aus dem Ester in abs. Ä. mit wasserfreier HCN u. HCl; fast weiße Nadeln, aus h. W., F. 129°; Ehrlichs Rk. k. negativ, beim Erwärmen positiv. — Oxim, $C_{10}H_{14}N_2O_3$, F. 140°. — Semicarbazon, $C_{11}H_{16}N_4O_3$, F. 212°. — Kondensationsprod. mit Rhodanin, $C_{13}H_{11}N_2S_2O_3$, F. 242°. — 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol-4-carbonsäure, $C_8H_9NO_3$, aus dem Aldehyd mit 15%ig. NaOH in sd. A.; aus h. W., von 250° an Dunkelfärbung, bei 259° Zers.; wl. in W., ll. in A., unl. in Bzl. — 2,3-Dimethyl-5-pyrrolaldehyd, C_7H_9NO , aus der Aldehydsäure in CO_2 - oder N-Atmosphäre bei 140 mm u. 230°; farblose Krystalle, aus W., F. 126°; ll. in A., l. in W. — 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-acetylpyrrol, $C_{11}H_{15}NO_3$, aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol u. Acetonitril in absol. Ä. mit HCl; aus W., F. 129–130°; ll. in A., Ä. Ehrlich in der Kälte negativ, beim Kochen positiv. — 2,3-Dimethyl-5-acetylpyrrol, $C_8H_{11}NO$, aus 2,3-Dimethyl-5-acetylpyrrol-4-carbonsäure bei der trockenen Dest.; das Destillat ist rotgelb, riecht nach 2,3-Dimethylpyrrol; Ehrlich kalt positiv; farblose Krystalle, aus A. + W., F. 112,5°; Ehrlich kalt negativ, beim Kochen positiv. — Bis-2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-5-methan, $C_{10}H_{26}N_2O_4$, aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol in sd. A. mit 40%ig. CH_2O -Lsg. u. konz. HCl; Nadeln, aus 80%ig. A., F. 180°; unl. in W. — Bis-2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrolmethenchlorhydrat, $C_{10}H_{25}N_2O_4Cl$, aus 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-5-formylpyrrol u. 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol in sd. konz. HCl; rote Nadeln, aus Chlf.-Pae., F. 163°, von 152° ab Verfärbung; ll. in A., W., wl. in Ä. Die Lsg. in Eg. zeigt ein Band von λ 559,9 bis 465,8, im Violetten von λ 417 ab Absorption. — Das freie Methen $C_{10}H_{24}N_2O_4$ (II), aus dem Chlorhydrat in Ä. + verd. NaOH, gibt rote Krystalle, aus Ä., F. 156°; ll. in A., Ä.; die gelbbraune Lsg. in Ä. schlägt beim Ansäuern nach Rosa um, beim Alkalisieren zurück nach Gelbbraun; absorbiert in Ä. den blauen Teil des Spektrums von λ 517 ab, Beginn verwaschen. Absorption in Eg. Band von λ 551 bis 508,7, weiter beschattet bis λ 484, Beginn u. Ende verwaschen. — $C_{10}H_{24}N_2O_4$ -Cl, Nadeln, aus wss. CH_3OH , ll. in A., Eg., unl. in W.; Absorption: in sehr verd. Chlf.-Lsg. 2 Banden, ein starkes von λ 570,3–544, ein schwächeres von λ 516,5 bis 485,3; auf Zusatz von Eg. starkes Band von λ 550,5–512, weiter beschattet bis λ 485,4. — Bis-2,3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrolmethan gibt in sd. absol. A. mit $FeCl_3$ das Methen II. — Bis-2,3-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-4-methan, $C_{10}H_{26}N_2O_4$, aus 2,3-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol, in sd. A. mit 40%ig. CH_2O -Lsg. u. konz. HCl; fast weiße Nadeln, aus verd. A., F. 207–208°. (LIEBIGS Ann. 444. 238–48. 1925. München, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

W. König, Über „vinylhomologe“ Indol- und Pyrrolfarbstoffe. Vf. untersucht umfassend den Einfluß der streptostat. Einfügung von Vinylgruppen in ein konjugiertes System auf Lichtabsorption u. Farbstoffcharakter u. greift im folgenden nur einige Fälle heraus. Sie leiten sich von den Polymethinfarbstoffen der allgemeinen Formel I. ab, denen die vom Vf. u. ZINCKE gleichzeitig entdeckten sogenannten „Pyridinfarbstoffe“ mit $R = H$ u. $n = 3$ angehören. Einen besonderen Fall bilden die Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe, bei denen die Polymethinkette an gewissen Stellen über Heteroringe hinwegläuft. Setzt man in I. z. B. $R_2 = C_6H_5$ u. erteilt diesem zugleich die Rolle des R an zwei s. gelegenen CR-Gruppen, so gelangt man zu Indolfarbstoffen des allgemeinen Typus II., wenn man gleichzeitig die Polymethinkette aus CH-Gliedern bestehen läßt. Bekannt waren bisher Beispiele mit $n = 1$ u. 3, unbekannt dagegen solche mit $n = 2$. Letztere sind neuerdings aus β -Äthoxyacroleinacetal, $C_2H_5O \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, oder Propargylacetal, $CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$, u. Indolen mit freier β -Stellung erhalten worden, so daß nunmehr eine lückenlose Reihe von drei „vinylhomologen“ Farbstoffen zur Verfügung steht. — Um den opt. Effekt der inneren Substitution beim Übergang von I. in II. kennen zu lernen, wurden die einfachsten Vertreter beider Typen miteinander verglichen, nämlich I. (R u. $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$, $n = 3$) u. II. (R u.

$R_1 = H, n = 1$). Eine Tabelle, welche die Ostwaldschen Farbtöne von Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle u. die Absorptionsmaxima wiedergibt, zeigt, daß jener Übergang bathochrom wirkt u. daß die Hauptbande von I. in eine langwellige schwache u. eine etwas kurzwelligere starke bei II. aufgelöst wird (vgl. Ähnliches bei KÖNIG u. MEIER, Journ. f. prakt. Ch. 109. 324; C. 1925. I. 2695). — Bei den Farbstoffen II. bewirkt $R = CH_3$ eine nicht unbeträchtliche negative Farbverschiebung. — Die Wrkg. streptostat. eingefügter Vinylengruppen erhellt aus dem Vergleich der drei Farbstoffe II. ($R = CH_3, R_1 = H, n = 1, 2$ u. 3). Die erste Vinylengruppe bringt eine positive Verschiebung des Hauptmaximums um $73 \mu\mu$, die zweite eine weitere von $103 \mu\mu$ hervor. Jedem „Vinylensprung“ entspricht ein Sprung von 20 Einheiten der Farbskala. Im übrigen verlaufen die Absorptionskurven der drei Farbstoffe so ähnlich, daß an weitgehender Familienähnlichkeit nicht zu zweifeln ist. — Die aus den besprochenen Farbsalzen isolierbaren Farbbasen III. besitzen noch den bekannten sauren Charakter der am N unsubstituierten Indole u. bilden mit starken Alkalien Salze, die leicht hydrolysierbar sind u. bisher nicht rein isoliert wurden. Wichtig ist, daß diese „acihalochromen“ Verbb. opt. weitgehend mit den entsprechenden „oniumhalochromen“ Verbb. übereinstimmen. Die Maxima des Perchlorats u. des Na-Salzes von III. ($R = CH_3, n = 1$) fallen fast zusammen, während bei $n = 2$ u. 3 die Alkalisalze einen kleinen positiven Farbeffekt gegenüber den Säuresalzen aufweisen. Hiervon abgesehen, liefert III., das zugleich als Anhydrobase u. ps-Säure fungiert u. dessen Eigenfarbe sich mit wachsendem n von Gelb nach Rot verschiebt, mit starken Säuren u. Alkalien den gleichen Farbeffekt. — Mittels des eingangs angegebenen Verf. wurde auch der *Pyrrolfarbstoff* IV. synthetisiert, ein Vinylhomologes des von FISCHER u. ZERWECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1947; C. 1922. III. 674) beschriebenen „Bispyrrylmethens“. Er ist auffallend tief gefärbt (Ton 46 der Farbskala). Die Wrkg. der Vinylengruppe beträgt hier rund $100 \mu\mu$, u. zwar sowohl für die Onium- wie für die Acisalze.

Bzgl. der Nomenklatur dieser Farbstoffe verfährt Vf. wie in der Cyaninreihe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3306; C. 1923. I. 443). Er nennt den einfachsten Vertreter der Pyrrolreihe, der in drei Spielarten auftreten kann u. sicher gelb ist, „*Pyrrroflavin*“; V. wäre die 2,2'-Verb., außer dieser sind eine 2,3'- u. 3,3'-Verb. möglich. III. ($R = H, n = 1$) könnte als 3,3'-Bisindolpyrrroflavin bezeichnet werden, Vf. führt jedoch wegen seiner roten Salze den besonderen Namen „3,3'-*Indorhodin*“ ein. Für die Bezeichnung der Vinylengruppen gilt das l. c. Gesagte.



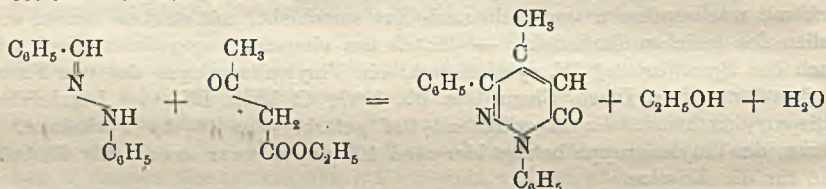
strepto-Monovinylen-2,2'-dimethyl-3,3'-indorhodiniumperchlorat, $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl$ (II., $R = CH_3, R_1 = H, X = ClO_4, n = 2$). Aus 2-Methylindol, Propargylacetal u. 2 Moll. $HClO_4$ (Wasserbad, 1 Stde.). Dunkle, grünschillernde Krystalle aus Nitrobenzol, die oberhalb 280° verpuffen, fast unl. in W., zl. in h. A. Maxima in A. bei 555, 400 n. $340 \mu\mu$. — *Bromid*, $C_{21}H_{19}N_2Br$, nach Auskochen mit Aceton grün schillernde Krystalle. — *Anhydrobase* (III., $R = CH_3, n = 2$). Aus den Salzen in

A. mit $\text{NH}_4\text{OH} + \text{W}$. Dunkelbraun, feinkristallin., F. über 250° , ll. (orangerot). In A. breite Bande mit Boden bei ca. $475 \mu\mu$. Gibt mit NaOC_2H_5 oder konz. NaOH das carminrote Na-Salz; Hauptmaximum bei $560 \mu\mu$, Nebenbanden bei 395 u. $320 \mu\mu$. — *strepto-Monovinylen-2,2',5,5'-tetramethyl-3,3'-indorhodiumperchlorat*. Aus 2,5-Dimethylindol. Grünschillernde Nadeln, alkoh. Lsg. violett. Maximum in A. bei $560 \mu\mu$. Farbbase orangerot. Na-Salz tiefblaurrot, Maximum bei $564 \mu\mu$. — *strepto-Monovinylen-3,5,3',5'-tetramethyl-4,4'-dicarboxäthyl-2,2'-pyrroflaviniumchlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (IV.). Aus 2,4-Dimethyl-3-carboxyäthylpyrrol in alkoh.-salzsaurer Lsg. Violettblau schimmernde Nadeln, F. 211° , zwl. in A. (violett), swl. in W. Maximum bei $567 \mu\mu$. Färbt tannierte Baumwolle klar violett. Anhydrobase rotbraun, Lsg. in A. orangefarbig mit unscharfem Maximum bei ca. $490 \mu\mu$. Na-Salz violett, Maximum bei $586 \mu\mu$. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 743—48. 868—69. 1925. Dresden, Techn. Hochsch.)

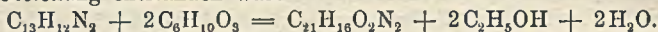
LINDENBAUM.

Gaetano Minunni, *Neue Synthesen von stickstoffhaltigen heterocyclischen Kernen*.

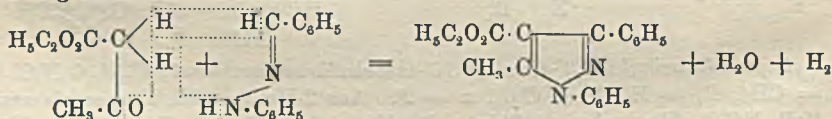
I. *Pyrazolcarbonsäuren durch Dehydrokondensation der Aldehydhydrazone mit Acetessigsäureestern*. Nach einer ausführlichen Beschreibung der verschiedenen Wege zur Synthese von Pyrazolcarbonsäuren u. C-Alkylpyrazolen beschreibt Vf. folgendes neues Verf. zur Darst. von Pyrazolcarbonsäuren, das auf der Kondensation von Aldehydhydrazonen mit Acetessigsäureestern beruht. Die ursprüngliche Absicht des Vfs. war die Synthese von Pyridazonen aus Aldehydhydrazonen u. β -Ketosäureestern nach dem Schema:



Durch Einw. von *Benzaldehydphenylhydrazon* auf *Acetessigsäureäthylester* (I) wurde indessen eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (II), F. 140° , erhalten, die offenbar nach folgender Gleichung entstanden war:

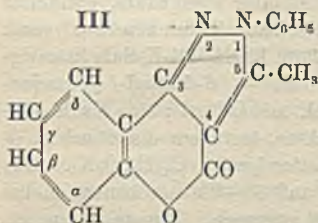


Bei der Hydrolyse mit konz. KOH ergab II eine Verb. vom F. $112\text{--}113^\circ$, bei der Bromierung in Chlf . bei gewöhnlicher Temp. ein Bromderiv. vom F. 160° . Bei Wiederholung der Verss. mit neuem Material (I von KAILBAUM) zwecks Darst. größerer Mengen II zur Best. der Konst. wurden jedoch ganz andere Resultate erhalten. II konnte unter keinen Umständen mehr erhalten werden. Beim Erhitzen bis auf 200° erfolgte überhaupt keine Rk., während mit den ersten Präparaten die Kondensation bei $195\text{--}205^\circ$ erfolgt war. Bei Verwendung von Kondensationsmitteln (ZnCl_2) erfolgte dagegen schon bei $130\text{--}135^\circ$ lebhaftere Rk. unter Gasentw.; aus Benzaldehydphenylhydrazon u. I entstand eine Verb. vom F. 105° , die von II vollständig verschieden war; die neue Verb. erwies sich als *1,3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäthylester*. Die Kondensation war unter H-Abspaltung nach folgendem Schema verlaufen:



Aus Salicylaldehyd u. I (+ ZnCl_2) wurde unter Freiwerden von je 1 Mol. W., A. u. H_2 das *Lacton der 1-Phenyl-5-methyl-3-(o-oxypyphenyl)-pyrazol-4-carbonsäure* (III) erhalten, das durch A.-Abspaltung aus dem entsprechenden Säureester entstanden

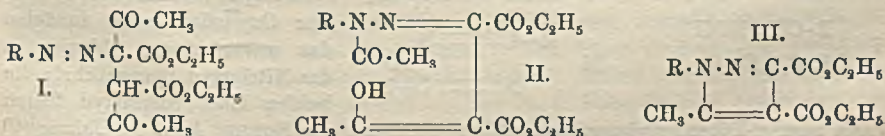
war. Aus III entsteht durch Einw. von alkoh. Kalilauge ein K-Salz, das bei der Zers. mit HCl die freie 1-Phenyl-5-methyl-3-(o-oxyphenyl)-pyrazol-4-carbonsäure liefert, die ihrerseits leicht wieder in das Lacton übergeführt werden kann. Für den neu entstandenen, aus Cumarin u. Pyrazol bestehenden Grundring schlägt Vf. die Bezeichnung *Pyrazocumarin* vor, so daß III danach als 1-Phenyl-5-methylpyrazocumarin zu bezeichnen wäre. — Durch Variation der Phenylhydrazone wurden nach demselben Schema eine Reihe anderer Pyrazolcarbonsäureester dargestellt, aus denen durch Verseifung die freien Säuren erhalten wurden. Die Kondensationen wurden im allgemeinen bei 120—135° vorgenommen.



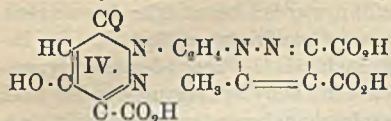
Versuchsteil. (Mitbearbeitet von G. Lazzarini u. S. D'Urso.) 1-Phenyl-3-n-hexyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, aus Önantholphenylhydrazon u. Acetessigsäureäthylester (I) durch Erhitzen in Ggw. von $ZnCl_2$ (einige Stdn.) u. Verseifung des rohen amorphen Reaktionsprod. mit 10%ig. alkoh. Kalilauge, F. 100—101° (Zers.), aus Lg., Ausbeute gering, da die Hydrazone der aliphat. Aldehyde durch $ZnCl_2$ leicht verharzt werden. — 1,3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, F. 193—194° (Zers.), aus Benzaldehydphenylhydrazon u. I u. Verseifung des entstandenen Äthylesters (F. 105°). — 1-Phenyl-3-(m-nitrophenyl)-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{18}O_4N_3$, F. 207—208° (Zers.), mit m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, enthält aus Bzl. 1 Mol. Bzl. auf 3 Moll. Säure, aus A. ohne Krystallf.; Äthylester, F. 105,5—106,5°. — 1-Phenyl-3-(p-nitrophenyl)-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{18}O_4N_3$, F. 209,5—210° (Zers.), mit p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, weiße Nadeln aus Bzl. mit 1 Mol. Bzl. auf 3 Moll. Säure, das bei der Umkrystallisation aus A. nicht vollständig abgegeben wird; Äthylester, gelbe Nadeln, F. 107—108°. — Lacton der 1-Phenyl-5-methyl-3-(o-oxyphenyl)-pyrazol-4-carbonsäure (1-Phenyl-5-methylpyrazocumarin), $C_{17}H_{12}O_2N_2$ (III), aus Salicylaldehydphenylhydrazon u. I, weiße Nadeln aus A., F. 182—183°. — 1-Phenyl-5-methyl-3-(o-oxyphenyl)-pyrazol-4-carbonsäure, $C_{17}H_{14}O_3N_2$, aus vorigem durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge u. Zerlegung des entstandenen K-Salzes mit HCl, feine Nadeln aus A., F. ca. 160°, wobei unter Wasserabspaltung wieder das Lacton entsteht, das sich auch aus der Säure durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bildet. — 1-Phenyl-3-anisyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, mit Anisaldehydphenylhydrazon, weiße Nadeln aus A., F. 177—178°; Äthylester, F. 88—89°. — 1-Phenyl-3-piperonyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, mit Piperonalphenylhydrazon, weiße Nadeln aus A., F. 203—204° (Zers.); Äthylester, F. 97—98°. — 1-(p-Tolyl)-3-phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, mit Benzaldehyd-p-tolylhydrazon, gelbliche Nadeln aus 50%ig. A., F. 202—203° (Zers.); Äthylester, lange, weiße Nadeln aus A., F. 94—95°. (Gazz. chim. ital. 55. 502—39. 1925. Catania, Univ., Ist. di Chim. Farmaceut.)

ZANDER.

C. Bülow und K. Baur, *Neue Azokombinationen mit Diacetbernsteinsäureester und die Bülowsche Synthese substituierter Pyrazole*. Nach BÜLOW u. SCHLESINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3362 [1900]) kondensieren sich die aus Diacetbernsteinsäureester erhältlichen fettaromat. Azoverbb. I. zu den Pyrazolen III. Als Zwischen-



prod. ist II. anzunehmen (Wanderung einer Acetylgruppe). Vff. haben die Rk. auf Monoacetyldiamine u. Benzidin ausgedehnt.

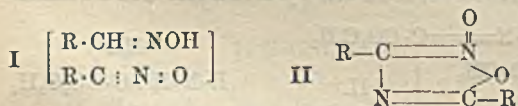


[Acetyl-*p*-phenyldiaminazo]-diacetbernsteinsäurediäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_3$ (I., R = $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$). In die Lsg. von Diacetbernsteinsäureester + Na-Acetat in verd.

A. läßt man diazotiertes Acetyl-*p*-phenyldiamin einfließen, später W. einrühren. Nadelchen aus Bzl., F. 134°. — 5-Methyl-1-[*p*-acetaminophenyl]-pyrazol-3,4-dicarbonensäureester, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ (III., R = $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$). Aus I. durch Schmelzen, mit sd. verd. A. oder Essigsäure, einfacher durch Verkochen des ursprünglichen Kupplungsgemisches. Täfelchen aus verd. A., F. 158°. — Dicarbonensäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$. Mit sd. alkoh. KOH, Di-K-Salz in essigsaurer Lsg. mit HCl füllen. Nadelchen, F. 264° (Zers.). — 5-Methyl-1-[*p*-aminophenyl]-pyrazol-3,4-dicarbonensäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Aus III. mit HCl (1 : 1). Nach Auskochen mit A. F. 276° (Zers.), von amphoterem Charakter, trotzdem diazotierbar. — [5-Methylpyrazol-3,4-dicarbonensäure-1-*p*-anilinazo]-acetessigester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$. Das vorige wird in HCl-Suspension diazotiert (schließlich auf 65—75° erwärmen) u. bei 35° in alkoh. Lsg. von Acetessigester + Na-Acetat gegossen. Krystalle aus A., F. 215—216° (Zers.). — [5-Methylpyrazol-3,4-dicarbonensäure-1-*p*-anilinazo]-acetessigsäureanilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_5$. Mit Acetessigsäureanilid. Aus sd. Acetessigester, Zers. bei ca. 266°. — [5-Methylpyrazol-3,4-dicarbonensäure-1-*p*-anilinazo]-acetondicarbonsäureester, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_4$. Blättchen aus A. + W., krystallwasserhaltig, F. unscharf ca. 140° (wasserfrei). — Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ (IV.). Aus dem vorigen mit KOH (nicht ganz rein erhalten). Nadelchen, Zers. bei 265°. — Monoacetylbenzidin. Aus Benzidin u. Acetanhydrid in Chlf. bei 5°, abdest., Rückstand in sd. A. lösen, einengen u. etwas W. zusetzen. Nadelchen aus A. + W., F. 195—196°. — [Monoacetylbenzidinazo]-diacetbernsteinsäureester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_3$ (I., R = $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$). Wie oben, bei Zimmertemp., dann 35° diazotieren. Aus A., F. 163° (Zers.). — 5-Methyl-1-[*p*-acetaminodiphenyl]-pyrazol-3,4-dicarbonensäureester, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$ (III., R = $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$), Täfelchen aus verd. A., F. 168°. — Dicarbonensäure, F. 285° (Zers.). Saures K-Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{K}$. Aus der wss. Lsg. des Di-K-Salzes mit CO_2 . Krystallin., Zers. bei 325°. — 5-Methyl-1-[*p*-aminodiphenyl]-pyrazol-3,4-dicarbonensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Mit sd. HCl (1 : 1). F. 287° (Zers.). — Diacetbernsteinsäureester-[azobenzidinazo]-diacetbernsteinsäureester, $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{N}_4$. Wie oben mit Tetrazodiphenyllsg. Aus A., gelblich, F. 152° (Zers.). — 1-*p*-Diphenylbis-[5-methylpyrazol-3,4-dicarbonensäureester], $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_4$ (III., R = $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$), Krystalle aus A., F. 141°. — Tetracarbonensäure, F. 302° (Zers.). Saures K-Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{K}_2$, krystallin., verändert sich nicht bis 350°. — Mit sd. HCl ist der Ester nicht verseifbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1926—32. 1925. Tübingen, Univ.)

LINDENBAUM.

R. Ciusa und E. Parisi, Über die Peroxyde der Aldoxime. III. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 53. 667; C. 1924. I. 2345.) Kritik zu den verschiedenen für die Peroxyde der Aldoxime aufgestellten Konstitutionsformeln. Auf Grund ihres Verh. werden die Peroxyde als Verb. aus je einem Mol. unverändertem Aldoxim u.



Nitriloxyd (I) aufgefaßt. Bei der Oxydation wird zunächst das unveränderte Aldoxim in das Nitriloxyd übergeführt; die beiden Moll. Nitriloxyd treten

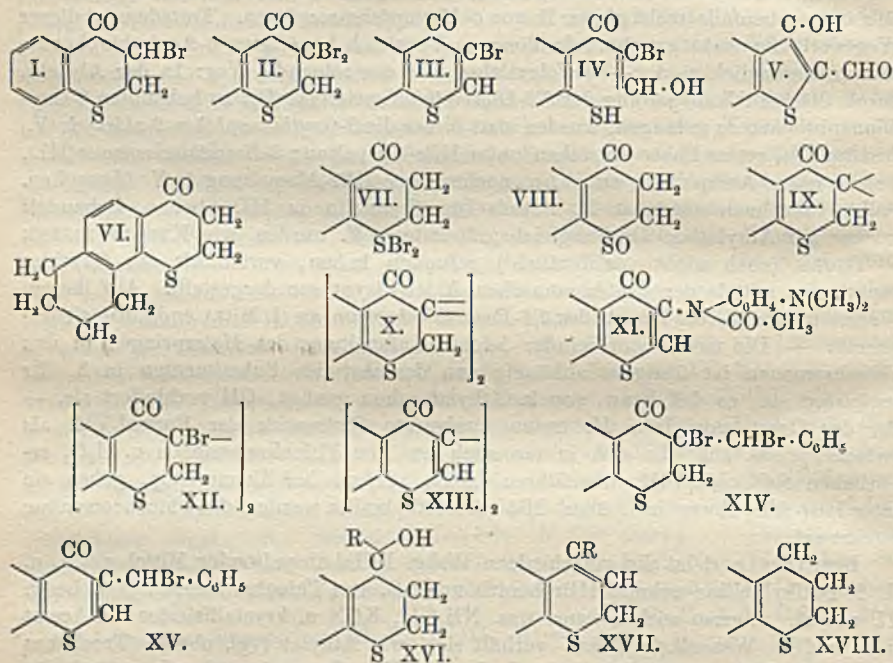
dann zum α -Dibenznyloxoazoxim (II) zusammen (vgl. ROBIN, Ann. de Chimie [9]

16. 89; C. 1921. III. 1165). Weiterhin gibt die neue Formel gute Erklärungen für den Verlauf der Zers. der Peroxyde, sowie der Red. mit Zn u. Eg. (Gazz. chim. ital. 55. 416—21. 1925. Bologna-Bari, Univ., Ist. di Chim. Generale.) ZANDER.

F. Krollpfeiffer, H. Schultze, E. Schlumbohm und E. Sommermeyer, *Über Thiochromanone und Umwandlungsprodukte*. II. (I. vgl. KROLLPFEIFFER u. SCHULTZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1819; C. 1923. III. 1226.) Da der Ringschluß mancher β -[Arylmercapto]-propionsäuren theoret. zu zwei isomeren Thiochromanonen führen kann, so war ein Verf. zur Konst.-Best. dieser Verb. notwendig. Der nächstliegende Weg war die Alkalisplaltung der entsprechenden Thiochromone. Man braucht letztere nicht einmal zu isolieren, sondern behandelt die 3-Bromthiochromanone (I.) direkt mit wss.-alkoh. Alkali. Dieselben zerfallen so recht glatt in HCO_2H u. *o*-Acetothiophenole, ein Verf., das sich zur präparativen Darst. letzterer Verb. empfiehlt. Anders verläuft die Spaltung bei Alkylsubstitution im Heteroring, nämlich unter ebenfalls recht glatter B. von *o*-Mercaptobenzoensäuren. Trotzdem ist dieser Weg vorläufig nicht gangbar, da die zum Vergleich benötigten *o*-Acetothiophenole schwer zugänglich sind. — Erfolgreicher war der folgende Weg: In der Absicht, durch direkte Alkalisplaltung der 3,3-Dibromthiochromanone (II.) zu bekannten 3-Oxythionaphthenen zu gelangen, wurden statt dieser die 3-Oxythionaphthen-2-aldehyde (V.) erhalten. In erster Phase entstehen unter HBr-Abspaltung 3-Bromthiochromone (III.), welche unter Aufspaltung zu IV. u. nochmaliger HBr-Abspaltung in V. übergehen. Prakt. führt man zunächst II. mittels Dimethylanilin in III. über u. behandelt letztere mit Äthylatlg. Die Vergleichspräparate zu V. werden, wie KROLLPFEIFFER u. THORN (noch nicht veröffentlicht) gefunden haben, vorteilhaft aus Oxythionaphthenen mittels der Gattermannschen Aldehydsynthese dargestellt. Auf diesem Wege wurde z. B. die Konst. des 5,6-Benzothiochromanons (I. Mitt.) endgültig sichergestellt. — Die mehr oder minder leichte Aufspaltung des Heteroringes in den Thiochromonen ist übrigens abhängig von der Art des Substituenten in 3. Br begünstigt sie, so daß Einw. von k. Äthylat schon genügt, OH verhindert sie. — Bei der Darst. von I. u. II. treten dunkelrote *Perbromide* der Formel VII. als Zwischenprodd. auf, die sich in die auch aus den Thiochromanonen u. H_2O_2 erhältlichen Sulfoxyde VIII. überführen lassen. Schon bei Zimmertemp. gehen sie unter HBr-Abspaltung in I. über. Mit sd. Diäthylanilin werden die Thiochromanone regeneriert.

Bemerkenswert ist die verschiedene Wrkg. HHal-bspaltender Mittel auf I. u. II. N-Dialkylaniline nehmen HBr heraus unter B. von Thiochromonen aus I. bezw. III. aus II. Ebenso wirken konz. wss. NH_4OH , KCN u. kristallisiertes Na-Acetat in A. auf I. Wss.-alkoh. Alkali verhält sich wie Äthylat (vgl. oben). Trockenes NH_3 in absol. A. ersetzt das Br in I. durch NH_2 . Ganz abweichend verläuft die Einw. von wasserfreiem Na-Acetat in Eg. auf I., es bilden sich außer wenig Thiochromonen Br-freie Verb., die Vf. als 3,3'-Dithiochromanole der Formel X. auffassen. Als Zwischenphase wird IX. angenommen. [Die Rk. besitzt ein Analogon in der B. von Thioindigo aus 2 Moll. 2-Brom-3-oxythionaphthen.] Die Ausbeute an X. ist abhängig von den Substituenten im Benzolkern, sie ist beim 6-Methylderiv. u. besonders beim 6-Methoxyderiv. größer als bei der Stammsubstanz, dagegen beim 6-Chlor- u. 2,6-Dimethylderiv. gleich Null. Bei Verss., eine Verb. vom Typus X. durch Kondensation von 6-Methylthiochromanon u. 6-Methylthiochromonol-pdimethylaminonil (vgl. ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1278; C. 1923. III. 383) mittels Acetanhydrid zu synthetisieren, bildete sich nur die Acetylverb. XI. des Anils. Auch erhält man weder aus 3-Brom-6-methylchromanon noch aus β -Brom- α -tetalon ähnliche dimol. Prodd.; ersteres liefert nur 6-Methylchromon, letzteres α -Tetalon, α - u. β -Naphthol. — Aus X. u. konz. H_2SO_4 , besser aus den Dibromiden XII. u. tertiären aromat. Basen entsteht eine neue Gruppe von Küpen-

farbstoffen XIII., die als *3,3'*-Dithiochromone bezeichnet werden. Infolge der gekreuzten Konjugationen ist ihre Farbstärke geringer als die der Thioindigo-farbstoffe, das Ziehvermögen auf Wolle ist fast erloschen, doch besitzen sie ebenfalls hervorragende Waschechtheit. Substitution in 6 bewirkt, wie beim Thioindigo in 5, Verschiebung des Farbtönen nach Blau. — Im Anschluß hieran wurde auch die HBr-Abspaltung aus dem Dibromid XIV. des von ARNDT (l. c.) dargestellten *β*-Benzyliden-6-methylthiochromanons untersucht. Mit sd. Dimethylanilin wird unter Abspaltung von 2 Br die Stammsubstanz regeneriert. Beim Erhitzen auf wenig über den F. (170°) wird dagegen HBr eliminiert unter B. von XV., in dem das Br recht reaktionsfähig ist. — Einw. von Grignardreagenzien auf Thiochromanone führt zu den Thiochromanolen XVI., H₂O-Abspaltung aus diesen zu den *α*-Thiochromenen XVII. Red. der Thiochromanone nach CLEMMENSEN liefert die öligen Thiochromane XVIII., die durch Oxydation zu Sulfonen identifiziert werden.



Versuche. Darst. der Ausgangsmaterialien wie in der I. Mitt., der *β*-Halogenpropionsäuren nach KROLLPEIFFER (D. R. P. 410185; C. 1925. I. 1909), der Mercaptane auch aus den Aminen über die Xanthogenester. — *β*-[*p*-Chlorphenylmercapto]-propionsäure, C₉H₉O₂ClS, Krystalle aus CH₃OH oder PAe., F. 90—91°. — *β*-[*p*-Methoxyphenylmercapto]-propionsäure, C₁₀H₁₃O₃S, Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 81 bis 82°. — *β*-[Tetralyl-1-mercapto]-propionsäure, C₁₃H₁₅O₂S, Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 95°. — Die Kondensationen mit *β*-Chlor-*n*-buttersäure müssen wegen leichter B. von Crotonsäure vorsichtig ausgeführt werden. — *β*-[Phenylmercapto]-*n*-buttersäure, C₁₀H₁₃O₂S, dickfl. Öl, Kp.₁₀ 185°. — *β*-[*p*-Tolylmercapto]-*n*-buttersäure, C₁₁H₁₄O₂S, Kp.₁₀ 193°, nach Erstarren in Ä.-CO₂ Prismen aus PAe., F. 44—45°. — 6-Chlorthiochromanon, C₉H₇OCIS, Prismen aus Bzl.-PAe., F. 67—69°. — 6-Methoxythiochromanon, C₁₀H₁₀O₂S. Der Ringschluß wird hier durch Vakuumdest. mit P₂O₅ ausgeführt. Kp.₁₃ 185—186°, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 29—30°. — Semicarbazon, C₁₁H₁₃O₂N₂S, Nadelchen aus A., F. 221° nach Eintauchen in ein Bad von 205°. — 7,8-Tetra-

hydrobenzothiochromanon, $C_{13}H_{14}OS$ (VI.), Prismen aus CH_3OH , F. 60—61°. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *Semicarbazon*, Blättchen aus A., F. 232°. — Weitere Verss. mit den Tetrahydrobenzothiochromanon aus β -[Tetralyl-2-mercapto]-propionsäure (I. Mitt.) ergaben, daß das Semicarbazon vom F. 224° noch ein Gemisch ist. Weitere Reinigung brachte den F. auf 238—240°. Das daraus abgeschiedene Keton war ein viscoses, nicht krystallisierendes Öl, Kp_{14} 223°. — *2-Methylthiochromanon*, $C_{10}H_{10}OS$, viscoses Öl, Kp_{13} 152°, nach Erstarren in \dot{A} - CO_2 , F. 18—19°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{13}ON_3S$, Nadelchen aus A., F. 167—168°. — *2,6-Dimethylthiochromanon*, $C_{11}H_{12}OS$, Kp_{20} 179°, Nadelchen aus PAc., F. 64—65°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}ON_3S$, Prismen aus A., F. 205—206°. — *6-Methylthiochromanonsulfoxyd*, $C_{10}H_{10}O_2S$ (nach VIII.). Man führt 6-Methylthiochromanon mit 1 Mol. Br in CS_2 , Chlf. oder Eg. unter Kühlung in das dunkelrote, krystallin. *Perbromid* (nach VII.) über, löst dieses in k. W., entfernt den ungel. Teil mit \dot{A} ., gibt Na-Acetat zu u. schüttelt mit Chlf. aus. Blättchen aus Bzl.-Lg., F. 110°. Entsteht auch aus dem Thiochromanon mit Perhydrol in Eg. Liefert mit Zn u. H_2SO_4 das Thiochromanon zurück, beim Eindampfen mit HBr 3-Brom-6-methylthiochromanon (vgl. unten), mit Äthylat zwei Prodd., FF. 195 u. 243°. — *2,6-Dimethylthiochromanonsulfoxyd*, $C_{11}H_{12}O_2S$. Das scharlachrote *Perbromid* wurde nur in Eg. erhalten. Nadelchen aus Bzl.-PAc., F. 97—98°. — Darst. der Verb. I. u. II. mit den berechneten Mengen Br, erstere in CS_2 , letztere in Eg. (erst kühlen, dann schwach erwärmen). Die Verb. II. fallen rein aus. Die Verb. I. verursachen Brennen auf der Haut. — *3-Bromthiochromanon*, C_9H_7OBrS , gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 76—77°. — *6-Methylderiv.*, $C_{10}H_9OBrS$, aus A., F. 60—61°. — *2,6-Dimethylderiv.*, $C_{11}H_{11}OBrS$, sternförmige Krystalle aus CH_3OH , F. 101—102°. — *6-Chlorderiv.*, $C_9H_7OClBrS$, Prismen aus A. oder Bzl., F. 111—112°. — *6-Methoxyderiv.*, halbfestes Prod. — *3,3-Dibrom-6-methylthiochromanon*, $C_{10}H_8OBr_2S$, gelbe Krystalle aus A. oder Eg., F. 156° (Zers.). — *3,3-Dibrom-2,6-dimethylthiochromanon*, $C_{11}H_{10}OBr_2S$, fahlgelbe Stäbchen aus Bzl.-PAc., F. 111—112°. — *3,3-Dibrom-5,6-benzothiochromanon*, $C_{13}H_8OBr_2S$, gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 115—116°. — Zur Überführung in Thiochromone u. III. kocht man I. u. II. $\frac{1}{2}$ Stde. mit Dimethylanilin u. gießt in verd. H_2SO_4 . Die Chromone sind durch blaue oder grüne Fluorescenz ihrer H_2SO_4 -Lsgg. ausgezeichnet. — *6-Methylthiochromon*, $C_{10}H_8OS$, Kp_{12} 194°, Krystalle aus verd. A. oder Bzl., F. 69—70°. — *3-Bromderiv.*, $C_{10}H_7OBrS$, Blättchen aus A., F. 117°. — *6-Chlorthiochromon*, C_9H_7OClS , Kp_{12} 205—210°, Prismen aus CH_3OH oder Bzl.-PAc., F. 143 bis 144°. — *6-Methoxythiochromon*, $C_{10}H_8O_2S$. Bildet sich auch durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen obiger β -[p-Methoxyphenylmercapto]-propionsäure mit $POCl_3$ (vgl. dazu LÖWENBEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1516; C. 1924. II. 2155). Nach Vakuumdest. Nadelchen aus W. oder CH_3OH , F. 110—111°. — *2,6-Dimethylthiochromon*, $C_{11}H_{10}OS$, Nadelchen aus Bzl.-PAc., dann im Vakuum sublimieren, F. 120—121°. — *3-Bromderiv.*, $C_{11}H_9OBrS$, Nadeln aus Bzl.-PAc., F. 134—135°. — *3-Brom-5,6-benzothiochromon*, $C_{13}H_7OBrS$, Krystalle, F. 168—169°. — *3-Amino-6-methylthiochromanon*, $C_{10}H_{11}ONS$. Eine eisk. Lsg. von 3-Brom-6-methylthiochromanon in absol. A. wird mit NH_3 gesätt., nach 12 Stdn. mit W. gefällt. Grünlichgelbe Nadeln aus Bzl.-PAc., F. 67—68° unter NH_3 -Verlust, unl. in Alkali. H_2SO_4 -Lsg. erst gelb, dann farblos mit blauer Fluorescenz. Verd. HCl u. Acetylierungsmittel führen in 6-Methylthiochromon über.

o-Aceto-p-thiokresol, $C_9H_{10}OS$. Man kocht 3-Brom-6-methylthiochromanon in A. mit 2-n. NaOH, verjagt den A., säuert an u. dest. mit Dampf. Gelbliches Öl, Kp_{13} 144—146°. — *Semicarbazon*, Nadelchen aus A., F. 199—200°. — *Disulfid*, $C_{18}H_{18}O_2S_2$, Nadeln aus A., F. 173—174°. — *2-Mercapto-5-methylbenzoesäure*, $C_8H_8O_2S$. Ebenso aus 3-Brom-2,6-dimethylthiochromanon. Nadeln aus Bzl., F. 155—157°. Mit $FeCl_3$ vorübergehende Blaufärbung. — *Methyläther*, $C_9H_{10}O_2S$, Blättchen aus

Bzl.-Pac. nach Umfällen aus NH_4OH , F. 140—141°. — *Disulfid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$. Mit K_3FeCy_6 in alkal. Lsg. Krystalle aus A., F. 291°. — *5-Methyl-3-oxythionaphthen-2-aldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (nach V.). Aus 3-Brom-6-methylthiochromon u. NaOC_2H_5 -Lsg. bei Zimmertemp., das auskrystallisierte Salz mit Essigsäure zerlegen. Gelblichgrüne Blättchen aus verd. A., F. 126—127°. Die gelben alkal. Lsgg. liefern mit K_3FeCy_6 den entsprechenden Thioindigo. FeCl_3 in A. färbt olivgrün. Mit sd. Säuren bildet sich 3-Oxy-5-methylthionaphthen-2'-aldehyd-5'-methylthioindogen. Die Oxythionaphthenaldehyde färben bei der Beilsteinprobe die Flamme grün. — *Phenylthioazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$, goldgelbe Blättchen aus Eg. oder verd. A., F. 143°, ll. in Alkali, dann allmähliche B. eines roten Prod. — *4,5-Benzo-3-oxythionaphthen-2-aldehyd*, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$. Aus 3-Brom-5,6-benzothiochromon. Gelbe Nadeln aus A., F. 147°. Gibt mit sd. Säuren ein rotes, in alkoh. Alkali blaugrün l. Prod., mit alkal. K_3FeCy_6 den Bis-2,1-naphthothiophenindigo. — Darst. des Vergleichspräparats: Ein Gemisch von 4,5-Benzo-3-oxythionaphthen (aus β -Thionaphtholmethyläther, Chloracetylchlorid u. AlCl_3 nach dem Verf. von v. AUWERS u. ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 541 [1909]) u. wasserfreier HCN in Chlf. wird mit HCl gesätt., das mit W. gereinigte Prod. mit sd. n. NaOH zerlegt. — Die Verb. X. werden aus I. mit wasserfreiem Na-Acetat in sd. Eg. ($\frac{1}{4}$ Stde.) dargestellt. Man fällt mit W. u. reinigt das ölige Rohprod. mit W., Ä. oder A. — *3,3'-Dithiochromanolen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_2$, gelbliche Nadelchen aus Eg., F. 170—171°. — *6,6'-Dimethylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, Nadeln aus A., F. 151—152°. — *6,6'-Dimethoxyderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$, gelbe Krystalle aus Eg., F. 168—169°. — *3-[p-Dimethylaminophenyl-N-acetylamino]-6-methylthiochromon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (nach XI.). Aus 6-Methylthiochromonol-p-dimethylaminoanil mit sd. Acetanhydrid. Nach Umfällen aus verd. HCl + NH_4OH Nadelchen aus A., F. 193°. Reagiert nicht mit Semicarbazid. Wird von sd. 50%ig. H_2SO_4 zu 6-Methylthiochromonol (vgl. ARNDT, l. c.) u. p-Aminodimethylanilin hydrolysiert. — *3-[p-Dimethylaminophenyl-N-propionylamino]-6-methylthiochromon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Mit Propionsäureanhydrid. Nadelchen aus A., F. 157—158°. — β -Brom- α -tetralon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OBr}$. Aus α -Tetralon u. Br in CS_2 . Nadeln aus Pac., F. 40—41° (vgl. STRAUS u. ROHRBACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 55; C. 1921. I. 534). — Die Dibromide XII. erhält man aus X. durch Lösen in viel w. Eg., schnelles Abkühlen u. Zufügen von Br in Eg. — *6,6'-Dimethyl-3,3'-dithiochromanolendibromid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_2$, gelbe Krystalle, F. 290—295° unter Verkohlung nach Dunkelfärbung bei ca. 130°, fast unl. Beim Kochen mit Nitrobenzol Rotfärbung u. HBr-Abspaltung. — Die anderen Dibromide wurden gleich auf die Verb. XIII. weiter verarbeitet. Zur Gewinnung letzterer kocht man XII. ca. 10 Min. mit Pyridin oder Chinolin u. wäscht die Prodd. mit verd. HCl, A. u. Ä. Wenn man XII. in Bzl. darstellt, kann man das Pyridin gleich danach zufügen. — *3,3'-Dithiochromon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, braunrote Nadelchen aus Nitrobenzol. — *6,6'-Dimethylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$, wie das vorige. Die Lsgg. in CS_2 u. Chlf. fluorescieren blauröt. H_2SO_4 -Lsg. gelb, mit W. grün. Hydrosulfitküpe gelb, Färbung auf Baumwolle schwach blauröt. — *6,6'-Dimethoxyderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S}_2$, wie die vorigen. Färbung auf Baumwolle blauviolett.

3-Benzyliden-6-methylthiochromanone (ARNDT). Darst. besser durch Erwärmen mit Eg.-HBr. — *Dibromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OBr}_2\text{S}$ (nach XIV.). In CS_2 . Prismen aus Xylol, F. 167° unter HBr-Entw. — *Phenyl-[6-methylthiochromonyl-3]-brommethan*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{OBrS}$ (nach XV.), Krystalle aus Ä., dann Pac., F. 115—116°. — *Phenyl-[6-methylthiochromonyl-3]-carbinolmethyläther*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Aus rohem XV. mit sd. CH_3OH . Krystalle aus CH_3OH , F. 118—119°. — *Äthyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$, Blättchen aus verd. A., F. 124—125°. H_2SO_4 -Lsg. erst blauröt, dann farblos, W. fällt jetzt ein Prod., das noch nicht bei 290° schm., unl. außer in Chlf.; wahrscheinlich liegt der Carbinoldiäther vor. — *Thiophenyläther*, Nadeln aus A., F. 129—130°. — *Acetat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Aus XV. mit wasserfreiem Na-Acetat in sd. Eg. Täfelchen aus A., F. 120—121°.

— *Phenyl-[6-methylthiochromonyl-3]-methylpyridiniumbromid*, $C_{22}H_{18}ONBrS$. In Bzl. Mkr. Krystalle aus A. + Ä., F. 137–138°. — Die Thiochromane XVIII. werden mit Dampf übergetrieben. Oxydation zu den Sulfonen durch Schütteln mit der berechneten Menge $KMnO_4$ -Lsg., dann mit Chlf. ausschütteln. — *Thiochroman*, Kp_{10} 124–125°. *Sulfon*, Nadeln aus PAe., F. 87–88°. — *6-Methylderiv.*, $C_{10}H_{12}S$, Kp_{13} 137°. *Sulfon*, $C_{10}H_{12}O_2S$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 81°. — *6,8-Dimethylderiv.*, $C_{11}H_{14}S$, Kp_{12} 146–147°. *Sulfon*, $C_{11}H_{14}O_2S$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 101–102°. — Darst. der Thiochromanole XVI. wie üblich; ihre H_2SO_4 -Lsgg. sind tiefblau. Darst. der α -Thiochromene XVII. durch Vakuumdest. von XVI. mit P_2O_5 , Aufnehmen in Ä., Schütteln mit Soda u. Vakuumdest.; charakterist. riechende, an der Luft verharzende Öle; H_2SO_4 -Lsgg. tiefblau. — *4-Methylthiochromanol-4*, $C_{10}H_{12}OS$, Tafeln aus Bzl., F. 109–110°. — *4-Methyl- α -thiochromen*, $C_{10}H_{10}S$, Kp_{12} 138°. — *4,6-Dimethylthiochromanol-4*, $C_{11}H_{14}OS$, Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 119–120°. — *4,6-Dimethyl- α -thiochromen*, $C_{11}H_{12}S$, Kp_{10} 145–146°. — *4,6,8-Trimethylthiochromanol-4*, $C_{12}H_{16}OS$, F. unscharf 46–49°. — *4,6,8-Trimethyl- α -thiochromen*, $C_{12}H_{14}S$, Kp_{12} 155 bis 157°. — *4-Äthyl-6-methylthiochromanol-4*, $C_{12}H_{16}OS$, Krystalle aus PAe., F. 52–53°, Kp_{12} 159–160°. — *4-Äthyl-6-methyl- α -thiochromen*, Kp_{12} 158–160°. — *4-Phenyl-6-methylthiochromanol-4*, $C_{10}H_{10}OS$, Prismen aus Bzl.-PAe., F. 112–113°. — *4-Phenyl-6-methyl- α -thiochromen*, $C_{10}H_{11}S$, Kp_{13} 211°, Nadeln aus A., F. 47–48°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1654–76. 1925.)

LINDENBAUM.

F. Krollpfeiffer, Spektrochemie der Thiochromane, α -Thiochromene und Thiochromanone. (Vgl. vorst. Ref.) Das opt. Verh. der vorstehend beschriebenen S-Verbb. entspricht dem der analogen O-Verbb. (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 415. 106; C. 1918. II. 347), wobei zu berücksichtigen ist, daß S opt. wirksamer ist als O. Die Konstanten des *Thiochromans* werden durch CH_3 in 6 (p zum S) erhöht, durch ein weiteres CH_3 in 8 wieder erniedrigt (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 422. 181; C. 1921. I. 763). Das 6-Methylthiochroman entspricht opt. dem a. m-Thioxylenolmethyläther. — Die α -Thiochromene besitzen im ganzen wegen der hinzugekommenen Doppelbindung höhere Werte. Wrkg. eintretender CH_3 -Gruppen wie oben. Der Unterschied gegenüber den O-Isologen (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 422. 146; C. 1921. I. 770) ist hier weniger groß. Die hohen Werte des 4-Phenyl-6-methylderiv. gegenüber dem 4,6-Dimethylderiv. entsprechen der ent-

Name	t°	D_{-1}^t	n_{Dc}^t	$E \sum_{\alpha}^t$	$E(\sum_{\beta} - \sum_{\omega}^t)_{\%}$
Thiochroman	17,3	1,1267	1,61610	+0,40	+30
6-Methylthiochroman	15,4	1,0907	1,60227	+0,63	+33
a. m-Thioxylenolmethyläther	17,5	1,0211	1,57258	+0,59	+31
6,8-Dimethylthiochroman	15,1	1,0801	1,59667	+0,53	+33
4-Methyl- α -thiochromen	14,6	1,1310	1,63315	+0,64	+43
4,6-Dimethyl- α -thiochromen	12,9	1,1032	1,62082	+0,76	+46
4-Äthyl-6-methyl- α -thiochromen	15,6	1,0893	1,61014	+0,58	+46
4-Phenyl-6-methyl- α -thiochromen	99,7	1,0941	1,62734	+1,17	+49
4,6,8-Trimethyl- α -thiochromen	18,8	1,0829	1,60637	+0,61	+43
Thiochromanon	13,7	1,2487	1,64313	+0,90	+74
Chromanon	99,8	1,1291	1,54598	+1,20	+66
6-Methylthiochromanon	99,5	1,1376	1,59171	+1,25	+80
o-Aceto-p-thiokresolmethyläther	99,9	1,0616	1,56569	+1,33	+75
6,8-Dimethylthiochromanon	100,0	1,1204	1,58634	+1,16	+82
Tetrahydrobenzothiochromanon	100,5	1,1536	1,60589	+1,27	+80
5,6-Benzothiochromanon	98,9	1,2162	1,68556	+2,43	—

standenen gekreuzten Konjugation; dieselbe Erhöhung zeigt das α -Phenylstyrol gegenüber den α -Alkylstyrolen. — Die Dispersionen der *Thiochromanone* sind etwas höher wie die der Chromanone. Wrkg. von CH_3 -Gruppen wie oben. Das 6-Methyl-

deriv. entspricht in der Refraktion dem o-Aceto-p-thiokresolmethyläther, seine Dispersion ist etwas höher. Die hohen Werte des 5,6-Benzoderiv. sind ganz im Einklang mit einem derartig gebauten Naphthalinderiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1677—80. 1925. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

P. Pfeiffer, H. Oberlin und E. Konermann, *Über Methoxychromonole und das Schall-Drallesche Abbauprodukt des Brasilins*. (IV. Mitt. zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage.) (III. vgl. PFEIFFER u. OBERLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 208; C. 1924. I. 2431.) Nachdem die Entmethylierung des in der III. Mitt. beschriebenen 7-Methoxychromonols mit HJ mißlungen war, wurde die Synthese des 7-Oxychromonols vom 7-Methoxychromon aus versucht. Vff. gelangten jedoch nicht über das 7-Oxychromon hinaus, da dieses u. seine Acetylverb. sich weder mit Amylnitrit noch mit p-Nitrosodimethylanilin kondensierten. Nachdem auch die Ozonisierung des leicht erhältlichen Kondensationsprod. mit Anisaldehyd gescheitert war, gelang schließlich die Entmethylierung des 7-Methoxychromonols mittels IBr. Das erhaltene 7-Oxychromonol erwies sich als ident. mit dem Schall-Dralleschen Abbauprod. des Brasilins. — Nach dem in der III. Mitt. beschriebenen Verf. wurden auch das 6- u. 8-Methoxy- u. das 7,8-Dimethoxychromonol synthetisiert, welch letzteres zum Hämatoxylin in demselben Verhältnis steht wie das 7-Methoxychromonol zum Brasilin.

Versuche. 7-Oxychromon. Aus 7-Methoxychromon (verbesserte Darst. vgl. PFEIFFER u. EMMER, II. Mitt.) u. bei 0° gesätt. sd. HBr (2½ Stdn.). Das aus W. umkristallisierte Prod. vom F. 210—212° ist genügend rein. — Acetylderiv., C₁₁H₉O₄, Nadelchen aus Lg., F. 94—95°, ll. in A., Ä., Eg., Aceton, wl. in Lg., CS₂. — 7-Acetoxychromonon, C₁₁H₁₀O₄. Durch Hydrieren des vorigen in Eg. (+ Pt). Nadelchen aus verd. A., F. 94—95°, meist ll. — 7-Oxychromanon, C₉H₅O₃. Aus dem vorigen mit sd. 10%ig. NaOH. Blättchen oder Nadelchen aus W., F. 147 bis 148°, ll. in A., Aceton, Eg., Laugen, NH₄OH, wl. in k. W. Der Methyläther, F. 53,5—54,7°, erwies sich als ident. mit dem auf anderen Wegen erhaltenen (vgl. III. Mitt.). — Oxim, C₉H₅O₃N + H₂O, seidenfadenähnliche Krystalle aus W., F. 97 bis 98°, sll. außer in W., Bzl. — 7-Oxy-4'-methoxy-3-benzylidenchromonon, C₁₇H₁₄O₄. Aus 7-Oxychromanon, Anisaldehyd u. NaOC₂H₅ in A. (kurz aufkochen, dann stehen lassen). Grüngelbe Nadelchen aus verd. A., F. 215—216°, zl. in A., Aceton, Eg., sll. in verd. Laugen u. NH₄OH. H₂SO₄-Lsg. tiefrot. — Acetylderiv., C₁₉H₁₆O₅, hellgelbe mkr. Nadelchen aus verd. A., F. 123—124°, zl. — 7-Oxychromonol, C₉H₆O₄. Aus 7-Methoxychromonol u. sd. rauchender HBr (2½ Stdn.). Bräunliche Nadelchen aus verd. A., F. 270—271° (Zers.). — β-[p-Methoxyphenoxy]-propionsäure, C₁₁H₁₂O₄. Aus β-Chlorpropionsäure u. Hydrochinonmonomethyläther in sd. KOH. Blättchen aus Bzl., F. 110,5°, ll. in A., CH₃OH, Bzl., wl. in W., PAe., CS₂. — 6-Methoxychromanon, C₁₀H₁₀O₃. Man erwärmt das vorige mit PCl₅ in Bzl. bis zum Aufhören der HCl-Entw., gibt AlCl₃ zu, läßt 3 Stdn. stehen u. zerlegt mit verd. HCl. Nadeln aus A., F. 49°, ll. in A., CH₃OH, Bzl., wl. in Lg., PAe. — Oxim, C₁₀H₁₁O₃N, Nadeln aus verd. A., F. 119°, wl. in W. — Semicarbazon, C₁₁H₁₃O₃N₃, Nadeln aus A., F. 229,5°, wl. — 3-i-Nitrosoderiv., C₁₀H₉O₄N. Mit Amylnitrit in A. + KOC₂H₅-Lsg. (Eiskühlung). Schwachgelbe Prismen aus verd. A., Zers. bei 145°, ll. in A., Ä., Laugen, NH₄OH, wl. in W. — 6-Methoxychromonol, C₁₀H₈O₄. Aus dem vorigen mit verd. H₂SO₄ in sd. Eg. Gelbliche Prismen aus verd. CH₃OH, F. 170°, ll. in A., Ä., Eg., wl. in W., PAe., l. in wss. Lauge (gelblich). — β-[o-Methoxyphenoxy]-propionsäure, C₁₀H₁₂O₄. Analog mit Guajacol. Nadeln aus Bzl., F. 135—136°, ll. in A., Ä., wl. in W., Bzl., CS₂, unl. in PAe. — 8-Methoxychromanon, C₁₀H₁₀O₃, Blättchen oder Nadeln aus A. oder CH₃OH, F. 89,5°, ll. in A., CH₃OH, Ä., Bzl. — Oxim, C₁₀H₁₁O₃N, Nadeln aus verd. A., F. 145—146°, wl. in PAe. — Semicarbazon, C₁₁H₁₃O₃N₃, Nadeln aus A., F. 232°, wl. — 3-i-Nitrosoderiv., C₁₀H₉O₄N,

gelbliche Prismen aus verd. A. oder durch Umfällen aus NH_4OH , F. 163° (Zers.), ll. in A., Ä. — *8-Methoxychromonol*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, gelbliche Prismen aus verd. CH_3OH , F. $182\text{--}183^\circ$, wl. in W., Lg., PAe. Alkal. Lsgg. gelblich. — β -[*o,m*-Dimethoxyphenoxy]-propionsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Mit Pyrogallol-1,2-dimethyläther. Nadeln aus verd. A., Bzl. oder W., F. $101,5^\circ$, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. — *7,8-Dimethoxychroman*, Nadeln aus A. oder W., F. 101° , ident. mit der von PFEIFFER u. EMMER (l. c.) auf anderem Wege erhaltenen Verb. — *3-i-Nitrosoderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$, gelbliche Nadeln aus verd. A., Zers. bei 170° , ll. in A., Ä., wl. in W. — *7,8-Dimethoxychromonol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$, Nadeln aus verd. A., F. $174\text{--}175^\circ$, ll. in A., Ä., Eg., wl. in W., Lg., PAe. Alkal. Lsgg. gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1947—58. 1925. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

F. Arndt, Versuche in der Chromon- und 1-Thiochromonreihe. Mit W. Flemming, E. Scholz, V. Löwensohn, G. Källner, B. Eistert. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1269; C. 1923. III. 383.) Bromierung der Thiochromone erfolgt stufenweise; je nach Br-Menge B. von 3-Monobrom-, 3,3-Dibrom- u. (beim einfachen Thiochromanon) 3,3,6-Tribromprodd. Die 3,3-Dibromthiochromanone sind gelb u. schwerlöslich, wenn auch Stellung 6 durch Br oder CH_3 besetzt ist; das einfache 3,3-Dibromthiochromanon ist farblos. Aus 6-Bromthiochromanon (aus p-Bromthiophenol) B. von 3,6-Dibrom- u. dem obengenannten 3,3,6-Tribromthiochromanon (Stellungsnachweis). Entsprechendes gilt für die Thioflavanone; nach Beendigung der Bromsubstitution (3,3-Dibrom-6-methylthioflavanon) können noch 4 Br am S addiert werden. Aus den in 3 bromierten Thiochromanon u. Thioflavanonen werden mittels Pyridin die entsprechenden Thiochromone u. Thioflavone erhalten. Die halogenfreien Thiochromone u. -flavone können auch direkt aus den Thiochromanon bzw. Thioflavanonen durch Dehydrierung mittels PCl_5 (vgl. LÖWENBEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1515; C. 1924. II. 2155) gewonnen werden. — Thiochromone u. -flavone bilden Dibromide, die bei den Thioflavonen braunrot sind, bei den Thiochromonen Farbendimorphismus zwischen rot u. gelb zeigen; das gewöhnliche Chromon dagegen bildet mit Br farbloses Chromondibromid (neben mehr oder weniger Bis-chromon-Hydrotribromid). Es ist daher zweifelhaft, ob das Br der Thiochromondibromide an die Doppelbindung der üblichen Formel addiert ist. Mit A. gehen die Thiochromondibromide in 3-Bromthiochromone über, die Thioflavondibromide geben dabei das Thioflavon zurück, nur bei Überschuß von Br 3-Bromthioflavone. — Oxydation am S erfolgt mittels H_2O_2 in Eg. bei den hydrierten Systemen sehr leicht unter B. von Sulfoxyd oder Sulfon, bei den in 3 bromierten Thiochromanon nur Sulfoxyd. Diese Sulfoxyde u. Sulfone sind auch dann farblos, wenn der nichtoxydierte Stoff gefärbt ist: so beim 3,3-Dibrom- u. 3-Benzal-6-methylthiochromanon. Der S in dem hydrierten Ring hat also u. U. chromophore Funktion, die bei Oxydation zum Sulfon verschwindet, dagegen durch Substituenten in 6 begünstigt wird, so bei den 3,3-Dibromderiv. u. den Benzalverb.: das einfache Benzalthiochromanon ist nur schwach gelb, das 6-Methylderiv. intensiv gelb. — Mit Laugen, am besten in A., gehen die Sulfoxyde unter vorübergehender Rotviolett-färbung in die Thiochromone bzw. -flavone über; die Sulfone lösen sich in h. Lauge unter Spaltung mit gelber Farbe, die Thioflavonsulfone unter teilweiser Abspaltung des Phenyls als Benzaldehyd. Das in der Lauge gelöste Spaltungsprod. ist ein amorphes, nicht einheitliches Gemisch von wahrscheinlich Sulfo- oder Sulfinsäuren. — Die Oxydation der nichthydrierten Systeme (Thiochromone u. -flavone) erfolgt weit schwerer; isoliert wurden dabei nur die Sulfone, die bei den Thiochromonen u. beim 6-Methylthioflavon farblos, beim Thioflavon schwach gelb sind; gegen Laugen sind sie beständiger als die Sulfone der hydrierten Systeme. Die Thiochromonsulfone lösen sich in H_2SO_4 mit gelber, die Thioflavonsulfone mit orangeroter Farbe, verhalten sich hierin also als α -Monoolefinketone.

Br wird addiert, bei den Thiochromonsulfonen schnell, bei den Thioflavonsulfonen langsamer; die Addition muß hier jedenfalls zu 2,3-Dibromprodd. führen. Diese Dibromide gehen schon beim Kochen mit A. in 3-Bromthiochromonsulfone über. Durch Bromieren des 6-Methylthiochromanonsulfons erhält man das 3-Monobrom- u. ein Dibromderiv., welches von dem 6-Methylthiochromonsulfondibromid verschieden, also das 3,3-Deriv. ist; durch Einw. von Pyridin in A. liefert es das gleiche Bromthiochromonsulfon wie das aus dem Sulfondibromid u. durch Oxydation des Brom-6-methylthiochromonsulfon entstehende. Hierdurch ist die Stellung der Br in allen genannten Verbb. sichergestellt. — Aus Thiochromonolen entstehen durch Einw. von Br auch im Überschuß nur Monobromthiochromonole, die mit Laugen lediglich sehr beständige, gelbe, schwerlösliche Alkalisalze liefern. Mit Chlor erhält man, je nach Menge, das 2-Monochlor- oder das 2-2-Dichlorderiv. Letzteres wird schon durch h. W. gespalten unter B. der entsprechenden Thioalicylsäure u. des entsprechenden Thionaphthenchinons. Methylierung der Thiochromonole erfolgt ausschließlich an OH der Enolform, ebenso Benzoylierung.

3-Brom-6-methylthiochromanon, $C_{10}H_9OBrS$. Farblose Krystalle aus Lg., F. 60 bis 61°. — 3,3-Dibrom-6-methylthiochromanon, $C_{10}H_8OBr_2S$, schwefelgelbe derbe Krystalle aus Bzl. oder viel A., F. 155° u. Zers. — 3-Bromthiochromanon, C_9H_7OBrS , farblose Krystalle aus Lg., F. 76°. — 3,3-Dibromthiochromanon, $C_9H_6OBr_2S$, farblose Nadeln aus A., F. 97°. — (p-Bromphenylmercapto-)propionsäure, $C_9H_9O_2BrS$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 119°. — 6-Bromthiochromanon, C_9H_7OBrS , aus der vorigen, farblose Platten aus Lg., F. 70°. — 3,6-Dibromthiochromanon, $C_9H_6OBr_2S$, farblose Nadeln aus A., F. 109—110°. — 3,3,6-Tribromthiochromanon, $C_9H_5OBr_3S$, aus Thiochromanon mit 6 oder mehr Atomen Br. Derbe gelbe Prismen aus viel Aceton, F. 171°, in den meisten Mitteln swl. — 3-Brom-6-methylthioflavanon, $C_{16}H_{13}OBrS$, farblose Nadeln aus Lg., F. 120°. — 3,3-Dibrom-6-methylthioflavanon, $C_{16}H_{12}OBr_2S$, gelbe Nadeln aus A., F. 138°. — 3-Bromthioflavanon, $C_{15}H_{11}OBrS$, farblose Blättchen aus A., F. 135°. — 3,3-Dibromthioflavanon, ölig. — 3,3,6-Tribromthioflavanon, $C_{15}H_{10}OBr_3S$, aus Thioflavanon, gelbe Nadeln aus Eg., F. 157°. — 2-Bromthiochromonol, $C_9H_8O_2BrS$, hellgelbe Nadelchen aus viel A., F. 195°. — 2-Brom-6-methylthiochromonol, $C_{10}H_9O_2BrS$, ebenso, F. 179°. — 2-Chlor-6-methylthiochromonol, $C_{10}H_9O_2ClS$, Darst. in $CHCl_3$ mit dosiertem Chlor, Reinigung über NaOH, aus A. oder Bzl. fast farblose Nadelchen, F. 177—178°. — 2,2-Dichlor-6-methylthiochromonol, $C_{10}H_8O_2Cl_2S$, aus 6-Methylthiochromonol, in $CHCl_3$ mit Cl, oder mit SO_2Cl_2 . Gelbe Prismen aus Eg. oder Bzl., F. 138—139° u. Zers. — 3-Benzalthiochromanon, $C_{16}H_{12}OS$, schwachgelbe Blättchen aus A., F. 105—106°. — 6-Methyl-1-thiochromon, $C_{10}H_8OS$, aus 3-Brom-6-methylthiochromanon mit Pyridin, oder aus 6-Methylthiochromanon in Bzl. mit 3 Mol. PCl_5 , Lösen des Nd. in verd. A., Zusatz von W. Farblose Nadeln aus Lg., F. 61—62°. — 1-Thiochromon, C_9H_8OS , farblose Nadeln, F. 78°. — 3-Brom-6-methylthiochromon, $C_{10}H_9OBrS$, farblose Blättchen aus A., F. 117—118°. — 3-Bromthiochromon, C_9H_7OBrS , farblose Nadeln aus Lg., F. 142—143°. — 6-Bromthiochromon, farblose Nadelchen aus A., F. 157°. — 3,6-Dibromthiochromon, $C_9H_6OBr_2S$, Kryställchen aus A., F. 178°. — 3-Brom-6-methyl-1-thioflavanon, $C_{10}H_{11}OBrS$. Stabilform aus 3,3-Dibrom-6-methylthioflavanon mit KOH in A. Farblose Nadeln aus A., F. 117—118°. — 3-Brom-1-thioflavanon, $C_{16}H_{10}OBrS$, aus dem öligen 3,3-Dibromthioflavanon; farblose Nadeln aus A., F. 136°. — 3,6-Dibromthioflavanon, $C_{15}H_8OBr_2S$, farblose Nadeln aus A., F. 195—196°. — Darst. von Chromon aus 5 g Chromanon in 75 ccm Bzl. mit 22 g PCl_5 , Lösen des Nd. in h. W. — 6-Methylthiochromondibromid, $C_{10}H_8OBr_2S$, aus 6-Methylthiochromon in Eg., CS_2 , $CHCl_3$ mit Br. Braunroter Nd. geht in gelbe Form über, aber auch umgekehrt, F. 142—143°. — 1-Thiochromondibromid, $C_9H_8OBr_2S$, fällt zuerst meist in der gelben Form, Übergang in rote u. umgekehrt. F. gelb 141°.

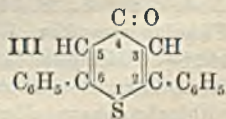
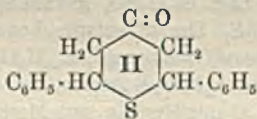
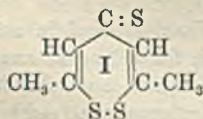
3-Brom-6-methylthiochromondibromid, rote Stäbchen. — *6-Methyl-1-thioflavon-dibromid*, $C_{16}H_{12}OBr_2S$, braunrote Nadeln, F. 121—123° u. Zers. *Labilform des 3-Brom-6-methylthioflavons*, $C_{16}H_{11}OBrS$, aus dem vorigen in Eg. + Br mit A. Farblose Nadeln aus A., F. 98—99°; geht bei Krystallisieren unter Animpfen in die Stabilform (siehe oben) über. — *1-Thioflavondibromid*, $C_{15}H_{10}OBr_2S$, F. 111—112°. — *3-Brom-6-methylthioflavondibromid*, $C_{16}H_{11}OBr_2S$, brauner Nd., gibt leicht Br ab unter B. der Stabilform des Brommethylthioflavons. — *3,3-Dibrom-6-methylthioflavanontetrabromid*, $C_{16}H_{12}OBr_4S$, aus dem Dibrommethylthioflavanon in CS_2 mit Br. Ockergelbe Nadeln, F. 127—129°. Gibt Br u. HBr ab unter B. des Vorigen. — *Chromondibromid*, $C_0H_6O_2Br_2$, aus Chromon in wenig CS_2 mit Br, Entfernung beigemengten Hydrotribromids mit etwas A. Farblose Krystalle, F. 104—105°. — *3-Monobromchromon*, $C_0H_5O_2Br$, aus dem Vorigen mit h. A. Farblose Nadelchen aus Pae., F. 65—66°. — *Bis-chromon-Hydrotribromid*, $(C_0H_6O_2)_2HBrBr_2$, aus Chromon in Eg. mit Br. Gelbe Krystalle, F. 127°, ll. in A., unl. in A., $CHCl_3, CS_2$. — β -[*p-Tolylsulfoxy*]-*propionsäure*, $C_{10}H_{12}O_3S$, Darst. mit 1 Mol. H_2O_2 . Farblose Nadeln aus A., F. 147—148°. — β -(*p-Tolylsulfonyl*)-*propionsäure*, $C_{10}H_{12}O_4S$, Darst. in der Hitze. Farblose Nadeln aus W., F. 112—113°. Konz. H_2SO_4 verändert nicht. — (*p-Tolylsulfonyl*)-*hydrozimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_4S$, Nadeln aus A., F. 200—201°. $POCl_3$ u. H_2SO_4 verändern nicht. — *6-Methylthiochromanonsulfoxyd*, farblose Krystalle, wurde nicht frei von Sulfon erhalten, unterscheidet sich vom Sulfon durch B. rotvioletter Lsg. mit verd. NaOH; diese Lsg. gibt an Ä. Methylthiochromon ab. — *6-Methylthiochromanonsulfon*, $C_{10}H_{10}O_3S$. Farblose glänzende Nadeln aus A., F. 163°. Lsg. in H_2SO_4 farblos. Mit h. NaOH gelbe Lsg., die beim Ansäuern ein amorphes Säuregemisch ausscheidet. *Thiochromanonsulfon*, $C_0H_9O_3S$, Nadeln aus A., F. 131 bis 132°. — *6-Methylthioflavanonsulfoxyd*, weiße derbe Krystalle aus Bzl., nicht frei von Sulfon erhalten. Gibt mit NaOH unter vorübergehender Violettfärbung Methylthioflavanon. — *6-Methylthioflavanonsulfon*, $C_{16}H_{14}O_3S$, derbe Nadeln aus A., F. 177 bis 178° unter Umwandlung in Prod., das dann erst bei 191—192° schmilzt. Konz. H_2SO_4 löst farblos. L. in alkoh. KOH. Wss. Lauge löst nur in der Hitze unter Abspaltung von Benzaldehyd u. B. gelber Lsg., die bei Ansäuern amorphes, saures Prod. ausscheidet. — *3-Brom-6-methylthiochromanonsulfon*, $C_{10}H_9O_3BrS$, durch Bromieren von Methylthiochromanonsulfon. Nadeln aus Eg., F. 165°. — *3-Brom-6-methylthiochromanonsulfoxyd*, $C_{10}H_9O_2BrS$, durch Oxydation von 3-Brom-6-methylthiochromanon. Feine Nadeln aus Bzl., F. 158°. — *3-Bromthiochromanonsulfon*, $C_0H_9O_3BrS$ durch Bromierung. Farblose Nadeln aus Eg., F. 199—200°. — *3,3-Dibrom-6-methylthiochromanonsulfon*, $C_{10}H_8O_3Br_2S$, durch Bromieren in der Hitze. Lange, farblose Prismen aus Eg., F. 198°. — *3,3-Dibrom-6-methylthiochromanonsulfoxyd*, $C_{10}H_8O_2Br_2S$, durch Oxydation von 3,3-Dibrom-6-methylthiochromanon. Farblose Nadelchen aus A., F. 166°. — *3-Brom-6-methylthioflavanonsulfon*, $C_{16}H_{13}O_3BrS$, durch Bromierung. Farblose Nadeln aus Eg., F. u. Zers. 238—239°. — *3-Bromthioflavanonsulfon*, farblose Platten aus Eg., F. 175—176°. — *3,3-Dibrom-6-methylthioflavanonsulfon*, $C_{16}H_{12}O_3Br_2S$, durch Bromierung. Farblose Nadeln aus Eg., Zers. 232—239°. — *3-Benzal-6-methylthiochromanonsulfon*, $C_{17}H_{14}O_3S$. Darst. durch Kondensation des Thiochromanonsulfons mit Benzaldehyd u. durch Oxydation des Benzalthiochromanons. Feine fast farblose Nadeln aus A., F. 204—205°. — *6-Methylthiochromonsulfon*, $C_{10}H_9O_3S$. Darst. durch Oxydation von Methylthiochromon in sd. Eg. mit H_2O_2 , oder aus 3-Brom-6-methylthiochromanonsulfon mit Pyridin. Farblose Nadeln aus A., F. 146°. Lsg. in H_2SO_4 grünlichgelb.

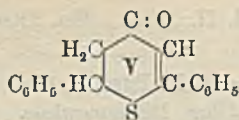
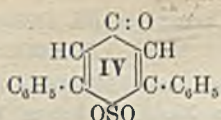
Thiochromonsulfon, $C_0H_9O_3S$, Darst. entsprechend. Farblose Nadeln aus A., F. 144°. — *6-Methylthiochromonsulfondibromid*, $C_{10}H_9O_3Br_2S$, feine Nadeln aus Bzl., F. 192° u. Zers. — *3-Brom-6-methylthiochromonsulfon*, $C_{10}H_7O_3BrS$, aus 3,3-Dibrommethylthiochromanonsulfon in A. mit Pyridin, aus Methylthiochromonsulfondibromid

mit A., aus 3-Brommethylthiochromon in Eg. mit H_2O_2 . Farblose Kryställchen aus Eg., F. 216—217°. — 6-Methylthioflavonsulfon, $C_{10}H_{12}O_3S$, Darst. durch Oxydation u. durch HBr-Abspaltung. Farblose Krystalle aus A. oder Ä., F. 156—157°. Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot. — Thioflavonsulfon, $C_{15}H_{10}O_3S$, Darst. auf beiden Wegen gibt schwach gelbe Nadeln aus A. oder Ä., F. 132—133°. — 6-Methylthioflavonsulfondibromid, $C_{10}H_{12}O_3Br_2S$. Nadeln aus Eg., F. 221°. — 3-Brom-6-methylthioflavonsulfon, $C_{10}H_{11}O_3BrS$. Labilform aus 3,3-Dibrommethylthioflavanonsulfon mit Pyridin; aus Eg. feine Nadeln, F. bei schnellem Erhitzen 175—176°; bei langsamem Erhitzen Übergang in Stabilform, die auch durch Kochen in Eg. oder durch Oxydation von 3-Brommethylthioflavon (beide Formen) in Eg. mit H_2O_2 erhalten wird: F. 206—207°. Lsg. in H_2SO_4 orangefarben. — 6-Methylthiochromonol-O-methyläther, $C_{11}H_{10}O_2S$, aus Methylthiochromonol mit Dimethylsulfat. Farblose Krystalle aus Lg., F. 108—109°. — 6-Methyl-O-benzoylthiochromonol, Nadeln aus Eg., F. 181°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1612—32. 1925.) ARNDT.

F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, *Über 1-Thiopyrone und 1-Thiopyranone. Beiträge zum Pyron-Problem.* Zwecks Darst. von 1-Thiopyronen ließen Vf. P_2S_5 auf Diacetylaceton einwirken, erhielten aber einen monomolekularen Stoff mit 3 S, dem sie vorläufig Formel I erteilen. — Durch Einw. von H_2S auf α, α' -Diolefinketone in Ggw. von Na-Acetat (oder einer Spur Alkali oder NH_3) entstehen Thiopyranone (d. h. Tetrahydrothiopyrone); z. B. wird aus Dibenzalaceton so das farblose 2,6-Diphenylthiopyranon II erhalten. Je nach dem Alkalitätsgrad der Lsg. entsteht dies in zwei isomeren Modifikationen von verschiedenem F. u. Krystallform; der Unterschied bleibt bei allen Derivaten erhalten, die noch den hydrierten Ring enthalten, verschwindet dagegen bei Dehydrierung oder Ringsprengung. Es handelt sich daher um cis-trans-Isomerie der Phenyle zur Ringebene. II ist gegen Laugen oder Säuren in A. recht beständig, dagegen wird durch Oxydation der Ring leicht gesprengt, so bei der Einw. von Brom, die nur bei einigen Verss. zu geringen Mengen eines gelben Stoffes, wahrscheinlich V, führte. Mit H_2O_2 in Eg. entstehen die Sulfone beider Modifikationen; mit Brom in Ggw. von Ä. u. W. die Sulfoxyde. In den Sulfonen läßt sich in 3 u. 5 je ein Br einführen. Sowohl Sulfoxyde wie Sulfone werden durch Alkali in A. sehr leicht zu Dibenzalaceton aufgespalten.

Durch Dehydrierung mittels PCl_5 (LÖWENBEIN) wird aus II das 2,6-Diphenyl-1-thiopyron III gewonnen, daneben in größerer Menge ein 3-Monochlorderivat desselben. III zeigt alle Pyroneigenschaften, farblos, dem S-freien Diphenylpyron ähnlich, ein wenig schwächer basisch als dieses. Einw. von Brom führt unter allen Bedingungen zu einem roten Dibromid, während Diphenylpyron mit mehr als 2 Br ein gelbes Tetrabromid gibt, mit weniger als 2 Br ein rotes, unbeständiges Dibromid. Mit Hydroxylamin reagiert III ebensowenig wie Diphenylpyron. Durch Oxydation von III mit H_2O_2 in Eg. in der Hitze entsteht sehr langsam Diphenylthiopyronsulfon IV; besser wird dies aus 3,5-Dibrom-2,6-diphenylthiopyranonsulfon durch HBr-Abspaltung mittels Pyridin erhalten. Nach beiden Methoden dargestellt ist es intensiv gelb, gibt mit H_2SO_4 intensivste Halochromie, mit Hydroxylamin direkt ein Oxim, reagiert mit Halogenen. Das Sulfon des in 3 chlorierten Diphenylthiopyrons verhält sich ebenso; man erhält es aus dem gechlorten Thiopyron durch Oxydation oder aus IV mit Cl. Diese Thiopyronsulfone





verhalten sich also vollkommen als α, α' -Diolefinketone (z. T. mit Annäherung an die diesen verwandten Chinone) entsprechend Formel

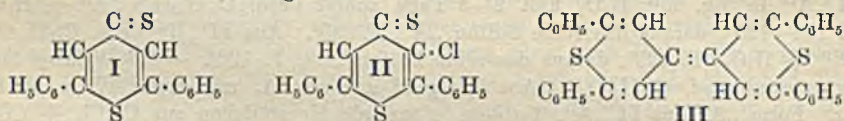
IV, während der Ringschwefel in III, ebenso wie der Ringsauerstoff in den gew. Pyronen, die Diolefinketoneigenschaften aufhebt; das besondere Verhalten aller γ -Pyrone hängt also mit dem Bindungszustand des Heteroringatoms zusammen.

Trithiodiacetylaceton-cyelo-disulfid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_3$ I (?), aus Diacetylaceton in Bzl. mit P_2S_5 . Orangefarbene Blätter aus A. oder Eg. F. 183—184°. — *2,6-Diphenylthiopyranon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$ II. Form „A“ aus 50 g Dibenzalaceton u. 40 g Na-Acetat in 400 ccm sd. A. 5 Stdn. mit H_2S . Rhomb. Nadeln aus Ä. F. 113—114°. Form „B“ Darst. mit 75 g Na-Acetat 2—3 Stdn. H_2S . Derbe, trikline Krystalle, F. 87—88°. Beide Formen all. in Bzl. u. CHCl_3 , ll. in h. A., wl. in k. A. u. Ä., swl. in k. Lg. *Phenylhydrazone*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$, „A“ F. 155—156°, „B“ F. 142—145°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$, „A“ F. 206—207°. — *2,6-Diphenylthiopyranonsulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$. Aus II „A“ in Eg. mit H_2O_2 kalt 2—3 Tage zuerst Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$, „A“ + H_2O_2 , F. 134—135°; daraus das reine Sulfon „A“, F. 235°. Aus II „B“ Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$, „B“ + H_2O_2 , F. 123°, daraus das reine Sulfon „B“, F. 196°. — *2,6-Diphenylthiopyranonsulfoxid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$. Aus 0,54 g II in 8 ccm Ä. mit etwas W. u. 0,64 g Br. Form „A“ aus II „A“, farblose, glänzende Kryställchen aus CHCl_3 + CCl_4 , F. 196—198°; Form „B“ aus II „B“, kleine Krystalle aus A., F. 136—137°. — *2,6-Diphenyl-3,5-dibromthiopyranonsulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2\text{S}$, durch Bromierung der Sulfone in CHCl_3 . Form „B“, Nadeln aus Eg. F. 234—235°; „A“ F. 247°. — Dehydrierung von II: 16 g II in Bzl. mit 45 g PCl_5 zuerst k., dann $\frac{1}{2}$ —1 Stde. kochen, Nd. in A. lösen, W. zusetzen u. sofort mit Ä. ausschütteln. Die wss. Schicht scheidet später das Thiopyran III aus; der Ä. enthält das in 3 chlorierte Thiopyran. *2,6-Diphenyl-1-thiopyran*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}$ III. Farblose Nadeln aus CH_3OH oder Lg. F. 132—133°. Ll. in A., Bzl., CHCl_3 , Lsg. in H_2SO_4 gelblich mit schwacher grüner Fluorescenz. Chlorhydrat gelbliche Nadeln. — *2,6-Diphenyl-3-chlor-1-thiopyran*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{OClS}$. Farblose Nadeln aus Ä., CH_3OH oder Lg. F. 119 bis 120°. Chlorhydrat leicht hydrolysierbar. — *2,6-Diphenyl-1-thiopyrandibromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OBr}_2\text{S}$, bräunlichrote Nadeln, Lsgg. gelb, F. 171°. — *2,6-Diphenyl-1-thiopyransulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ IV. Aus III in sd. Eg. mit H_2O_2 $\frac{3}{4}$ —1 Stde., oder besser aus den Diphenyldibromthiopyranonsulfonen „A“ oder „B“ durch kurzes Aufkochen mit Pyridin. Citronengelbe, glänzende Nadeln aus A. oder Lg. F. 144—145°. Ll. in Bzl. u. CHCl_3 , wl. in k. A. u. CCl_4 . Lsg. in konz. H_2SO_4 äußerst intensiv rotviolett. NaOH in A. spaltet in Dibenzalaceton u. H_2SO_4 . *Oxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$, hellgelbe Nadelchen, F. 186—187°. — *2,6-Diphenyl-3-chlor-1-thiopyransulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClS}$, gelbe Nadeln aus A. F. 163°. Lsg. in konz. H_2SO_4 intensiv rot. *Oxim*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NClS}$, gelbliche Blättchen, F. 211°. — Aus II in CHCl_3 mit 4 Br wurde bei einigen Verss., aber nicht reproduzierbar, ein Br-haltiger Nd. erhalten, der aus A. goldgelbe, halogenfreie Nadeln vom F. 142° gab, wahrscheinlich *2,6-Diphenyl-1-thiodihydropyran V*. *2,6-Diphenylpyranon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Vff. verbessern die Darst. von PETRENKO-KRITSCHENKO (Journ. f. prakt. Ch. [2] 60. 150; C. 99. II. 187) u. erhalten den Stoff in zwei stereoisomeren Formen: Nadeln, F. 130° (wie PETRENKO-KRITSCHENKO) u. derbe Kryställchen, F. 74—75°. PCl_5 in Bzl. gibt nur minimalen Nd. — *2,6-Diphenylpyranon-dibromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Diphenylpyranon in CHCl_3 gibt mit 4 Br gelben Nd. von Tetrabromid; erwärmt man, so geht dies unter Entw. von Br-Dampf in Lsg., in der Kälte rote schwammige Ausscheidung des Dibromids, F. 165—166°. — Dibenzalacetondichlorid, farblose Nadeln, F. 128 bis 129°; Dibenzalmonochloraceton, hellgelbe Nadeln, F. 78—79° (vgl. HELTHALER,

LIEBIGS Ann. 406. 151; C. 1914. II. 1235). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1633 bis 1644. 1925.)

ARNDT.

F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, *Bemerkungen zum Übergang von 4-Thiopyronen in Dipyrylene. Über Dithiopyrylene.* Vom Xanthion haben Vff. seinerzeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1910; C. 1925. I. 83) lediglich festgestellt, daß es, im Gegensatz zum 4-Thiodiphenylpyron, beim Erhitzen unverändert bleibt. Dagegen geht es nach SCHÖNBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2133; C. 1925. I. 520) durch Erhitzen mit Cu in Dixanthylen über; dies ist der bisher erste Fall, daß ein γ -Thiopyron nicht ohne, wohl aber mit Cu in das Dipyrylen übergeht. Dithioflavon bleibt beim Erhitzen ebenfalls unverändert, auch mit Cu erhalten Vff. keine faßbaren Prodd. Es scheint, daß hierfür symmetr. Bau des γ -Thiopyrons nötig ist: denn 2,6-Diphenyldithiopyron I gibt beim Erhitzen sehr leicht Tetraphenyldithiopyrylen III, 2,6-Diphenyl-3-chlordithiopyron II dagegen nur dunkelrote, amorphe Massen. I ist nach Farbe u. Leichtigkeit des Überganges in III ein ausgesprochenes Thioketon als 4-Thiodiphenylpyron. III ist noch tiefer gefärbt als das Sauerstoffisologe.



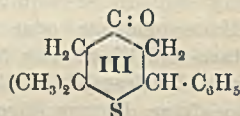
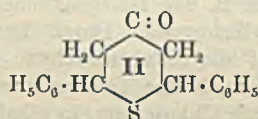
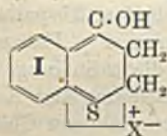
Dithioflavon, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$, aus 1-Thioflavon in Bzl. mit P_2S_5 , dunkelbraune Nadeln, F. 112—113°, Lsg. in Bzl. grün. — 2,6-Diphenyldithiopyron, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (I). Aus Diphenyl-1-thiopyron (vorst. Ref.) wie beim vorigen. Aus A. dunkelbraunrote Blättchen mit grünem Dichroismus, F. 129—130°, Lsg. in Bzl. rot-grün-dichroitisch. — 2,6-Diphenyl-1-chlor-dithiopyron, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClS}_2$ (II), braunrote, bläulichglänzende Nadeln, F. 155°. — *Oxim des Diphenyl-1-thiopyron*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ONS}$. Aus I mit NH_2OH . Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 197—198°. — Tetraphenyldithiopyrylen, $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (III). Aus II bei 145° in 1 Min. Aus Xylol braunschwarze, grünschillernde Nadeln, F. 315°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1644—46. 1925.)

ARNDT.

F. Arndt und J. Pusch, *Zur Frage der Existenz indigoider Farbstoffe mit hydriertem Sechsring.* HERZOG u. KREIDL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3396; C. 1923. I. 349) hatten aus α -Tetralon mit Isatinanil u. α -Thionaphthenchinonanil je einen indigoiden Farbstoff erhalten, den sie für Dihydronaphthalin-indol-indigo bezw. -thionaphthenindigo hielten. FRIEDLÄNDER u. SANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 638; C. 1924. I. 2514) erklärten den ersten dieser Farbstoffe für identisch mit 2-Naphthalin-2'-indolindigo, also mit dehydriertem Sechsring, bei dem S-haltigen Farbstoff ließen sie die Frage offen. Vff. prüfen die Frage, ob sich derartige indigoiden Farbstoffe mit hydriertem Sechsring bilden, an den Thiochromanonen u. Thiochromonolen, bei denen eine Dehydrierung während der Kondensation, entsprechend der beim Tetralon, nicht möglich ist. Thiochromonol wird in alkal. Lsg. durch Kaliumferricyanid nicht wie Oxythionaphthen oxydiert; in der Kälte überhaupt keine Rk., in der Hitze wird in schlechter Ausbeute der entsprechende gewöhnliche Thioindigo erhalten, also unter Ringverengung zum Fünfring. Thiochromanone u. Thiochromonole geben mit Thionaphthenchinonanil keine Kondensation. Mit 2,2-Dibromoxythionaphthen bilden Thiochromanone unter HBr-Entw. Thioindigo, Thiochromonole nebeneinander Thioindigo u. 2-Monobromthiochromonol. Der umgekehrte Austausch von Halogen u. H findet zwischen 2,2-Dichlorthiochromonol u. Oxythionaphthen statt: B. von Thioindigo u. 2-Monochlorthiochromonol. Es treten also stets Ausweichrkk. ein zugunsten ausschließlicher B. von indigoiden Farbstoffen mit Fünfring. Danach ist es wahrscheinlich, daß auch der

Farbstoff von HERZOG u. KREIDL sich nicht vom Tetalon, sondern vom α -Naphthol ableitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1646—47. 1925.) ARNDT.

F. Arndt und J. Pasch, *Über die Halochromie hydrierter Pyron- und Thiopyron-Systeme*. Alle 1-Thiobenzopyronderivate mit hydriertem Heteroring lösen sich in konz. H_2SO_4 mit starker roter bis violetter Farbe, ihre Sulfone dagegen farblos; bei den dehydrierten Systemen sind es umgekehrt nur die Sulfone, welche Lösungs-farbe zeigen. Die Sauerstoffisologen der hydrierten Systeme (Chromanone) lösen sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe. Diese Lösungs-farben der Thiochromanone beruhen auf direkter B. farbiger Salze; beim 6-Methylthiochromanon wird das Perchlorat u. Hexachlorostannat in reiner Form isoliert; mit W. Hydrolyse unter B. des Ausgangsstoffes. Die entsprechenden Salze des Chromanons sind gelb, aber unbeständiger. Für die farbigen Salze kann man eine Konstitution entsprechend I in Betracht ziehen, die der Wernerschen Formel der Xanthhydrolsalze entsprechen würde. Faßt man diese Formeln so auf, daß der Chromophor in orthochinoidem Benzolring zu suchen sei, so müßten vollständig hydrierte nichtkondensierte Thiopyrone die Lösungs-farbe nicht zeigen. Jedoch löst sich 2,6-Diphenylthiopyranon II in H_2SO_4 sogar noch intensiver rot als die Thiochromanone. Vff. halten es aber auf Grund der Verss. für wahrscheinlich, daß die Salze von II u. III selber farblos u. unbeständig sind, die Farben vielmehr auf B. geringer Mengen eines Umwandlungsprod. beruhen, welches intensiv farbige Salze bildet u. auch in dem farblosen Hydrolysenprod. enthalten ist. Auch in der nichtkondensierten Reihe gelten aber die eingangs erwähnten Beziehungen zwischen Sulfiden u. Sulfonen, O- u. S-Verbb., hydrierten u. dehydrierten Systemen; daher scheinen die Farbkk. in beiden Reihen doch etwas Gemeinsames zu haben. Da die Umwandlung aber aus den nichtkondensierten Systemen keine kondensierten erzeugen kann, so darf man dann auch in letzteren den Chromophor nicht in dem Benzolring suchen; vielmehr schreiben Vff. die Hauptrolle bei der Lichtabsorption dem Heteroringatom selber zu.



6-Methylthiochromanon-perchlorat, $C_{10}H_{10}OS, HClO_4$, aus dem Thiochromanon u. 70% $HClO_4$; orangefarbene Krystallblätter. Perchlorat des einfachen Thiochromanons II. in 70% $HClO_4$. — 6-Methylthiochromanon-hexachlorostannat, $(C_{10}H_{10}OS)_2H_2SnCl_6$, aus 6-Methylthiochromanon in mit HCl gesättigtem Bzl. mit Lsg. von $SnCl_4$ u. HCl in Bzl. Dunkelrote Krystalle; geht in trockener Luft in das nachstehende Addukt über. Addukt, $(C_{10}H_{10}OS)_2SnCl_4$. Aus Methylthiochromanon u. $SnCl_4$ in Bzl. Gelbes Krystallpulver, mit HCl in Bzl. Übergang in das Hexachlorostannat. — Addukt aus Chromanon u. $SnCl_4$, $(C_9H_8O)_2SnCl_4$, Darst. in Bzl. hellgelbes Pulver. Chromanon-hexachlorostannat, sattgelbe Krystalle, unbeständig. — Verss. mit II: Lsg. in konz. H_2SO_4 sofort intensiv rot, mit W. teilweise Wiedergewinnung von II. Lsg. in $CHCl_3$ mit 70% $HClO_4$ in der Kälte farblose Krystalle eines unbeständigen, dissoziierenden Perchlorats; Lsg. in Bzl. bei ca. 60° mit 70% $HClO_4$ dunkelviolette Perchloratkrystalle. — 3-Phenyl-6,6-dimethylthiopyranon, $C_{13}H_{16}OS$ (III). (Mit R. Schwarz.) In Lsg. von 50 g Benzaldehyd u. 20 g Na-Acetat in 200 ccm A. unter Rückflußkochen ca. 10 Stdn. H_2S einleiten, W. zusetzen, mit A. aufnehmen usw., Hauptfraktion, Kp_{10} 168—178°, aus PaC. krystallisieren. Derbe, farblose Prismen, F. 42°, Kp_{10} 175°. Lsg. in H_2SO_4 zuerst fast farblos, nach 1—2 Min. Rotfärbung, schließlich intensiv carminrot. In Fg. + H_2SO_4

carminrote Lsg., daraus mit W. Nd., der, obschon F. fast 42°, mit H₂SO₄ sofort tiefrote Lsg. gibt. — *4-Methyl-chroman-4-ol*, C₁₀H₁₂O₂, derbe, farblose Krystalle, F. 107°. Lsg. in H₂SO₄ zunächst blau. — *4,6-Dimethylthioflavan-4-ol*, C₁₇H₁₈OS, farblose Platten aus Lg. F. 115—116°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1648—54. 1925. Breslau, Univ.)

ARNDT.

L. Schmid und B. Bangler, *Über Kondensationsprodukte des α -Aminopyridins mit fettaromatischen Ketonen*. I. Da die Skraupsche Chinolinsynthese sich nicht auf α -Aminopyridin übertragen ließ, sollten durch Kondensation des Aminopyridins mit Ketonen Analoga zu den Ketonanilen synthetisiert werden, die durch Ringschluß Naphthyridinderiv. geben sollten. Anstatt des erwarteten Methylphenyl-naphthyridins bildete sich aber bei Behandlung des Kondensationsprod. von α -Aminopyridin u. Acetophenon mit gasförmigem HCl ein Kondensationsprod. von Dypnon u. α -Aminopyridin.

Versuche. Freies Acetophenon kondensierte sich nicht. Mit 80% Ausbeute (nach mehrfach wiederholter Operation) wurde die Rk. durch Kochen von *Acetophenonacetal* mit α -Aminopyridin erzielt. Verb. C₁₃H₁₂N₂: gelbes Öl, Kp._{11,5} 174 bis 175°, l. in A., Ä., Bzl., Aceton, unl. in W. Unbeständig gegen W., Säuren, Alkali, Chlorhydrat, sehr zerfließlich; *Jodmethylat*: Krystalle aus A., F. 162°, unl. in Ä., Bzl., PAe.; *Dimethylsulfatadditionsprod.*: F. 188°. SH. in A., W., unl. in Ä. — Nach 4 Stdn. Einleiten von trockenem HCl bei 180—204°, Zers. des Rk.-Prod. mit KOH u. Ausäthern wurden Krystalle erhalten: *Kondensationsprod. von Dypnon mit α -Aminopyridin*, C₃₁H₁₈N₂, F. 118,5°, *Chlorhydrat*, Krystalle aus verd. HCl, F. 235°. *Jodmethylat* aus A., F. 201—202°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1971—73. 1925. Wien, II. Chem. Univ.-Lab.)

HARMS.

Paul Baumgarten, *Die Einwirkung von Halogen auf Enolate des Glutaconsäurealdehyds und die Synthese von β -Halogenpyridinen*. Bei der Einw. von Halogen auf das Na-Salz oder die Benzoylverb. des δ -Oxy- α , γ -butadien- α -aldehyds, HO·CH : CH·CH : CH·CHO, erfolgt keine Addition von Halogen an die Doppelbindung, sondern Substitution unter B. von Halogenglutaconaldehyd u. Abspaltung von Halogennatrium oder Benzoylhalogenid. Durch Entstehen von β -Halogenpyridinen bei Einw. von NH₃ auf die Halogenaldehyde wird die α -Stellung des Halogens bewiesen. Die Versuchsergebnisse führten zur Entscheidung der Konstitutionsfrage des aus Phenol durch Chlorierung in alk. Lsg. erhaltenen Chlorglutaconaldehyds, der die Formel OCH·CH : CH·CHCl·CHO bezw. OHC·CH : CH·CCl : CHOH erhalten muß.

Versuche. Chlorierung. Die Benzoylverb. des *enol-Glutaconaldehyds* (I) in Ä. wurde bis zur Lsg. chloriert. Nach Zusatz von Pyridin schied sich δ -Benzoyloxy- γ -chlor- α , γ -butadien- α -aldehyd, C₁₃H₉O₃Cl, aus. Nadelchen aus verd. A., Toluol oder PAe., F. 127°. — Bei Chlorierung in CCl₄ u. Zusatz von 3 Moll. Anilin fällt das *Dianilchlorhydrat*, C₁₇H₁₅N₂Cl, HCl, aus. Rotviolette Nadelchen aus A., F. 119° (unter Zers.). Dieselbe Verb., nur mit 2H₂O, entstand durch Chlorierung des Na-Salzes von *enol-Glutaconaldehyd* (II) in Methylalkohol u. Zusatz von Anilinchlorhydrat. Durch Erhitzen mit alkoh. HCl entstand daraus *N-Phenyl- β -chlorpyridiniumchlorid*. *Chloroplatinat*, [C₁₁H₉NCl]₂PtCl₆ + 2H₂O, orangefarbene Krystallblättchen aus W. Im Vakuum Verlust des H₂O. F. 194° (unter Zers.). — Bromierung des Na-Salzes (II) erfolgte in wss. Lsg. Der freie Bromglutaconaldehyd verharzte zu leicht u. wurde in δ -Benzoyloxy- γ -brom- α , γ -butadien- α -aldehyd übergeführt. Nadelchen aus PAe., F. 107,5°, l. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Aus methylalkoh. Lsg. des Na-Salzes (II) wurde, da der freie Bromaldehyd auch hieraus nicht zu isolieren war, durch 2,2 Moll. Anilin u. HBr das *bromwasserstoffsäure Dianilid* mit 80% Ausbeute abgeschieden. C₁₇H₁₅N₂Br, HBr + H₂O. Blaurote, mkr. Stäbchen aus A. F. nach raschem Erhitzen 135—136° (Zers.). — Aus dem Na-Salz

des Bromglutaconaldehyds wurde durch Dampfdest. der mit NH_4 -Acetat versetzten Lsg. β -Pyridin vom K_p - $_{703}$ 169° erhalten. Chloroplatinat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}]_2\text{PtCl}_6$. F. 175° (Zers.). — Das Dianilbromhydrat gab beim Erhitzen mit alkoh. HCl u. Fällung mit KJ *N*-Phenyl- β -brompyridiniumjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NBrJ}$, leuchtend gelbe Krystalle aus W. , F. 247° (Zers.). — Jodierung von Na -Salz (II) durch wss. Jod-Jodkaliumlsg. ergab α -Jodglutaconaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{J}$. Bräunliche Nadelchen aus A. , F. 90° (Zers.). Benzoylverb., $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{J}$. Nadelchen aus verd. A. oder Lg. , F. 127°. δ -Anilino- γ -jod- α, γ -butadien- α -[aldehydani]-*N, N'*-bishydrojodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{J})\text{CH} : \text{CJCH} : \text{CHCH} : \text{NH}(\text{J})\text{C}_6\text{H}_5$, aus methylalkoh. Lsgg. des Na -Salzes (II), $\text{Jod u. Anilinjodhydrat}$ als weichenblaue Nadelchen, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{J}_2$ \cdot $2\text{H}_2\text{O}$, F. 133–135° (unter Zers.), die beim Umkrystallisieren aus A. HJ verlieren. Gibt beim Aufkochen der verd. alkoh. Lsg. unter Ringschluß u. Abspaltung von Anilinjodhydrat: *N*-Phenyl- β -jodpyridiniumjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{J}_2$, gelbe Blättchen aus W. , F. 272° (Zers.). — β -Jodpyridin entsteht durch Dampfdest. des Lösungsgemisches des Na -Salzes von Jodglutaconaldehyd u. NH_4 -Acetat. Weiße Kryställchen, wl. in W. , l. in allen organ. Lösungsm., F. 53,5°. Sehr flüchtig schon bei Zimmertemp. Chloroplatinat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}]_2\text{PtCl}_6$. F. bei raschem Erhitzen 211° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2018–23. 1925. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

HARMS.

D. Vorländer, *Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Lenkung der Substituenten im Benzol*. II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 263; C. 1919. I. 518.) Nachdem in der I. Mitt. gezeigt worden war, daß die gewöhnlich für negativ erklärten Reste NO_2 , CO_2H , CO , SO_3H wie der Rest NR_3X als positiv bzgl. ihrer Bindung am Benzol-C anzusehen sind, werden weitere Unters. über das Verb. von positiv u. negativ substituierten Benzolderiv. bei der Nitrierung mitgeteilt. — Diphenyljodiniumnitrat liefert ein *Di-m-nitroderiv.*, ident. mit dem zum Vergleich nach WILGERODT u. WIKANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4066 [1907]) dargestellten Salz. Die Konst. folgt auch aus dem Zerfall in *m*-Nitrophenol u. *m*-Nitrojodbenzol durch sd. verd. Lauge. Das mehrwertige J ist hier also positiv sowohl gegen das Anion wie gegen beide Benzolkerne. — *Jodoso-* u. *Jodobenzol* werden in *o-* u. *p*-Nitrojodbenzol übergeführt, offenbar infolge Red. durch gebildete HNO_2 . Macht man diese durch Harnstoffnitrat unschädlich, so wird *Jodobenzol* schwer angegriffen, ein Zeichen für die positive Bindung der Gruppe JO_2 . — *Diphenylbleidinitrat* liefert ebenfalls ein *Di-m-nitroderiv.*, das von Br bei 100° in *m*-Nitrobrombenzol u. PbBr_2 gespalten wird. Das Pb wirkt hier wie das J im vorigen Beispiel. — *Triphenylweismutdinitrat* gibt ein *Tri-m-nitroderiv.* Spaltung mit Br wie beim vorigen. — Daß Sb nach m lenkt, ist bewiesen; neuerdings wurde das gleiche für P festgestellt (vgl. CHALLENGER u. WILKINSON, Journ. Chem. Soc. London 125. 2675; C. 1925. I. 837). — Das bekannte *Tetra-[nitrophenyl]-silicium* enthält die NO_2 -Gruppen in *p*, denn es wird von Br in *p*-Nitrobrombenzol gespalten. Ebenso wird *Tetraphenylzinn* in den *p*-Stellen nitriert. Dem Si u. Sn fehlen die positiven u. kation. Eigenschaften zur *m*-Lenkung. — *Triphenylcarbinol* liefert zwar Prodd. von der annähernden Zus. eines Trinitroderiv., sie sind aber nicht krystallisierbar u. scheiden sich aus ihren Lsgg. lackartig aus. Die ebenfalls amorphen Red.-Prodd. lassen sich nicht in *p*-Fuchsin überführen. — Auch aus *Triphenylacetonitril* erhält man ein lackartiges Prod., das aber mit Sicherheit als *Tri-p-nitroderiv.* erkannt wurde, denn das Red.-Prod. ist ident. mit dem Hydrocyan-*p*-rosanilin u. läßt sich in *p*-Fuchsin überführen. Der CN Rest verleiht demnach dem Carbinol-C keine positiven oder kation. Eigenschaften. — Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß ein mit 2, 3 u. 4 Benzolkernen verbundenes Element eintretende Substituenten in sämtlichen Kernen gleichartig positiv oder negativ lenkt.

Der Pyridinium- N im *N*-Phenylpyridiniumnitrat lenkt das NO_2 nach *m*, wobei

der Pyridinrest unberührt bleibt. Beweis durch Vergleich mit den nach dem Verf. von KÖNIG (Journ. f. prakt. Ch. 70. 19 [1904]) dargestellten drei isomeren NO_2 -Deriv. Auch das Verh. des *N*-Phenylpyridiniumbromids gegen Br spricht für positive Wrkg. des N. — Aus *N*-Phenyl- γ -pyridon erhält man ein Mononitroderiv. Verss. zur Synthese der drei möglichen Isomeren aus Chelidonsäure führten nur für das *m*-Nitroderiv. zum Ziel, u. dieses war nicht ident. mit dem Nitrierungsprod. Daher wurde dieses in das Oxyphenylazoderiv. übergeführt, dessen Acetat u. Benzoat krystallin-fl. Eigenschaften aufweisen, woraus sich die *p*-Stellung des NO_2 ergibt. Endgültiger Beweis durch Ersatz des NO_2 durch Cl u. Synthese des *N*-*p*-Chlorphenyl- γ -pyridons. Das Pyridon wird demnach als solches (mit negativ zum Phenyl stehenden N), nicht als Ammoniumsalz (mit positivem N) nitriert. Die HNO_3 -Lsg. enthält gleichwohl vorwiegend letzteres, wie die Widerstandsfähigkeit gegen HNO_3 zeigt. Nur ein kleiner Teil ist dissoziiert u. wird nitriert. — Aus *p*-nitriertem Phenylpyridinium konnten kleine krystallin-fl. Deriv. dargestellt werden, was auf spitzeren Valenzwinkel am N gegenüber dem Phenylpyridon schließen läßt. — *N*-Methylpyridiniummethylsulfat wird weder von HNO_3 noch von Br angegriffen. — Die Verss. am Diphenyl zeigen von neuem, daß die Wrkg. eines Substituenten nicht auf den anderen Kern hinübergreift. *p*-Dimethylaminodiphenyl reagiert in *p'* weder mit HNO_3 noch mit Diazoniumsalzen. Jedes Phenyl wirkt auf das andere wie ein negativer Substituent. Diphenyl-*p*-trimethylammoniumnitrat wird in *p'* nitriert, also wie *p*-Nitrodiphenyl. Daraus folgt wieder die gleichartige Wrkg. von NO_2 u. $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$.

Versuche. (Mit K. Büchner, E. Spreckels, E. Schroedter, K. Kunze, O. Meißner, F. Caesar, E. Fischer, W. König u. H. Hoffmann.) *Di*-[*m*-nitrophenyl]-jodidinnitrat, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{NO}_3$. Mit HNO_3 (D. 1,52) + konz. H_2SO_4 bei 15—20° (ca. $\frac{1}{4}$ Stde.). Nadelbüschel aus W., F. 194°. Jodid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$, gelblich, krystallin., F. 142—144° unter Zers. in *m*-Nitrojobenzol, nach Dunkelfärbung am Licht Zers. bei ca. 130°. Chlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$, Nadelchen, F. 209°. Perchlorat, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{J}$, Krystalle, F. ca. 188°. Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{11}\text{N}_5\text{J}$, gelbe Prismen, F. ca. 194°, wl. in W. — *Di*-[*m*-nitrophenyl]-bleidinitrat, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Mit HNO_3 (D. 1,51) (Rohr, 100°, 3—4 Stdn.). Warzen oder Blätter aus Eg., explodiert bei ca. 210°. — *Triphenylwismutdinitrat*. Über das Dibromid (mit Br in Ä.) mit HNO_3 (D. 1,3). Aus A., verpufft bei ca. 130°. — *Tri*-*m*-nitroderiv., $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$. Mit HNO_3 (D. 1,52) bei Zimmertemp. (24 Stdn.). Gelbliche Nadeln aus HNO_3 (D. 1,4), verpufft bei ca. 145°, wl. außer in Eg. Wird von sd. W. u. A. zers. — *Tetra*-[*p*-nitrophenyl]-zinn, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$. Mit HNO_3 (D. 1,51) + konz. H_2SO_4 bei —5 bis 0°. Aus Pyridin + verd. Säure, amorph, verpufft oberhalb 350°, unl. außer in Pyridin. — *Tri*-[*p*-nitrophenyl]-acetonitril, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{CN}$. Mit HNO_3 (D. 1,51) bei ca. 15° ($\frac{1}{2}$ Stde.). Fast weiße Flocken aus Aceton, F. 210—220° nach allmählichem Erweichen, wl. Gibt n. Kp.-Erhöhung, hat keine kolloiden Eigenschaften. — *Tri*-[*p*-aminophenyl]-acetonitril, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{CN}$. Mit SnCl_2 + sd. konz. HCl oder alkoh. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Krystalle aus A. oder Aceton-W., F. 280—290° nach vorheriger Dunkelfärbung u. Sinterung (das Vergleichspräparat aus *p*-Fuchsin u. KCN zersetzte sich erst gegen 315°). Die Lsgg. in Aceton u. Bzl. geben im Ultramikroskop ein Fluorescenzband. Lsg. in verd. HCl stark kolloid. Beim Erhitzen des festen Chlorhydrats auf 170—220° bildet sich *p*-Fuchsin. Die Acetylverb. kommt aus den Lsgg. als harter Lack heraus, erweicht bei 70—130°. Die Diazolsg. gibt mit Cu-Pulver Triphenylacetonitril, mit Phenol u. NaOH eine rotbraune, flockige Oxyazoverb., F. ca. 210° zu zäher Fl., Acetonlsg. stark kolloid.

N-Phenylpyridiniumchlorid. Aus dem HgCl_2 -Komplexsalz mit H_2S . F. ca. 154°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 121°. Perchlorat, Prismen aus W., F. 221°. Nitrat, gelbliche Nadeln aus A.-Ä., F. 126°. — *N*-*m*-Nitrophenylpyridiniumnitrat, $\text{NO}_2 \cdot$

$C_6H_4 \cdot C_2H_5N \cdot NO_2$. Mit HNO_3 (D. 1,51) (Rohr, 100° , 6—12 Stdn.). Gelbliche Nadeln aus A., F. $204-208^\circ$ (Zers.) nach Bräunung bei ca. 195° , etwas beständiger gegen Alkali als das nicht nitrierte Nitrat. *Chlorid-HgCl₂-Komplexsalz*, F. $165-168^\circ$. *Tribromid*, $C_{11}H_5O_2N_7Br_3$, orangegelbe Blättchen oder Nadeln aus A., F. ca. 117° . — *Aminotribromid*. Nach Red. des Nitrats mit $SnCl_2 + HCl$. Braungelbe Nadeln aus A., F. $172-175^\circ$. — *N-p-Nitrophenylpyridiniumnitrat*, $C_{11}H_9O_5N_3$. Nach KÖNIG (l. c.) aus p-Nitranilin + Pyridin in A., dazu bei 60° wss. Lsg. von KCN + Br, braunroten Farbstoff mit sd. A. + konz. HCl zerlegen. Isolierung über das $HgCl_2$ -Komplexsalz oder das Perbromid. Gelbliche Nadeln aus A., F. $174-177^\circ$, sll. in W. *Chlorid*, Nadeln aus A. *Perbromid*, F. ca. 165° . *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 147° . *Perchlorat*, $C_{11}H_9O_8N_2Cl$, F. ca. 176° . Die Salze werden von Laugen violettbraun oder schwarz gefärbt. — Die *N-p-Aminophenylpyridiniumsalze* entstehen aus den vorigen mit $SnCl_2 + HCl$: *Nitrat des Nitrats*, Nadeln, Zers. oberhalb 210° , l. in W. (gelb), mit Lauge braun, dann schwarze Flocken, diese mit HCl rot. *Pikrat des Pikrats*, $C_{23}H_{10}O_{14}N_8$, aus W., F. $158-161^\circ$. *Chlorhydrat des Chlorids*, $C_{11}H_{12}N_2Cl_2$, Krystallpulver aus HCl + Aceton, Zers. oberhalb 190° , wl. in Ä., Eg., ll. in W. (gelb), durch HCl entfärbt; Färbung mit Fe^{III} -Salzen violett, mit H_2S u. $FeCl_3$ grün, dann blau; die Diazolslg. gibt rote u. braune Azofarbstoffe. — *N-p-Äthoxyphenylpyridiniumsalze*, dargestellt nach KÖNIG (l. c.) oder ZINCKE (LIEBIGS Ann. 333. 318 [1904]): *HgCl₂-Komplexsalz*, Nüdelchen aus HCl. *Chlorid*, $C_{13}H_{14}ONCl$, Nüdelchen aus A.-Ä. mit $\frac{1}{2}$ oder $1H_2O$, F. ca. 118° . *Bromid*, $C_{13}H_{14}ONBr + H_2O$, Krystalle. *Perchlorat*, $C_{13}H_{14}O_5NCl$, Blättchen aus W., F. 134° . *Pikrat*, $C_{19}H_{19}O_8N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 139° . — Die analog mit m-Nitranilin erhaltenen Salze sind ident. mit den durch Nitrieren von N-Phenylpyridiniumnitrat (vgl. oben) dargestellten. — *N-o-Nitrophenylpyridiniumnitrat*, $C_{11}H_9O_5N_3$, gelbliche Warzen aus A., F. $182-186^\circ$ (Zers.). *HgCl₂-Komplexsalz*, gelblich, F. ca. 190° . *Perbromid*, F. $90-93^\circ$. — *N-Phenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_9ON + 2H_2O$, F. ca. 101° , wasserfrei u. sublimiert F. 127° . Die Salze enthalten H_2O u. sind recht beständig. *Chlorhydrat*, Nadeln aus HCl, F. ca. 192° . *Nitrat*, gelbliche Nadeln, F. 88° . *Perchlorat*, Nadeln, F. 164° . *Pikrat*, gelbe Nadeln aus W., F. 193° . *HgCl₂-Komplexsalz*, Nadeln, F. ca. 118° . — *N-p-Nitrophenyl-γ-pyridonnitrat*, $C_{11}H_9O_5N_2$, $HNO_3 + H_2O$. Mit HNO_3 (D. 1,51) auf Wasserbad eindampfen. Gelbe Nadeln aus W., F. 146° . *Perchlorat*, Nadeln aus W., F. ca. 245° . *Pikrat*, $C_{17}H_{11}O_{10}N_6$, gelbe Nadeln, F. ca. $190-192^\circ$, l. in A., h. W. — *N-p-Nitrophenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_9O_5N_2 + H_2O$. Aus den Salzen mit NH_4OH . Gelbliche Nadeln aus W., F. 202° . — *N-p-Aminophenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_{10}ON_2$. Mit $SnCl_2 + HCl$ in Eg. (Zimmertemp., 8 Tage). Nadeln oder Prismen aus A. oder W., F. $260-270^\circ$ (Zers.), wl. in Ä. — *Acetat des Oxyphenylazofarbstoffs*, $C_6H_4ON \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$, aus Eg., orangefarbig, krystallin., F. ca. 250° (Zers.), schwach monótopf krystallin-fl. — *Benzoat*, $C_{24}H_{17}O_3N_3$, aus A., orangegelb, enantiotop krystallin-fl., FF. ca. 263° , ca. 250° . — *N-p-Chlorphenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_8ONCl$. 1. Aus dem Aminopyridon durch Diazork. 2. Aus Chelidonsäure u. p-Chloranilin bei $160-170^\circ$. Nadeln aus W., F. 105° , l. in A., wl. in Ä. — *N-p-Oxyphenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_9O_2N$. Aus dem Aminopyridon durch Diazork. Citronengelbe Blättchen aus W., Zers. oberhalb 200° . Alkal. Lsgg. gelb. Mit $FeCl_3$ in A. braun. — *O-Äthyläther*, $C_{13}H_{13}O_4N$. Aus Chelidonsäure u. p-Phenetidin. Krystalle aus Bzl., F. $154-156^\circ$. *Perchlorat*, Nadeln aus W., F. 195° . — *m-Nitranilidchelidonsäure*, $C_{13}H_9O_7N_2$. Aus Chelidonsäure u. 2 Moll. m-Nitranilin in sd. W., mit HCl fällen. Nadeln aus A. — *N-m-Nitrophenyl-γ-pyridon*, $C_{11}H_9O_5N_2 + H_2O$. Aus dem vorigen bei $160-180^\circ$. Gelbliche Nadeln aus W., F. ca. 210° , ll. in A. *Perchlorat*, Nadeln, F. ca. 176° . *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. ca. 175° . — *N-Phenyl-γ-chlorpyridiniumchlorid*, $C_{11}H_9NCl_2 + 2H_2O$. Aus N-Phenyl-γ-pyridon u. sd. $SOCl_2$. Krystalle aus Ä.-A., F. ca. 116° nach Sintern bei 83° , ll. in W. Verharzt mit NaOH. *HgCl₂-*

Komplexsalz, Nadeln, F. ca. 180°. *Perchlorat*, $C_{11}H_9O_4NCl_2$, Nadeln, F. 210°. *Pikrat*, $C_{17}H_{11}O_7N_4Cl$, gelbe Nadeln, F. 155—158°. *Tribromid*, $C_{11}H_9NClBr_3$, gelbe Krystalle, F. 137°. — Physiolog. Verss. mit N-p-Äthoxyphenyl- γ -pyridon ergaben, daß dieses nicht wie die N-Phenylpyridiniumsalze eine Curarewrkg. ausübt. Das spricht — wie der Verlauf der Nitrierung — gegen die Formulierung als quartäre Ammoniumverb. — Zur Unterscheidung der Methylpyridinium- u. Pyridinsalze leistet das *Komplexsalz* (C_6H_5N, CH_3J)₂, CdJ_2 , Tafeln u. Blättchen aus W., F. 185—188°, gute Dienste. Darst. aus C_5H_5N, CH_3J mit konz. CdJ_2, KJ -Lsg. Pyridin liefert mit letzterer Nadeln, F. ca. 167°.

p-Dimethylaminodiphenyl (F. 126°) gibt mit HNO_2 das *m*-Nitroderiv., F. 84°. — *Diphenyl-p-trimethylammoniumbromid*, $C_{15}H_{18}NBr$. Aus *p*-Aminodiphenyl in W. mit $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ (Wasserbad) bis zur Lsg., Essigsäure u. KBr zusetzen. Blättchen aus W. oder A., F. ca. 222° (Zers.). HNO_2 wirkt nicht ein. *Tribromid*, $C_{15}H_{18}NBr_3$, goldgelbe Blättchen aus A., F. ca. 188° (Zers.). *Jodid*, $C_{15}H_{18}NJ$, Blättchen aus W., F. ca. 220° (Zers.). *Pikrat*, $C_{21}H_{20}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. ca. 310° (Zers.). *Perchlorat*, Blättchen aus A., Zers. oberhalb 300°. *Nitrat*, $C_{15}H_{18}O_3N_3$, Blättchen oder Tafeln aus W. oder A., F. ca. 255° (Zers.) nach Sintern bei 230°, wl. in k. W. — *p'*-Nitrodiphenyl-*p*-trimethylammoniumnitrat, $C_{15}H_{17}O_3N_3$. Mit HNO_3 (D. 1,51) (nicht über 70°). Prismen aus A. oder W., F. ca. 235° (Zers.) nach Sintern bei 212°. *Tribromid*, $C_{15}H_{17}O_3N_2Br_3$, gelbe Blättchen aus A., F. ca. 198° (Zers.). *Bromid*, $C_{15}H_{17}O_3N_2Br$, Prismen, F. ca. 243° (Zers.) nach Sintern u. Gasentw. bei ca. 165°. *Jodid*, $C_{15}H_{17}O_3N_2J$, Blättchen, F. ca. 246° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Prismen, Zers. bei ca. 200°. — *p'*-Nitro-*p*-dimethylaminodiphenyl, $C_{11}H_{11}O_2N_2$. 1. Durch Erhitzen des vorigen Bromids auf 240—260°, in HCl lösen, mit NH_4OH fällen. 2. Durch Methylieren von *p'*-Nitro-*p*-aminodiphenyl (vgl. WILLSTÄTTER u. KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3479 [1906]). Reinigung mit HCl -Gas in Bzl., wobei die Dimethylverb. in Lsg. bleibt. Gelbrote Blättchen aus A., F. 242—244°, meist l., etwas stärker bas. als die nicht methylierte Verb. Die Lsgg. beider in verd. Säuren sind wie die der Nitraniline fast farblos (*p'*-Nitro-*p*-aminodiphenylchlorhydrat, $C_{12}H_{10}O_2N_2, HCl$, mit HCl -Gas in Toluol, fast weiß). — *p',p'*-Dinitro-*p*-dimethylaminodiphenyl, $C_{14}H_{12}O_4N_4$. Mit Nitrit in saurer Lsg. Dunkelorangefarbige Blättchen aus A., F. 134°. — *p'*-Amino-*p*-dimethylaminodiphenyl (a. Dimethylbenzidin), $C_{14}H_{10}N_2$. Mit $SnCl_2 + HCl$ in A. Blättchen aus A. oder W., F. ca. 146°, l. in verd. Säuren, oxydabel. Gibt mit H_2S u. $FeCl_3$ keine methylenbläuhliche Rk. Mit sd. Lauge wird $NH(CH_3)_2$ abgespalten. Chlorhydrat flockig. — Die folgenden Arylidename (mit Aldehyden in h. A.) sind enantiotrop krystallin-fl.: *Benzylidenderiv.*, $C_{21}H_{20}N_2$, gelbe Blättchen aus A., FF. 192, 183°. — *p*-Toluylidenderiv., $C_{22}H_{22}N_2$, gelbe Prismen, FF. 248, 218°. — *Anisylidenderiv.*, $C_{22}H_{22}ON_2$, orangefarbige Blättchen, FF. >270, 208°. — *Tetramethyl-p,p'*-diaminoazodiphenyl, $C_{28}H_{28}N_4$. Durch Red. von *p'*-Nitro-*p*-dimethylaminodiphenyl mit h. alkoh.-wss. KOH u. Luftoxydation der gebildeten Hydrazoverb. Nach Reinigung über das Chlorhydrat rote Kryställchen aus A., F. ca. 315°. Mit konz. H_2SO_4 rot, konz. HCl dunkelbraun, beim Verd. gelbbraun. — *p*-Benzolazo-*p'*-nitrodiphenyl, $C_{16}H_{15}O_2N_3$. Aus *p'*-Nitro-*p*-aminodiphenyl u. Nitrosobenzol in h. Eg. Hellbraune Prismen aus A. oder Eg., F. 180° (Rotfärbung), undeutlich krystallin-fl. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *p*-Benzolazo-*p'*-aminodiphenyl, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus dem vorigen in h. A. + NH_4OH mit H_2S . Orangebräunliche Nadeln, F. gegen 178° (Zers.), bei stärkerem Erhitzen enantiotrop krystallin-fl., l. in Bzl., Toluol, h. A. Mit konz. H_2SO_4 rote Lsg., mit verd. hellgelbes Sulfat (Adduktenentfärbung). *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{15}N_3, HCl$, blaßgelb. — *Benzylidenderiv.*, $C_{26}H_{26}N_2$, orangefarbige Krystalle, FF. 188, 171° (Zers.). — *Anisylidenderiv.*, $C_{26}H_{26}ON_2$, orangefarbige Prismen, FF. >192, 173° (Zers.). — *p*-Diphenylazo-*N*-dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Aus *p*-Aminodiphenyl durch Diazotieren u. Kuppeln mit Dimethylanilin.

Dunkelorange gelbe Prismen aus A., F. 208° nach Sintern bei 195°, nicht krystallin-fl. H₂SO₄-Lsg. kirschrot. Gibt im Gegensatz zum vorigen mit verd. Säuren rotviolette Addukte. *Chlorhydrat*, C₂₀H₁₀N₂, HCl, schwarzblaue Prismen, leicht dissoziierbar. — *p-Hydroxylaminodiphenyl*, C₆H₅·C₆H₄·NH·OH, Nadeln aus A., F. 132—134°. Geht an der Luft in *p-Azodiphenyl* über. Reduziert Fehlingsche Lsg. — *p-Nitrosodiphenyl*, C₁₂H₉ON. Aus dem vorigen mit K₂Cr₂O₇ u. k. verd. H₂SO₄ (neben *p-Azoxydiphenyl*). Gelbgrüne, chinonartig riechende Prismen aus A., F. 84° (ebenfalls grüne Schmelze!), meist l., mit Wasserdampf flüchtig. — *p-Azodiphenyl*. Aus *p-Nitroso*- u. *p-Aminodiphenyl* in sd. A. Orangerote Blättchen, F. 250°, monotrop krystallin-fl. — *p-Azoxydiphenyl*, F. 206°, monotrop krystallin-fl. — *p-Diazoaminodiphenyl*, (C₁₂H₉)₂N₃H. Aus *p-Diphenyldiazonium*lsg. u. *p-Aminodiphenyl* + Na-Acetat in Essigsäure. Gelbe Nadeln aus A., F. 147°, nicht krystallin-fl., meist l., unl. in verd. Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1893—1914. 1925. Halle, Univ.)

LINDENBAUM.

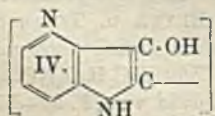
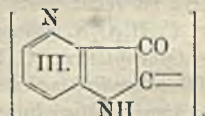
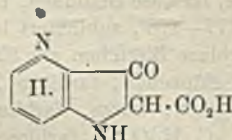
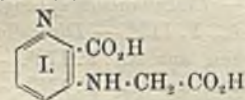
Hans Meyer, *Über neue Derivate der Pyridincarbonsäuren*. Die Pyridincarbonsäureanhydride sind sehr hygroskop., weshalb bei ihrer Darst. große Vorsicht anzuwenden ist. W. führt sie momentan, feuchte Luft in wenigen Stdn. in die Säuren über, die so in ausgezeichneter Reinheit erhalten werden können. — *Picolinsäureanhydrid*, C₁₂H₈O₃N₂, aus Picolinsäurechlorid u. Na-Picolat (beide ganz trocken!) in über Na getrocknetem Xylol (1½ Stdn. kochen u. danach mehrere Stdn. stehen lassen), Reinigung durch Sublimation im Diepolderschen App. bei 140—150° in einem durch P₂O₅ getrockneten Luftstrom, lange, farblose Nadeln, F. 124°. Mit eiskaltem gesätt. Ammoniakwasser entsteht neben picolinsäurem NH₄ das *Säureamid*, das nach dem Verdunsten des Lösungsm. durch Extraktion mit Bzl. abgetrennt wird, F. 107° aus Bzl. — Die aus dem Anhydrid regenerierte Picolinsäure hatte F. 137°. — *Nicotinsäureanhydrid*, C₁₂H₈O₃N₂, Darst. wie beim Picolinsäureanhydrid, Kochdauer 2 Stdn., Sublimationstemp. 200°, farblose Nadeln, F. 224—225°. — *Nicotinsäureamid*, aus vorigem in Bzl.-Lsg. durch Einleiten von gasförmigem NH₃, F. 120 bis 122°. — *i-Nicotinsäureanhydrid*, C₁₂H₈O₃N₂, analog den anderen Anhydriden, Sublimationstemp. 220—240°, farblose Nadeln, F. 302° (Zers.) nach vorhergehender Verfärbung. — *i-Nicotinsäureamid*, C₆H₉ON₂, mit NH₃, F. 152—154°. — *Cinchoninsäureanhydrid*, C₂₀H₁₆O₂N₂, analog den anderen Anhydriden, Sublimationstemp. 210 bis 220° (bei höherer Temp. erfolgt Zers. unter B. von Chinolin), weiße Nadeln, F. 245° (Zers.). — *Cinchoninsäureamid*, C₁₀H₁₀ON₂, mit eiskaltem Ammoniakwasser, F. 177°.

Zur Identifizierung u. zur Reinigung der Pyridincarbonsäuren eignen sich ihre Phenylester. — *Picolinsäurephenylester*, C₁₂H₉O₂N, aus Picolinsäurechlorid durch Erhitzen mit überschüssigem Phenol ohne Lösungsm., die zunächst heftige Rk. läßt bald nach, danach noch ca. ¼ Stde. erhitzen, bis kein HCl mehr entweicht, F. 82°, aus wenig A. durch W. gefällt, swl. in W., sl. in A. — *Nicotinsäurephenylester*, C₁₂H₉O₂N, aus Nicotinsäurechlorid u. Phenol, farblose Nadeln, F. 59°. — *i-Nicotinsäurephenylester*, C₁₂H₉O₂N, glänzende, farblose Blättchen, F. 70° aus verd. A.; das Hydrochlorid ist recht beständig, F. 177—178°, sublimiert leicht. — *Cinchoninsäurephenylester*, C₁₀H₁₃O₂N, glänzende, farblose Blättchen aus 92%ig. A., F. 112°. — *Dipicolinsäurediphenylester*, C₁₀H₁₃O₄N, glänzende, farblose Blättchen aus A., F. 179°. — *Lutidinsäurediphenylester*, C₁₀H₁₃O₄N, kurze, farblose Nadeln aus A., F. 136°. — *i-Cinchomeronsäurediphenylester*, C₁₀H₁₃O₄N, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 158°. — Wie die Chinaldinsäure u. Dipicolinsäure (vgl. MEYER u. TROPSCH, Monatshefte f. Chemie 35. 782; C. 1914. II. 1054) gibt auch die *Lutidinsäure* mit unreinem Thionylchlorid statt des n. Säurechlorids ein *polymeres Chlorid* (C₇H₅O₂NCl₂)_x, F. 200°, während mit reinem Thionylchlorid das *monomere Chlorid* vom F. 54—55° entsteht, das auch aus dem polymeren Prod. durch Kochen mit reinem Thionyl-

chlorid erhalten werden kann. — Die *Chinolinsäure* gibt bei der Behandlung mit PCl_5 stets das Anhydrid vom F. 135° statt des erwarteten Chlorids, während andere α -Dicarbonsäuren im allgemeinen die Dichloride ergeben. — *α -Methylpicolininsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, aus der Säure (F. 127°) mit CH_3OH u. H_2SO_4 , dicke, farblose Nadeln aus CHCl_3 , F. 29° . — *α -Methylpicolininsäureamid*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$, aus vorigem durch Schütteln u. Erwärmen mit kaltgesätt. Ammoniakwasser, lange Nadeln aus W., F. 116° . — *α -Amino- α -picolin*, aus vorigem durch Hofmannschen Abbau (vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie 15. 173 [1894]), F. 41° , Kp. 205 – 206° . — *Hydrochlorid*, F. 155° , nicht hygroskop. — *Chloroplatinat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$, orangefarbene Krystalle aus verd. HNO_3 , F. 218° (Zers.). — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$, F. 88° aus Bzl.-haltigem Lg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 323–28. 1925. Prag, Chem. Inst. der Deutschen Univ.) ZANDER.

W. Dilthey und Cl. Thelen, *Über die 2-Phenyl-3-methoxychinolin-4-carbonsäure (3-Methoxyatophan)*. ω -Methoxyacetophenon u. Isatin kondensieren sich in sd. alkoh. oder wss. alkal. Lsg. zu *2-Phenyl-3-methoxychinolin-4-carbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, die nach Neutralisieren ausfällt. Nadeln aus A., F. 225 – 226° , wl. in Bzl., zl. in Toluol, Xylol, Pyridin, l. in Alkalien u. Säuren. — *2-Phenyl-3-oxychinolin-4-carbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Mit AlCl_3 in sd. Bzl. Amorph, gelb, F. 204 bis 205° (vgl. BERLINGOZZI u. MARZELLA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 403; C. 1924. I. 2368), swl. außer in h. Nitrobenzol. Fällt aus der alkal., grünlich fluoreszierenden Lsg. mit Säure allmählich in hellgelben mkr. Nadelchen mit $3\text{H}_2\text{O}$ aus, die an der Luft verwittern. Ba-Salz, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$, gelbliche Nadelchen, die bei 150° u. $16\text{ mm } 5\text{H}_2\text{O}$ abgeben, bei höherem Erhitzen CO_2 verlieren u. von W. hydrolysiert werden. — *2-Phenyl-3-oxychinolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$. Aus der Oxy-säure durch Kochen mit Nitrobenzol oder aus der Methoxysäure mit konz. HCl bei 160° , in diesem Falle über das Chlorhydrat (gelbe Nadeln, F. 216° nach Sintern bei ca. 160°). F. 218 – 220° , l. in Laugen mit grüner Fluorescenz (vgl. BARGELLINI u. BERLINGOZZI, Gazz. chim. ital. 53. 3; C. 1923. III. 1480, die für das Chlorhydrat F. 243 – 245° angeben). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1588–89. 1925. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

Eduard Sucharda, *Über die δ -Pyridigosynthese*. (Vgl. Roczniki Chemji 3. 236; C. 1924. II. 659.) Vf. hält es nach den Unters. von TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2092; C. 1925. I. 384; vgl. ferner REINDEL u. RAUCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 393; C. 1925. I. 1735) zwar auch für sehr wahrscheinlich, daß die von ihm l. c. beschriebenen Verb. Pyrimidazolderivv. sind, vermißt aber den direkten Beweis. Er hat nun von der *3-Aminopyridin-2-carbonsäure* (*β -Aminopicolininsäure*, vgl. nachst. Ref.) aus, bei der jede Tautomerie ausgeschlossen ist, über I. u. II. (nicht isoliert) den indigoartigen Farbstoff III. dargestellt, den er nach der gegenseitigen Lage der N-Att. *δ -Pyridigo* nennt. Dieser unterscheidet sich vom Indigo dadurch, daß er von starkem Alkali (wahrscheinlich unter Ringaufspaltung, ähnlich dem Isatin) gel. u. viel leichter, schon von sd. HCl , zum *Leukofarbstoff* IV. reduziert wird.



N-3-Pyridylglycin-2-carbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ (I.). Aus β -Aminopicolininsäure, Chloressigsäure u. K_2CO_3 in W. (Wasserbad, 20 Stdn.). Reinigung über das NH_4 -Salz oder durch Umkrystallisieren aus HCl . F. 245° (Zers.), wl., starke Säure. — *δ -Pyridigo*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ (III.). Aus

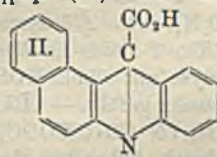
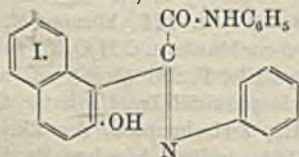
I. durch KOH-Schmelze (260—265°, 6—8 Min.), in W. lösen, Filtrat [enthaltend *Pyridoxylsäure* (II.)] mit H_2SO_4 bis zur schwach alkal. Rk. versetzen u. Luft durchleiten. Reinigung über die Leukoverb. Dunkelblaues mikrokristallin. Pulver mit kupferrotem Strich, swl., sublimierbar unter Zers. H_2SO_4 -Lsg. blau. Wird von HNO_3 oxydiert, von SO_2 , H_2 u. HCl zu IV. reduziert. Wird aus den frisch bereiteten, hellgelben alkal. Lsgg. mit Säure unverändert gefällt, bei längerem Stehen an der Luft Zers. — *Leuko- δ -pyrindigo*, $C_{14}H_{10}O_2N_4$ (IV.). Bei 30-stdg. Kochen von III. mit 20%ig. HCl , viel schneller beim Durchleiten von SO_2 , bildet sich das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{10}O_2N_4 \cdot 2HCl$, ziegelrote Nadeln aus sd. W. + konz. HCl , schm. nicht bei 360°, zl. in W. (rotbraun), unl. in verd. Säuren; die wss. Lsg. wird von Luft-O zu III. oxydiert; Färbung auf Wolle braun, an der Luft blau. Aus der h. wss. Lsg. fällt NH_4OH die freie Base, grüngelbes Pulver, sehr oxydabel, swl. in NH_4OH . Die rotvioletten Alkalisalze sind wl. Mit konz. Alkali Zers. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{22}H_{18}O_6N_4$, weißes, krystallin. Pulver aus Eg.-Acetanhydrid, ll. in Eg., beim Kochen rot, von Acetanhydrid entfärbt. Leicht verseifbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1724—27. 1925.)

LINDENBAUM.

Eduard Sucharda, *Über eine neue Darstellungsmethode der Chinolinsäure und einiger Derivate derselben. Chinolinsäure.* Zu 500 g 8-Oxychinolin + 50 ccm W. läßt man unter Kühlung 1000 g HNO_3 (D. 1,52) tropfen, erhitzt am folgenden Tage auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickoxydentw. u. wiederholt dasselbe mit je 1500 u. 2500 g HNO_3 . Man dampft bis zur B. von Krystallen ein, wäscht die Rohsäure mit 30%ig. HNO_3 u. W. u. reinigt sie durch Erhitzen mit 40%ig. Essigsäure. Ausbeute 500—550 g. — *Chinolinsäureimid*, $C_7H_4O_2N_2$. Man löst 225 g Chinolinsäure in 250 g Acetanhydrid (Wasserbad), dest. ab, bis die M. 160° zeigt, ergänzt das Acetanhydrid auf 120 g, gibt 140 g Acetamid zu u. erhitzt 8 Stdn. auf 120—125°. Reinigung durch Suspendieren in 1 l h. W. Ausbeute 75%. Aus Eg., F. 233°. — *3-Aminopyridin-2-carbonsäure* (β -Aminopicolinsäure), $C_6H_5O_2N_2$. Zu 83 g des vorigen in 1660 g 10%ig. $NaOH$ setzt man $NaOCl$ -Lsg. (aus 53 g $NaOH$ u. 41 g Cl), erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80° u. säuert mit 50%ig. H_2SO_4 + wenig Eg. an. Die nicht ausfallende Säure wird aus dem Filtrat als Cu-Salz gefällt u. dieses mit H_2S zerlegt. Ausbeute 67%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1727—29. 1925. Lwow, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

Karl Saffien, *Eine Acridinsynthese aus Benzo-4,5-cumarandion und Anilin.* (Vgl. FRIES u. PUSCH, LIEBIGS Ann. 442. 276; C. 1925. I. 2561.) Das l. c. beschriebene *Oxy-2-naphthoyl-1-ameisensäureanilid* spaltet schon beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbad Anilin ab u. geht in *Benzo-4,5-cumarandion* über. — Wird letzteres mit 5 Moll. Anilin $\frac{1}{4}$ Min. gekocht, dann in verd. HCl gegossen, so entsteht *Oxy-2-naphthoyl-1-ameisensäureanilanilid*, $C_{24}H_{18}O_2N_2$ (I.), hellgelbe Prismen aus A., F. unscharf gegen 175° (Rotfärbung), ll. in Bzl., Eg., zl. in A., wl. in Bzn. Spaltet bei längerem Kochen mit Eg. Anilin ab unter B. von II. — Mit sd. Acetanhydrid ($\frac{1}{4}$ Min.) geht I. über in *Benzo-4,5-cumarandionanil-3*, $C_{18}H_{11}O_2N$, rote Nadeln aus Bzl., F. 182°, wl. außer in h. Bzl. Lagert sich mit sd. Eg. + Anilin in II. um. — *Benzo-7,8-acridincarbonsäure-9*, $C_{18}H_{11}O_2N$ (II.). Am einfachsten aus



Benzo-4,5-cumarandion u. 2 Moll. Anilin in sd. Eg. (1 Stde.). Gelbe Nadeln, F. 284°, fast unl., ll. in Laugen u. Soda. H_2SO_4 -Lsg. gelb. Geht beim Erhitzen über den F. in β -Chrysidin (F. 131°) über. Wurde von STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. 105.

137; C. 1923. I. 529) auf anderem Wege erhalten. — Diese neue Acridinsynthese ist allgemein anwendbar, wie die folgenden Verb. zeigen. — *Dibenzo-1,2,7,8-acridin-carbonsäure-9*, $C_{22}H_{13}O_3N$. Mit β -Naphthylamin. Mkr. Krystalle, F. 260° unter Übergang in Dibenzo-1,2,7,8-acridin (F. 216°). — *Methoxy-2-benzo-7,8-acridin-carbonsäure-9*, $C_{16}H_{13}O_3N$. Mit p-Anisidin. Gelbe mkr. Würfel, Zers. bei 286°. — *Methoxy-2-benzo-7,8-acridin*, $C_{15}H_{13}ON$. Aus dem vorigen durch Erhitzen über den F. u. Vakuumdest. Gelbliche Nadeln aus A., F. 157°. — *Acetamino-2-benzo-7,8-acridin-carbonsäure-9*, $C_{20}H_{14}O_3N_2$. Mit Acetyl-p-phenylendiamin. Dunkelgelbe Nadeln, F. 292° unter Übergang in Acetamino-2-benzo-7,8-acridin (F. 275°, nicht 255°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1958—60. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LINDENB.

Prafulla Chandra Mitter und Nirmalananda Palit, *Kondensation von Amidinen mit Äthoxymethylenderivaten von β -Ketonsäureestern, β -Diketonen und Cyanessigestern*. II. (I. vgl. MITTER u. BARDHAN, Journ. Chem. Soc. London 123. 2179; C. 1924. I. 197.) Fortsetzung der früheren Unterss. mit aliph. Amidinen (Acetamidin u. Guanidin) u. arom. Amidinen (Anisamidin u. β -Naphthamidin). Außer beim Acetamidin, welches anscheinend im Verlauf der Rk. zers. wird, wurden in allen Fällen die erwarteten Pyrimidine erhalten. — *4-Keto-5-cyan-2-phenyl-1,4-dihydropyrimidin*, $C_{11}H_9ON_3$, aus *Benzamidinhydrochlorid* u. *Äthoxymethylencyanessigestern* (I) in alkoh. Na-Äthylatlg. ($\frac{1}{2}$ Stde. digerieren), Verdampfen des A., Aufnehmen mit W. u. Ansäuern mit verd. HCl, glänzende Nadeln aus Eg., F. 295°. — *Verb.* $C_{11}H_9O_3N_2$, aus vorigem durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 , rechteckige Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 271°. — *4-Keto-5-cyan-2-p-tolyl-1,4-dihydropyrimidin*, $C_{12}H_9ON_3$, aus I u. *p-Toluidin*, weiße, tafelförmliche Krystalle aus Eg., F. 303 bis 304°; das Hydrolyseprod. bildete prismat. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 282°. — *4-Keto-5-cyan-2-p-anisyl-1,4-dihydropyrimidin*, $C_{12}H_9O_3N_3$, aus I u. *p-Anisamidin* (V), grünlichweißes Krystallpulver aus Eg., F. 286°. — *4-Keto-2-p-anisyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, (vgl. weiter unten), aus vorigem durch Hydrolyse, Nadeln aus A., F. 271°. — *4-Keto-5-cyan-2- β -naphthyl-1,4-dihydropyrimidin*, aus I u. *β -Naphthamidin* (VI), gelbe Nadeln aus Eg., F. 305—306°; Hydrolyseprod., $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (vgl. weiter unten), F. 291°, aus Alkali durch Säurezusatz gefällt. — *4-Methyl-2-aminopyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_3N_3$, aus *Äthoxymethylenacetessigestern* (II) u. *Guanidin* (VII), Nadeln aus A. oder Aceton, F. 222°. — *4-Methyl-2-aminopyrimidin-5-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N_3$, aus vorigem durch Verseifung mit alkoh. KOH, F. 256—258° (Zers.), aus alkal. Lsg. durch Säurezusatz gefällt. — *2-p-Anisyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, aus II u. V, Nadeln, F. 80°. — *2-p-Anisyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, aus vorigem durch Verseifung mit alkoh. KOH, Nadeln aus Methylalkohol, F. 232—233°. — *2- β -Naphthyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{10}O_3N_2$, aus II u. VI, Nadeln aus A., F. 118°. — *2- β -Naphthyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$, aus vorigem durch Verseifung, F. 245—246° aus A. — *5-Acetyl-2-p-anisyl-4-methylpyrimidin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus *Äthoxymethylenacetylaceton* (III) u. V, F. 113—115° aus wss. Aceton. — *5-Acetyl-2- β -naphthyl-4-methylpyrimidin*, $C_{17}H_{14}ON_2$, aus III u. VI, F. 151—153° aus Aceton. — *4-Keto-2-amino-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_7H_9O_3N_3$, aus *Äthoxymethylenmalonester* (IV) u. VII, körnige M. aus Eg., F. 285°. — *4-Keto-2-amino-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäure*, $C_5H_7O_3N_3$, aus vorigem durch Hydrolyse mit alkoh. KOH, körnige Krystalle, F. 238° (Zers.), aus alkal. Lsg. durch Säurezusatz gefällt. — *Äthoxymethylenmalonguanididsäureäthylester*, $C_9H_{15}O_4N_3$ = $NH_2 \cdot C(NH_2) : N \cdot CO \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot OC_2H_5$, Zwischenprod. der Rk. zwischen IV u. VII, durch Abbrechen der Rk. nach 1 Stde. isoliert, körniges Prod. aus Eg., F. 295° (sintert kurz vorher). — *Malonguanididsäure*, $C_8H_7O_3N_3$ = $(NH_2)_2C : N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus vorigem durch Erhitzen mit 50%ig. HCl, F. 254° (Zers.). — *4-Keto-2-p-anisyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, aus IV

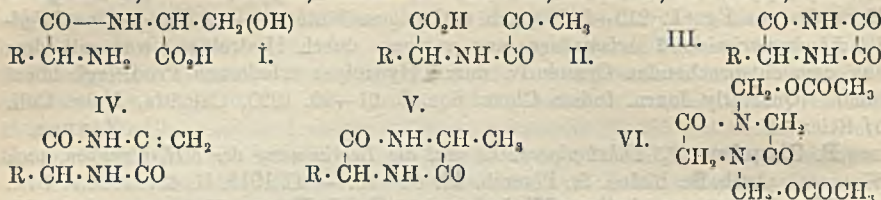
u. V, F. 222—224°, aus A. — *4-Keto-2-p-anisyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäure*, aus vorigem durch Hydrolyse, war mit dem aus dem entsprechenden Cyanpyrimidon durch Hydrolyse erhaltenen Prod. (vgl. oben) ident. — *4-Keto-2-β-naphthyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, aus IV u. VI, schwach grünlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 213—215° (nach vorherigem Sintern). — *4-Keto-2-β-naphthyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäure*, aus vorigem durch Hydrolyse, war mit dem aus dem entsprechenden Cyanderiv. durch Hydrolyse erhaltenen Prod. (vgl. oben) ident. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 61—70. 1925. Calcutta, Univ. Coll. of Science.) ZANDER.

P. Glagolew, *2,5-Diketopiperazine und die Bestimmung der NH₂-Gruppen nach Sørensen*. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. 19. 86—90. — C. 1915. II. 481. 1925.) BIK.

Max Bergmann, Arthur Miekeley und Erich Kann, *Umlagerungen peptid-ähnlicher Stoffe*. V. Mitt. *Verwandlung des Serins in Brenztraubensäure und in Alanin*. (IV. vgl. BERGMANN, MIEKELEY, WEINMANN u. KANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 108; C. 1925. I. 1992.) Außer den aus Glycylserin (I, R = H) gewonnenen neuartigen Anhydriden C₅H₆O₂N₂ u. (C₅H₆O₂N₂)_n (III. u. IV. Mitt.), vorläufig als „Anhydroglycylserinanhydrid I u. II“ bezeichnet, wurden neuerdings die homologen Verbb. C₆H₈O₂N₂ u. (C₆H₈O₂N₂)_n aus d,l-Alanyl-d,l-serin (I, R = CH₃) dargestellt; sie wären vorläufig als „Anhydroalanylserinanhydrid I u. II“ zu bezeichnen. Die Konst. der beiden monomol. Anhydride konnte wie folgt aufgeklärt werden: 1. Das Anhydrid C₆H₈O₂N₂ wird beim Erhitzen mit 5-n. HCl gespalten in NH₄Cl, Brenztraubensäure, Alanin u. die „Spaltsäure C₆H₈O₄N“ die bei weiterer Hydrolyse wieder Brenztraubensäure u. Alanin liefert. Auch aus dem Anhydrid C₅H₆O₂N₂ u. seiner „Spaltsäure C₅H₆O₄N“ wurde mit HCl außer NH₄Cl u. Glykokoll (IV. Mitt.) noch Brenztraubensäure erhalten. Die beiden Spaltsäuren besitzen demnach die Formeln II. (R = H bzw. CH₃) u. sind als *Pyruvoylglycin (N-α-Oxopropionyl-aminoessigsäure)* u. *Pyruvoylalanin (N-α-Oxopropionyl-α-aminopropionsäure)* zu bezeichnen. — 2. Beide monomol. Anhydride werden von Ozon in schwach w. Eg. sehr glatt zu den Verbb. C₄H₄O₃N₂ u. C₅H₆O₃N₂ oxydiert, die mit sd. n. HCl in Glykokoll bzw. Alanin, Oxalsäure u. NH₄Cl zerfallen. Es kann sich also nur um *2,3,5-Trioxopiperazin* u. dessen *6-Methylderiv.* (III, R = H bzw. CH₃) handeln. Diese glatte Oxydation veranlaßt Vf., den Anhydriden die Formeln IV. (R = H bzw. CH₃) eines *3-Methylen-2,5-dioxopiperazins* u. seines *6-Methylderiv.* zu erteilen u. die früher mit Vorbehalt aufgestellte Formel (vgl. III. Mitt., Formel XVII.) aufzugeben. — 3. Einen direkten Beweis für das Vorliegen von Piperazinderiv. liefert die Hydrierung von IV. in Eg. (+ Pd) zu *Glycylalaninanhydrid* bzw. *Alaninanhydrid* (V., R = H bzw. CH₃), die beide bekannt sind. — Mit diesen Verss. sind Alanin, Serin u. Brenztraubensäure, drei im Stoffwechsel der Proteine u. Kohlehydrate eine zentrale Stellung einnehmende Verbb., ohne biolog. Hilfsmittel in genet. Beziehung zueinander gebracht. — Die Verbb. IV. können auch als cycl. Anhydride des Glykokolls bzw. Alanins mit der unbekanntem α-Aminoacrylsäure, CH₂:C(NH₂)·CO₂H, aufgefaßt werden, welche sowohl aus der Enolform der Brenztraubensäure wie aus dem Serin leicht ableitbar ist. — Eine gewisse formale Ähnlichkeit besitzen die Verbb. IV. mit den von SASAKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 168; C. 1921. I. 450) durch Kondensation von Glycinanhydrid u. seinen Derivv. mit aromat. Aldehyden dargestellten Verbb., aber diesen fehlt die Empfindlichkeit gegen Säuren. Die Übertragung des Sasakischen Verf. auf HCHO ergab nicht IV. oder ein Bismethylenderiv., sondern VI. — Bezüglich weiterer Erörterungen, teilweise von physiolog. Interesse, muß auf das Original verwiesen werden.

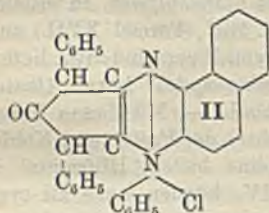
2,3,5-Trioxopiperazin, C₄H₄O₃N₂ (III, R = H), Tafeln aus W. mit 1½ H₂O, Zers. gegen 240° nach Braunfärbung bei 220°, zl. in W. (lackmussauer), Eg., wl. in A., A., Essigester, PAc. — *3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*, C₆H₈O₂N₂

(IV., R = CH₃). Darst. analog dem 3-Methylen-2,5-dioxopiperazin (III. Mitt.) aus Alanylerinmethylesterchlorhydrat (besser als der freie Ester) u. SOCl₂ (Zimmer-temp.), in Ä. gießen, Prod. in Kältemischung mit konz. NH₄OH behandeln. Prismen aus W., Nadeln aus A., verkohlt von 280° ab, zl. in W., swl. in Ä., PAe. —



Polymerisationsprod., (C₈H₈O₂N₂)_n. Durch Lösen des vorigen in n. NaOH bei Zimmertemp., nach 1 Stde. mit n. HCl genau neutralisieren. Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schm., swl. — *Pyruvoylalanin*, C₈H₇O₄N (II., R = CH₃), Nadeln aus Essigester, F. 143,5° (korr.), ll. in W. (mit saurer Rk.), A., zl. in Ä., Essigester, unl. in PAe. — *Äthylester*, Fl. von brennendem Geschmack, Kp.₁₂ 140°. — *6-Methyl-2,3,5-trioxopiperazin*, C₈H₉O₃N₂ (III., R = CH₃), Nadelchen aus A., F. 212—213° (korr.), ll. in W. (lackmussauer), CH₃OH, wl. in Ä., unl. in PAe. — *Glycylalaninhydrat*, C₈H₉O₂N₂ (V., R = H), verfilzte Nadeln u. rhomb. Krystalle, F. 245° (korr.) (FISCHER). — *Alaninhydrat*, C₆H₁₀O₂N₂ (V., R = CH₃), Prismen aus verd. A., die bald in verfilzte Nadeln übergehen, F. 281° (korr.) (FISCHER), ll. in h. W., CH₃OH, sublimierbar. — *2,5-Dioxopiperazin-1,4-dimethylolacetat*, C₁₀H₁₄O₄N₂ (VI.). Aus Glycinhydrat u. Trioxymethylen in Acetanhydrid + Na-Acetat (130°, 2 Stdn.), wss. Lsg. mit Chlf. extrahieren. Prismen aus Aceton-PAe., dann Aceton, F. 111—112°, ll. in W., wl. in Ä., fast unl. in PAe. Hat nach 3-stdg. Erhitzen mit 5-n. HCl nur 0,1% N abgegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 247—66. 1925. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforsch.) LINDENBAUM.

Gopāl Chandra Chakravarti, *Farbstoffe aus Oxalyldibenzylketon*. I. *Azin- und Azoniumderivate*. Die durch Kondensation von Oxalyldibenzylketon (I) (2,4,5-Triketo-1,3-diphenyl-cyclopentan) mit *o*-Diaminen (*o*-Phenylendiamin, 1,2-Naphthylendiamin, Chlor- u. Bromtoluylendiaminen) erhaltenen Farbstoffe ähneln in ihrer Farbe u. Färbegenschaft sehr den Phenanthrazinen u.



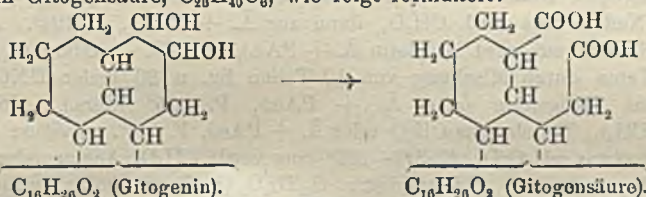
Acenaphthazinen. Die meisten beschriebenen Azine sind hellgelbe Substanzen, welche mit konz. H₂SO₄ charakterist. Färbungen geben u. ungebeizte Wolle aus neutralem Bade färben. Die durch Kondensation von I mit Diaminsulfonsäuren erhaltenen Prodd. sind zwar etwas l. in W., besitzen aber keine überlegenen Färbegenschaften. Durch Überführung der Azine in Azoniumverb. erfolgt Farbvertiefung, jedoch besitzen letztere keine besonderen Färbegenschaften.

Versuchsteil. *Verb.* C₂₃H₁₆N₂O, aus Oxalyldibenzylketon (I) u. *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen (3—4 Stdn.) in alkoh. Lsg., hellrosa, krystallin. M. aus Aceton, F. 251°; l. in konz. H₂SO₄ unter Dunkelrosafärbung, beim Verdünnen mit W. erfolgt Braunfärbung. — *Verb.* C₂₁H₁₄N₂O, aus I u. 1,3,4-*o*-Toluylendiamin, prismat. Krystalle aus wss. Pyridin, F. 285°, Farbrrk. wie voriges. — *Verb.* C₂₄H₁₇BrN₂O, aus I u. 1,3,4,5-Bromtoluylendiamin, ockerfarbene Krystalle aus wss. Pyridin, F. über 300°, l. in konz. H₂SO₄ mit dunkelroter Farbe. — *Verb.* C₂₇H₁₄N₂O, aus I u. 1,2-Naphthylendiamin, dunkelgelbe Prismen aus Xylol, F. 288°, l. in konz. H₂SO₄ unter Violett-färbung. — *Verb.* C₂₃H₁₆N₂O₂S, aus I u. 1,2,3-*o*-Phenylendiamin-sulfonsäure, gelbe Krystalle. — *Verb.* C₂₇H₁₂N₂O₂S, aus I u. 1,2-Diamino-8-naphthol-

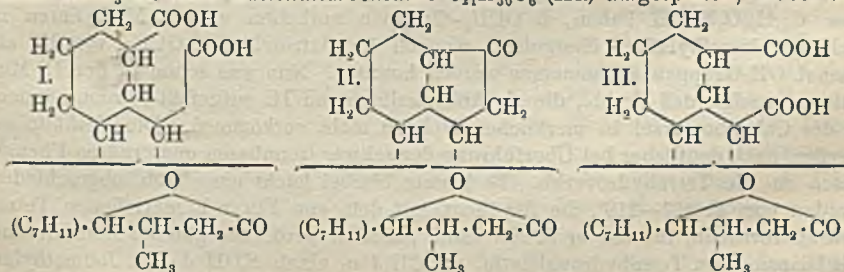
6-sulfonsäure, bildet ein wl. Ca Salz. — *Verb.* $C_{27}H_{15}N_3O_8S$, aus I u. 1,2,4-Naphthylendiaminsulfonsäure, gelbes, amorphes Pulver, bildet ein wl. Ca-Salz. — *Verb.* $C_{24}H_{17}ClN_2O$, aus I u. 1,6,3,4-Chlortoluyldiamin, F. über 300° , aus wss. Pyridin. — *Verb.* $C_{32}H_{23}N_3OCl$ (II), aus I u. 1-Amino-2-phenylaminonaphthalin in Eg.-Lsg. (+ einigen cem konz. HCl), braune Krystalle aus A., F. 195° . Verwendet man konz. HNO_3 an Stelle der HCl, erhält man analog das scharlachrote Nitrat, $C_{32}H_{23}N_3O_4$, F. über 300° , aus A., gibt mit konz. H_2SO_4 Dunkelbraunfärbung; färbt ungebeizte Wolle hellbraun. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 71–76. 1925. Calcutta, Univ. Coll. of Science.)

ZANDER.

A. Windaus und O. Linsert, *Über das Gitonin und seine Abbauprodukte.* (Vgl. WINDAUS u. BRUNKEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 37; C. 1925. II. 1049.) *Gitogenin*, $C_{26}H_{20}O_4$, das Spaltstück aus Gitonin (vgl. WINDAUS u. SCHNECKENBURGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2628; C. 1913. II. 1401), unterscheidet sich von Digitogenin, mit dem es vermutlich im Vorhandensein von 2 oxydartigen gebundenen O-Atomen übereinstimmt, durch Mindergehalt an einem alkoh. OH, wovon es nur 2 besitzt. Entsprechend dem Übergang von Digitogenin in Digitogensäure wird derjenige von Gitogenin in Gitogensäure, $C_{26}H_{20}O_6$, wie folgt formuliert:



Entsprechend dem Studium der Digitogensäure (vgl. WINDAUS u. WILLERDING, Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 36; C. 1925. I. 2003) wurden auch bei der Gitogensäure oxydierende Verss. ausgeführt. Bei Oxydation mit h. konz. HNO_3 werden 4 C-Atome abgespalten unter B. einer Säure $C_{22}H_{22}O_6$, die nicht mehr 2 oxydartig gebundene O-Atome, sondern außer den 2 COOH-Gruppen 1 Lactongruppe enthält. Aus der Anzahl der H-Atome folgt, daß hierbei kein hydrierter Ring aufgespalten wurde, die 4 C vielmehr aus einer Seitenkette aboxydiert wurden, in der sich demgemäß die oxydartig gebundenen O-Atome der Gitogensäure befinden mußten. Die entstandene Lactondicarbonsäure (I); in Kälte 2-bas., in Wärme 3-bas. titrierend, gibt kristallisierten Mono- u. Diäthylester. Bei Dest. mit $(C_2H_5O)_2O$ gibt sie CO_2 , H_2O u. ein Ketolacton $C_{21}H_{30}O_3$ (II), woraus folgt, daß die freien CO_2H -Gruppen in 1,6- (oder 1,7-)Stellung stehen u. der im Gitogenin die beiden OH-Gruppen enthaltende Ring also ein Cyclohexa- (oder -hepta-)methylenring ist. Das Ketolacton, ein schön kristallisiertes Oxim bildend, lagert katalyt. leicht 1 Mol. H_2 an unter B. eines gesätt. Oxylactons $C_{21}H_{32}O_3$, das in dieselbe homologe Reihe gehört wie Hexahydrodigitaligenin u. das dem Cymarigenin zugrunde liegende Oxylacton $C_{23}H_{36}O_3$ u. durch CrO_3 in das Oxylacton zurückverwandelt wird. Dieses wird durch HNO_3 zu einer Lactondicarbonsäure $C_{21}H_{30}O_6$ (III.) aufgespalten, wobei also



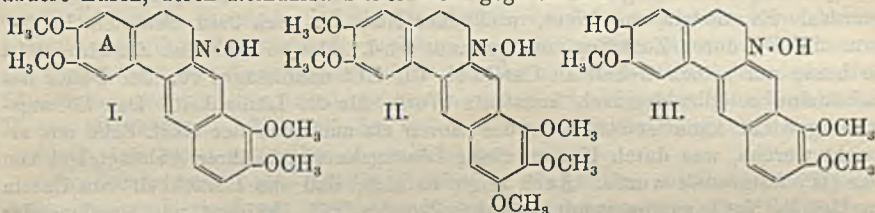
eine ringförmig gebundene $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe zu 2COOH wird, Beweis, daß im Gitogenin 1CH_2 in α -Stellung zur $-\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}$ -Gruppe war. — Es wurde auch, im Anschluß an Verss. von KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1629; C. 1918. II. 1036), Gitogensäure mit Chromsäurelsg. oxydiert, hierbei aber noch kein genügend sicheres Ergebnis erreicht. In der Hauptsache scheint hier eine *Tricarbonsäure* $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$ zu entstehen, die bei weiterer Oxydation in eine dreibas. Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_7$ übergeht.

Versuche. *Lactonsäure* $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (I.). Gitogensäure wird tropfenweise unter Kühlung mit 5 Teilen roter rauchender Salpetersäure (D. 1,52) versetzt, nachdem die Hauptkr. vorüber, noch 2 Stdn. auf schwach sd. Wasserbade erhitzt, dann mit 2 Teilen Eg. versetzt u. vorsichtig mit W. gesätt. Verfilzte Nadeln (aus Eg. + W.), F. 238°, ll. in Aceton u. A., etwas schwerer l. in Eg., swl. in W., ziemlich widerstandsfähig gegen KMnO_4 - oder H_2CrO_4 -Lsg., dadurch von anderen Reaktionsprod. befreibar. Krystallisiert mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Diäthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Tafeln (aus A. oder Ä. + PAe.), F. 134°. *Monöthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Nadeln, F. 175°. — *Keton* $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (II.), Nadeln (aus $\text{CH}_4\text{O} + \text{W.}$), F. 226°, Kp.₃ ca. 280°. *Oxim*, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$, Nadelbüschel (aus verd. CH_4O), F. 250° (Zers.). — *Oxylacton*, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$, Nadeln (aus verd. CH_4O , dann aus Ä. + PAe.), F. 194°. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$, Nadeln (aus verd. A., dann Ä. + PAe.), F. 197°. — *Säure* $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (III.), aus dem Keton durch Mischung von 10 Teilen Eg. u. 20 Teilen HNO_3 (D. 1,52), Nadeln (aus Essigsäure oder Ä. + PAe.), F. 325° (Zers.). *Dimethylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$, Nadeln (aus CH_4O oder Ä. + PAe.), F. 156°. — *Säure* $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (?), aus Gitogensäure mit CrO_3 , F. 217–220° (aus verd. CH_4O , Aceton oder Essigester wiederholt krystallisiert). *Trimethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (?), F. 85–86°. (Denselben Ester lieferten die beiden von KILIANI beschriebenen Säuren.) Entwickelt mit CH_3MgJ kein CH_4 , liefert bei Verseifung mit $\frac{1}{6}$ -n. alkoh. KOH die Ausgangssäure nicht zurück. — *Säure* $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (?), aus der vorigen durch HNO_3 , Tafelchen (aus Essigsäure), F. 297° (Zers.), wl. in den meisten Lösungsmm. *Trimethylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$, F. 125° (aus verd. CH_4O). (Ztschr. f. physiol. Ch. 147. 275–85. 1925. Göttingen, Univ.)

SPIEGEL.

Ernst Späth und Robert Duschinsky, *Über Alkaloide der Colombowurzel*. III. Mitt. *Konstitution des Columbamins und des Jatrorrhizins*. (II. vgl. SPÄTH u. BÖHM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2985; C. 1923. I. 348.) Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß es nicht gelingt, durch Methylierung der Phenolbasen aus der Colombowurzel Verbb. mit mehr als 4 OCH_3 -Gruppen zu erhalten. Unter der Voraussetzung, daß die von FEIST am Tetrahydrocolumbamin ausgeführte OCH_3 -Best., die auf 4 Gruppen stimmte, richtig ist, war daher Identität von *Tetrahydrocolumbamin* mit *Tetrahydropalmin* anzunehmen. In der Tat ergab sich fast völlige Übereinstimmung in den FF. der Basen sowie ihrer Au- u. Pt-Salze. Nach einer persönlichen Mitteilung von FEIST fand dieser gleichfalls das von ihm untersuchte *Columbamin* hauptsächlich aus *Palmin* (I.) bestehend. Die Bezeichnung *Columbamin* ist daher vorläufig zu streichen. — *Jatrorrhizin* sollte nach FEIST die Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}\cdot\text{OH}$ haben, 3 OCH_3 -Gruppen enthalten u. bei Methylieren in *Columbaminmethylether* übergehen, wonach im *Jatrorrhizin* 2 OCH_3 von II. als phenol. OH-Gruppen angenommen werden konnten. Nun war schon in der II. Mitteilung gezeigt, daß Verbb., die als Abkömmlinge von II. aufgefaßt werden können, in der Colombowurzel in merklichen Mengen nicht vorkommen. Die Verhältnisse werden noch deutlicher bei Überführung der schwer trennbaren quaternären Phenolbasen in die Tetrahydroverbb. Es konnte hierbei leicht eine Verb. abgeschieden werden vom F. 217–218°, die für ident. mit dem von FEIST beschriebenen Tetrahydrojatrorrhizin, für das er F. 206° fand, gehalten wird. Sie gab bei Methylierung mit Diazomethan Tetrahydropalmin, mit CH_3J u. alkoh. KOH dessen Jodmethylat.

Da sie 3 OCH_3 besaß, konnte man annehmen, daß in ihr von den 4 OCH_3 des Tetrahydropalmatins 1 durch phenol. OH ersetzt sei, u. war dessen Lage zu bestimmen. Es wurde zunächst das Jodmethylat des Tetrahydrojatrorrhizinäthyläthers zum KW-stoff abgebaut u. versucht, den erhaltenen Körper synthet. darzustellen, um so die Lage der Äthoxygruppe festzulegen, dieser Weg aber wegen experimenteller Schwierigkeiten aufgegeben. Das am N u. am phenol. OH äthylierte Tetrahydrojatrorrhizin wurde dann mit KMnO_4 energ. oxydiert. Es entstanden 2 Dicarbonsäuren, die in Form der Äthylimide als Hemipinsäure u. Methyläthyläthernor-m-hemipinsäure identifiziert wurden. Danach mußte das OH des Jatrorrhizins im Kern A (Formel I.) stehen. Die genaue Lage entsprechend III. ergab sich durch gelinde Oxydation des Tetrahydrojatrorrhizinäthyläthers zu einem corydalinartigen Körper, der als 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-i-chinolin erkannt wurde. — Unter den Phenolbasen der Colombowurzel fanden sich noch andere Basen, deren Reindarst. bisher nicht geglückt ist.



Versuche. *Tetrahydropalmatin*. Pt-Salz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N})_2$, H_2PtCl_6 , gelbe Krystalle, F. 228—229° (etwas abhängig von Schnelligkeit des Erhitzens) unter Schwärzung u. Aufblähen, wl. in W. Au-Salz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N})$, HAuCl_4 , fleischfarbige Fällung, F. bei mäßig raschem Erhitzen 201—202°. — *Tetrahydrojatrorrhizin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}(\text{OH}) \cdot (\text{OCH}_3)_3$. Die in KOH oder in K_2CO_3 -Lsg. l. quaternären Jodide der Colombobasen wurden mit Zn u. verd. H_2SO_4 reduziert, die Chlf.-Lsg. der erhaltenen Basen fraktioniert mit verd. HCl ausgeschüttelt, so lange noch wl. Chlorhydrat ausgezogen wurde, die aus diesem erhaltene freie Base wiederholt aus CH_2O krystallisiert. Krystalle, F. 217—218° (im evakuierten Röhrchen), l. in verd. Alkali, daraus durch CO_2 gefällt.

Emdescher Abbau des Tetrahydrojatrorrhizinäthylätherjodmethylats (teilweise mitbearbeitet von K. Jeschki). Das Jodmethylat des Tetrahydrojatrorrhizins wurde mit CHI_3 in CH_2O bei 8-tägigem Stehen in Krystallen erhalten. Der daraus mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in Lsg. von Na in A. erhaltene Äthyläther hatte F. 248—249° (evakuiertes Röhrchen). Der Abbau nach EMDE (mit Na-Amalgam) wurde in 3 Stufen durchgeführt. Als Endprod. resultierte Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$, F. 80—83° nach Umlösen aus Ä. + PAc.

Methyläthyläthernor-m-hemipinsäure wurde auch durch partielle Verseifung von m-Hemipinsäure u. Äthylierung der erhaltenen Methyläthernor-m-hemipinsäure am phenol. OH gewonnen. — Methyläthernor-m-hemipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6(\text{OCH}_3)$, aus m-Hemipinsäure durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 100°, F. nach Krystallisation aus h. Essigester (nicht völlig rein) ca. 190° unter Abspaltung von W., F. des hierbei entstandenen Anhydrids 212°. — Äthyläther der vorigen, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_4(\text{OCH}_3) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$, aus ihr u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in A. bei Ggw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, F. 184° unter B. eines Anhydrids vom F. 197°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1939—46. 1925. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

K. Linderström-Lang und Sakuji Kodama, *Studien über Casein*. I. Über die Löslichkeit von Casein in Salzsäure. Hammarstenschies u. Handelscasein wurden 2- bis 3maliges Lösen in NaOH u. Ausfällen mit HCl gereinigt. — Eine bestimmte Menge gereinigtes Casein wurde mit wechselnden Mengen HCl verschieden lang

im Thermostaten geschüttelt, das Unl. abzentrifugiert (10000 Touren in der Minute) u. sowohl im Zentrifugat als auch im Rückstand Cl u. N nach angegebenen Methoden bestimmt. Trotz 72std. Schütteln gelangten Vff. auf diese Weise zu keiner konstanten Löslichkeit, sondern diese nimmt proportional mit der Zeit des Schüttelns zu. Die Größe des Zuwachses hängt von der Konz. an HCl u. der $[H^+]$ ab (Best. mittels der Chinhydronelektrode vgl. BIILMANN, Ann. de Chimie [9] 15. 109; C. 1921. III. 1009). Ferner zeigte es sich, daß frisch gefälltes Casein sich schneller löst als altes oder getrocknetes. Auch ist die Löslichkeit größer, wenn mit einem Überschuß von HCl geschüttelt u. die überschüssige HCl durch Dialyse entfernt wurde. — Konstante Löslichkeit, unabhängig von der Zeit erhalten Vff., indem sie Casein in einem Überschuß von HCl 12 Stdn. schütteln u. so zur vollständigen Lsg. bringen. Von dieser Lsg. werden bestimmte Mengen mit einer Mischung von NaOH u. NaCl vorsichtig versetzt, so zwar, daß sich die Fil. beim Zusammenbringen möglichst wenig mischen u. dann durch heftiges Schütteln plötzlich gemischt werden. Es entsteht ein feiner, weißlicher Nd., der nach 2std. Schütteln bei 18° von der Fl. durch Zentrifugieren getrennt wird. Das so erhaltene Zentrifugat ist in bezug auf seinen Gehalt an Casein-N, Cl, HCl unabhängig von der Dauer des Schüttelns u. gibt demnach konstante Werte für die Löslichkeit. Das Lösungsgleichgewicht kann sowohl von der sauren als auch von der alkal. Seite aus erreicht werden, was durch Unters. vieler Lösungskurven in ihrer Abhängigkeit von der $[H^+]$ festgestellt wurde. Auch zeigte es sich, daß die Löslichkeit von Casein in HCl + NaCl zunimmt mit der Aktivität der $[H^+]$, abnimmt mit zunehmender Cl-Konz. Ferner, daß die Löslichkeit von Casein in HCl abnimmt mit der Menge des zurückbleibenden Nd. Dies wird erklärt durch eine Bindung von HCl durch den Nd. Dasselbe fand auch KONDO (C. r. du Lab. Carlsberg 15. Nr. 8. 1; C. 1925. II. 401). Vff. fanden ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Betrag an HCl, der von 1 Teil N des Nd. gebunden wird u. der $[H^+]$ u. $[Cl^-]$. Die Löslichkeit von Casein in HCl wächst ferner mit dem Gesamt-N-Gehalt in Lsg. + Nd. Diese Erscheinung läßt sich nur unter der Annahme erklären, daß das Casein aus einer Mischung verschiedener Substanzen mit verschiedener Löslichkeit besteht. (C. r. du Lab. Carlsberg 16. Nr. 1. 1—47. 1925.) LASCH.

K. Linderström-Lang, Studien über Casein. II. Ist Casein eine homogene Substanz? (I. vgl. vorst. Ref.) Zu dieser Unters. wurde das Casein aus frischer Milch durch Fällen mit HCl dargestellt. Aus diesem wurden durch Lösen in verd. NaOH u. Fällen mit HCl bei verschiedenen $[H^+]$ fünf Fraktionen von verschiedener Löslichkeit gewonnen, was durch die aufgenommenen Löslichkeitskurven bewiesen wird. Alle Fraktionen geben die charakterist. Flockung mit Labferment bei Ggw. von Ca-Salzen. Aus den von SØRENSEN ausgeführten P-Best. der einzelnen Fraktionen geht hervor, daß die Löslichkeit mit abnehmenden P-Gehalt wächst, ein Beweis dafür, daß die Fraktionen chem. bestimmte Individuen sind. (C. r. du Lab. Carlsberg 16. Nr. 1. 48—62. 1925.) LASCH.

Fernando Modern und Wo. Pauli, Untersuchungen an elektrolytfreien wasserlöslichen Proteinen. IV. Mitteilung. Säureproteinverbindungen. I. Gegenstand der Unters. sind die Beziehungen von reinen Eiweißkörpern zu Säuren — hier HCl — bei sehr niedrigen Säurekonz. Untersucht wurden *Glutin* aus Gelatine, *Seralbumin* aus Pferdeserum, *Ovalbumin* aus Hühnereiweiß. Reinigung durch Dialyse u. Elektrodialyse. Eiweißkonz. 1—1,65%, HCl-Konz. $1,10^{-4}$ — $1,10^{-2}$ n HCl (Endkonz.) Gemessen wurden H-Ionenkonz. mit der Rotierelektrode, Cl-Ionenaktivität mit Kalomелеlektrode u. Leitfähigkeit; durch geeignete Kombination dieser Messungswerte wird auf die Art der Bindung der HCl an die Eiweißkörper geschlossen. Die reinsten Proteine zeigen eine eigene, für jedes Protein charakteristische, gut reproduzierbare H-Ionenkonz. u. Cl-Aktivität [mit Hg_2Cl_2]. Die Acidität wächst in der Reihe

$S < G < 0$. Die Aufnahme von Hg in der Reihe $G < S < 0$. Letztere wurde zur Gewinnung von Korrekturen für die Cl-Ionenaktivität der HCl-haltigen Lsgg. jeweils genau untersucht.

Glutin gibt mit Hg_2Cl_2 Erhöhung der Cl-Ionenaktivität, die bei Säurezusatz unter Verdrängung des Hg aus dem Glutinkomplex u. Aufnahme von H-Ion sinkt u. schließlich den Wasserwert des Hg_2Cl_2 erreicht. Die mit steigenden H_2SO_4 -Konz. gewonnenen Werte der Cl-Ionenaktivität der Kalomel-Glutinverb. liefern die Korrektur für die entsprechenden HCl-Konz. Aus der Messung der Cl-Ionenaktivität bei steigender HCl-Konz. erhält man das aus der Säure weggebundene Cl, aus der H-Ionenaktivität den gebundenen H. Die H-Ionenbindung zeigt linearen Verlauf, ist bei niedrigen Säurekonz. fast vollständig, Cl-Ionenbindung bleibt dagegen zurück.

Aus der Gesamtleitfähigkeit erhält man durch Abzug des auf die aktive HCl entfallenden Anteils die Restleitfähigkeit, die herrührt 1. von dem als Säure vorhandenen Glutin, 2. von dem Glutinchlorid u. 3. von den durch innere bimolekulare Ionisation des Eiweiß entstehenden positiven u. negativen Eiweißionen. Auf letztere, die von der Rk. des Luft- CO_2 mit Glutin herrühren, entfällt nur bei den niedrigsten Säurekonz. ein gewisser Anteil, sie verschwinden mit steigender Säurekonz. unter B. von Glutinchlorid. Ein Teil der HCl tritt unter Inaktivierung ein, ohne sich durch B. von Ionen bemerkbar zu machen.

Seralbumin verhält sich mit Hg_2Cl_2 ähnlich wie Glutin; die H-Aufnahme zeigt einen linearen Verlauf mit steigender Konz., die Cl-Aufnahme einen S-förmigen. Hier entfällt von der Restleitfähigkeit auch bei höheren Säurekonz. ein erheblicher Anteil auf die bimolekulare Ionisation, da Seralbumin mit mäßiger HCl-Konz. ähnlich wie mit CO_2 der Luft unter B. von $Cl-Alb^-/AlbH^+$ reagiert: daneben entsteht rasch ansteigend Seralbuminchlorid. — Ovalbumin reagiert mit Hg_2Cl_2 stärker als die beiden vorigen; Hg ist schwer durch H-Ion verdrängbar, hemmt bei niedriger Säurekonz. die Aufnahme von HCl. Die Gesamtbinding von HCl ist bedeutend kleiner als bei Seralbumin, wobei ein großer Teil der HCl ohne B. von Ionen unter Inaktivierung aufgenommen wird. Die bimolekulare Ionisation ist ebenfalls geringer als bei Seralbumin. An die Beobachtungen knüpfen sich Erörterungen über die isoelekt. Rk. u. die Ionengleichgewichte in Protein-Lsgg. mit höheren Säurekonz. (Biochem. Ztschr. 156. 482—505. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie.)

SCHUSTER.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Bertha Lätt, *Die Reaktionen des p-Phenylendiamins mit Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd. (Ein Vergleich mit den Reaktionen natürlicher Peroxydasen.)* WOKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2328; C. 1916. II. 1034) hat die Ansicht ausgesprochen, daß bei Studium der zur Ermittlung der Oxydationsfermente benutzten Chromogene sich herausstellen dürfte, „daß viele von den Aktivierungen u. Paralysisierungen durch Säuren, Basen u. andere Zusätze zum Reaktionsgemisch, die man auf Rechnung einer Beeinflussung des Oxydationsferments zu setzen gewohnt ist, in einer Beeinflussung des Reagens ihre wirkliche Ursache besitzen“. In dieser Richtung wurde p-Phenylendiamin untersucht, dabei, um störende Einflüsse durch den natürlichen Fermenten anhaftende Begleitstoffe auszuschalten, statt peroxydasehaltiger tier. oder pflanzlicher Gewebsauszüge ein Gemisch von CH_2O u. H_2O_2 benutzt. Zum Vergleich der verschiedenen Bedingungen diente lediglich das colorimetr. Verf. — Konz. des Substrats. In Übereinstimmung mit ERDMANN u. HEIDUSCHKA wurde sowohl bei Konz., die den von diesen gewählten

nahestehen, als auch in sehr stark verd. Lsgg. außer Beschleunigung kein Einfluß auf die Rk. innerhalb weiter Grenzen festgestellt. — Beschaffenheit des Substrats. Unbedingt erforderlich ist vollständige Reinheit u. Farblosigkeit. Verwendung alkoh. Lsgg. ist nicht gleichwertig mit der von wss. (vgl. unten). — Beschaffenheit u. Konz. des Oxydationsgemisches. Die B. Schiffscher Base zwischen Amin u. Aldehyd muß verhindert werden. Dies gelingt durch Arbeiten mit stark verd. Lsgg. u. vorheriges Zusammenbringen der beiden Bestandteile des oxydierenden Systems, wobei auf 1 Mol. CH_2O 1 Mol. H_2O_2 oder ein geringer Überschuß zugegen sein muß. Die Lsgg. müssen vor Gebrauch frisch hergestellt werden; ihre Zers. wird durch geringe Säuremengen verzögert, durch Alkalien begünstigt. — Einfluß von Zusätzen. *Indamin-* u. *Indophenolbildung* mit charakterist. Farbkr. fand sich in Ggw. von p-Phenylendiamin u. dem System $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ bei Zusatz von Phenol, o- u. m-Kresol, Thymol, Guajakol, Brenzcatechin, α -Naphthol, m-Phenylendiamin u. Dimethylanilin, nicht von Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Anilin, Pikrinsäure, Menthol. *Säuren* hemmen, auch schon in geringer Konz., die Auslösung des Oxydationsvorganges, aber nicht durch irreparable Veränderung des Substrates. Wenn die Säurekonz. eine bestimmte Grenze überschreitet, kann der gebildete Farbstoff zerstört werden. Auf die B. von Indophenol übt Säure einen ähnlichen Einfluß, das gebildete ist aber widerstandsfähiger. *Basen* wirken in geringer Konz. (Optimum bei 1 Mol. u. anscheinend auch bei 2 Moll. auf 1 Mol. Diamin) begünstigend, bei höherer hemmend u. teilweise zerstörend, ebenso auf B. von Indophenol. *Salze*. Undissoziierte Salze wirken farbstoff-fällend, dadurch beschleunigend; bei dissoziierten scheint ein ähnlicher Einfluß von den Anionen auszugehen nach Maßgabe ihrer Wertigkeit u. Wanderungsgeschwindigkeit, während die Kationen nach den gleichen Maßstäben, aber weniger ausgeprägt, lösungsbegünstigend wirken, zugleich den Farbton etwas nach Rot verschieben. — Temperatur. Am günstigsten zeigten sich 20°. Erhöhung der Temp. bewirkte Beschleunigung des Oxydationsvorganges, entsprechend aber auch störende Nebenrkk. Tiefergreifend scheint der Einfluß bei B. von Indophenol (Farbwechsel). Es wurde ferner der Einfluß verschiedener *organ. Lösungsm.* u. von *Kolloiden* untersucht. — Es wurde dann die Fähigkeit verschiedener anderer Aldehyde zur Auslösung der Peroxydasewrkg. geprüft. Ohne H_2O_2 war nur *Acetaldehyd* in konz. Lsg. hierzu fähig. Mit H_2O_2 wirken ebenso empfindlich wie CH_2O *Propylaldehyd* u. nicht viel schwächer *Butylaldehyd* (beide geben viel lebhaftere u. haltbarere Farbkrk.), schwächer *Acetaldehyd*, *Oktyl-*, *Nonyl-* u. *Decylaldehyd*, nicht *i-Butylaldehyd*, *Valeraldehyd* u. *Caprylaldehyd*, die der Autoxydation des Substrats, proportional der zugesetzten Menge, entgegenwirken. Auch *Benzaldehyd* zeigt wenig Fähigkeit zur Entw. von Peroxydaseeigenschaften u. wirkt in höherer Konz. hemmend auf den Oxydationsvorgang. — Schließlich wird die Isolierung der Oxydationsprodd. behandelt. (Fermentforschung 8. 359—422. 1925. Bern, Univ.) Sp.

S. G. Hedin, *Über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Verlauf der Enzymwirkung*. Vf. lehnt die übliche, von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. 49. 343; C. 1913. I. 1614) eingeführte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Verlauf der Enzymwrkg. ab. MICHAELIS geht von der Annahme aus, daß das Enzym mit dem Substrat eine labile, wieder in freies Enzym u. Spaltprodd. zerfallende Verb. eingeht. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt: [Freies Enzym]·[Freies Substrat] = K ·[Enzym-Substrat-Verb.], oder wenn E u. S die molekularen Konz. an Enzym bzw. Substrat u. φ die molekulare Konz. an Enzym-Substrat-Verb. ist, so ist (bei gleichen Mengen der Komponenten in der Enzym-Substrat-Verb.): $(E - \varphi) \cdot (S - \varphi) = K \cdot \varphi$ (1). Nach MICHAELIS vereinfacht sich die Gleichung dadurch, daß für $(S - \varphi)$ S gesetzt werden darf, da ja nur ein verschwindend kleiner Teil des Substrates vom Enzym gebunden

wird. Vf. hält diese Umformung der Gleichung nicht für berechtigt; zum mindesten ist die Zulässigkeit der Annahme nicht bewiesen. Man kann wohl bei großen nicht aber bei kleinen Substratmengen diese als konstant betrachten; im letzten Falle kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Substratmenge proportional sein, womit also eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ausgeschlossen ist. Aus der Gleichung von MICHAELIS folgt, daß das Verhältnis zwischen $\log S$ u. der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit (welche voraussetzungsgemäß der Konz. φ der Enzym-Substratverb. proportional ist) formal der Gleichung für eine Dissoziationsrestkurve einer Säure entspricht; nach Ansicht des Vfs. ist man nicht berechtigt, aus dieser Funktion in graph. Weise K zu ermitteln, da selbst bei größeren Substratmengen nicht erwiesen ist, daß man in allen Punkten der Kurve ($S - \varphi$) gleich S setzen darf. Ferner wird bemerkt, daß die bei höherer Konz. (bei Saccharase z. B. in 0,3-n. Saccharoselsg.) die erhaltenen Werte nicht in eine Dissoziationsrestkurve passen. Die hierfür von MICHAELIS angeführte Erklärung, daß dieser Abfall infolge einer „Änderung der Natur des Lösungsm.“ eintritt, läßt die Frage aufwerfen, ob diese Änderung, welche doch sicherlich nicht plötzlich jenseits des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit einsetzt, nicht auch auf die Lage des Maximums von Einfluß ist. Wenn dies der Fall ist, so erscheint ein Faktor, der die für die Best. von K ausschlaggebende Lage des höchsten Punktes der Kurve beeinflußt, nicht in der Gleichung. — Vf. lehnt aber auch die Anwendung der Gleichung von MICHAELIS in der nicht vereinfachten Form ab. Für viele Enzyme gilt das Enzymzeitgesetz, d. h. bei gleichbleibender Substratkonz. wird von verschiedenen Enzymmengen (E, E_1) der gleiche Umsatz in Zeiträumen (t, t_1) erreicht, welche den Enzymmengen umgekehrt proportional sind: $E : E_1 = t_1 : t$. Aus früheren Unterss. des Vfs. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 468 [1908]) ergab sich, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten (k, k_1) ebenfalls umgekehrt proportional den Zeiträumen waren: $k : k_1 = t_1 : t$. Daraus folgt also $E : E_1 = k : k_1$, was bedeutet, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten den zugesetzten Enzymmengen proportional sind; bei einer Änderung der Geschwindigkeitskoeffizienten im Laufe der Enzymwrkg. müssen sie doch bei gleichem Umsatz den Enzymmengen proportional bleiben. Da nach Annahme von MICHAELIS nur die mit dem Substrat verbundenen Enzymmengen wirksam sind, u. die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit ein Maß für diese Enzymmengen ist, ist die obige Überlegung auch bezüglich der mit dem Substrat verbundenen Enzymmengen gültig. Es folgt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten den mit dem Substrat verbundenen Enzymmengen proportional sind, woraus sich weiter ergibt, daß bei gleichem Umsatz die mit dem Substrat verbundenen Enzymmengen den zugesetzten Enzymmengen proportional sein müssen. Ist die Gleichung (1) richtig, so wird sie bei Anwendung von einer n -fachen Enzymmenge also zu $(n \cdot E - n \cdot \varphi) (S - n \cdot \varphi) = K \cdot n \cdot \varphi$ (2). Durch Division von (2) mit (1) ergibt sich $n = 1$. In den Fällen, wo das Enzym-Zeit-Gesetz Gültigkeit hat, „kann also das Verhalten zwischen der freien u. der am Substrat gebundenen Enzymmenge höchstens für einen einzigen Enzymwert durch das Massenwirkungsgesetz ausgedrückt werden.“ „ K ist also in solchen Fällen keine konstante Größe für verschiedene Enzymwerte.“ In gleicher Weise wird gezeigt, daß auch in den Fällen, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Substratmenge proportional ist, das Massenwirkungsgesetz höchstens für eine einzige Substratmenge anwendbar ist. (Ztschr. f. physiol. Chem. 146. 122—29. 1925. Upsala, Univ.)

HESSE.

Hans Schmalfuß und Hans Werner, Studien über die Bildung von Pigmenten.

III. Fermentativer Mikronachweis von 1- β -3,4-Dioxyphenyl- α -aminopropionsäure neben Tyrosin. Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und chromogenen Eigenschaften der Stoffe. (II. vgl. Fermentforschung 8. 116; C. 1924. II. 2343.) Die Hauptmenge des auf fermentativem Wege aus der Dioxyphenylamino-

propionsäure gebildeten Pigments entsteht in verhältnismäßig kurzer Zeit, um so langsamer u. weniger, je geringer die Konz. von Ferment u. Chromogen sind. $\frac{1}{14400}$ -molare Lsg. färbt die Spitze des Prüfstreifens (mit Hämolymphe von *Arctia caja* L.) noch deutlich, $\frac{1}{1200}$ -molare von Tyrosin nicht mehr. (Fermentforschung 8. 423—27. 1925. Hamburg, Univ.) SPIEGEL.

Richard Willstätter, Charles D. Lowry jr. und Karl Schneider, *Invertin-anreicherung in der Hefe. IX. Abhdlg. zur Kenntnis des Invertins.* (VII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 142. 257; C. 1925. I. 1747.) Die Anreicherung des Saccharasegehaltes der Hefe durch Führung der Hefe bei 27° u. Ggw. von N- u. P-Verbb. wurde von EULER bzw. MEISENHEIMER (Biochem. Ztschr. 67. 364; C. 1915. I. 693) so weit getrieben, daß der Invertingehalt von Zeitwert etwa 330 auf 120 bis 42 gesteigert wurde. Die Vff. erreichten Steigerungen des Invertingehaltes bis zu Zeitwert 15—22. Wesentlich ist dabei die Beachtung zweier Umstände. Hefe, welche schon mehr als 7 Gärungen im Brauereibetrieb durchgemacht hat, ist für die Anreicherungsverss. ungeeignet. Entscheidend für die günstigste B. von Invertin in der Hefe ist die Gärführung. Man muß nämlich, um starke Enzymvermehrung zu erhalten, die Gärung im Gegensatz zu den früher angewandten hohen Zuckerkonz. (2—15%ig. Lsgg.) bei minimaler Zuckerkonz. führen. Dies wird am besten folgendermaßen erreicht. Zu 200 g Hefe in 4 l Nährlg. [enthaltend je 8 g primäres Kaliumphosphat u. primäres Ammoniumphosphat, sowie je 2 g KNO₃ u. Mg(NO₃)₂] läßt man unter starkem Rühren bei 27° 20%ig. Rohrzuckerlg. so zutropfen, daß 100 cem Lsg. (d. h. 10% Zucker vom Gewicht der abgepreßten Hefe) in einer Stde. zufließen. Dies wird 5—8 Stdn. fortgesetzt u. dann der Rest des Zuckers über Nacht noch langsamer durch eine enge Capillare zugegeben. Eine weitere, wenn auch verhältnismäßig geringe Erhöhung der Invertinausbeute erhält man, wenn man nach je 2—3 Stdn. die Hefe in neue Nährlg. bringt. Der Gehalt der Fl. an A. wirkt nämlich nachteilig, was durch Zugabe von A. zu gewechselter Nährlg. ermittelt wurde. Ohne Einfluß auf die B. von Invertin ist Änderung der Wasserstoffionenkonz. im Gebiet von p_H = 4,5—7,0. Der Einfluß der Temp. ist nicht erheblich; bei 20° ist die Geschwindigkeit der Invertinvermehrung etwas geringer als bei 27°; bei 32° findet man einen fast so günstigen Verlauf wie bei 27°. — Diese Verss. erklären auch die früher (WILLSTÄTTER u. RACKE, LIEBIGS Ann. 425. 1; C. 1922. I. 200) beobachtete Invertinbildung während der Autolyse. Es war nämlich besonders bei Autolyse in Ggw. von Ammonphosphat die Ausbeute an Invertin häufig gleich 130—205% vom Invertingehalt der Hefe. Bei der sog. Selbstgärung in der Zelle während der langsamen Abtötung der Zelle bei der Invertinfreilegung sind eben auch die Bedingungen der Gärung mit minimaler Zuckerkonz. gegeben. — Die Unters. der übrigen Enzyme der Hefe zeigt, daß die Vermehrung bei dem beschriebenen Verf. auf die Saccharase beschränkt bleibt. Gärvermögen, Maltase (α -Glucosidase) u. proteolyt. Fermente sind so gut wie unverändert; β -Glucosidase ist auch am Ende des Verss. nicht nachweisbar. — Da die Enzymvermehrung in so hohem Maße auswählend ist, handelt es sich um eine einfache Erhöhung der Vitalität. Die Hefe scheint durch Darbietung des gärbaren Zuckers in einem Zustand der Gärbereitschaft gesetzt zu sein. Es scheint, daß dieser Erregungszustand der Neubildung von Enzym zugute kommt. Besonders auffallend erscheint die Spezifität der Vermehrung der Saccharase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 158—80. 1925. München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) H.F.

A. Fodor und R. Schönfeld, *Die Adsorption von Hefephosphorprotein durch verschiedene Adsorbentien und die Elution der Adsorbate.* Phosphorprotein u. andere Eiweißkörper aus Hefemazeraten werden an Al(OH)₃, Fe(OH)₃ u. Kaolin adsorbiert. Eiweißabbauprod. werden nicht adsorbiert. Aus Tonerde u. Eisenhydroxyd kann das Phosphorprotein nur unter Abspaltung von H₂PO₄ durch NH₃ eluiert werden.

Aus dem Kaolinadsorbat, zu dem große Mengen Kaolin erforderlich sind, erhält man Elutionen mit verhältnismäßig viel P. (Kolloid-Ztschr. 37. 37—40. 1925. Jerusalem, Hebr. Univ.)

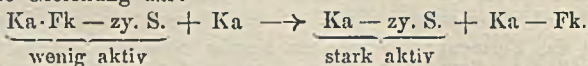
HESSE.

A. Fodor, A. Bernfeld und R. Schönfeld, *Über die Natur des peptidspaltenden Fermentes aus Hefemaceraten*. Frühere Unterss. (FODOR, Fermentproblem) hatten zu der Anschauung geführt, daß das aus Hefemacerationssäften u. aus Rinderpankreasauszügen erhaltene Phosphorprotein ein kolloider Träger der Fermentwrkg. ist u. den wesentlichsten Teil eines Fermentsystems darstellt. Mit diesem „Fermentkolloid“ soll eine „zymohaptische“ Gruppe verbunden sein. — Die jetzigen Unterss., die auf Anwendung der Adsorptionsmethoden von WILLSTÄTTER beruhen, haben ergeben, daß man den „fermentativen Träger“ von der Hauptmenge des Hefephosphorproteins abtrennen kann. Diese Trennung kann erfolgen durch „Elution“ der zymohaptischen Gruppe aus dem Komplex mit dem Fermentkolloid mittels Glykokoll, Seidenpepton oder anderen Polypeptiden, ferner durch Adsorption an Kaolin u. Elution aus diesem Adsorbat. Die mit den Substraten aus dem Komplex erhaltenen Elutionen sind wenig wirksam. In den durch Adsorption an Kaolin u. Elution mit Glykokoll erhaltenen Lsgg. ist das Ferment in kolloider Form. Aus der Elution ist das Ferment nochmals an Kaolin oder an $Al(OH)_3$ adsorbierbar: aus diesen Adsorbaten gelingt die Elution mit Glykokoll nicht. Das Ferment ist in diesem Adsorbat sehr wenig beständig. Trotzdem man also Fermentlsgg. mit ganz geringem Proteingehalt herstellen kann, bleiben Vf. bei der Anschauung, „daß die Fermentaktivität ausschließlich in Gestalt der Eiweißverbindung des Fermentes geschützt ist.“ Die Aktivität wird mit dem Zustand des Phosphorproteins, für das die Bezeichnung Fermentkolloid beibehalten wird, geändert. — Als „Enzym“ sehen Vf. nur das ursprünglich in den Zellen vorhandene Enzysystem an, zu dem das Phosphorprotein als Träger der zymohaptischen Gruppe gehört. — Vf. glauben, daß in den Elutionen das Ferment in einer Form vorkommt, die als „freie zymohaptische Substanz“ bezeichnet wird. Das gleiche gilt für die „zweiten“ stark wirksamen Adsorbate, aus denen eine Elution mit Glykokoll nicht gelingt. Die Wirksamkeit der Adsorbate zeigt, daß eine Elution der zymohaptischen Gruppe durch die spaltbaren Substrate stattfindet. Das erste Adsorbat besteht, wenn nur verhältnismäßig geringe Mengen Kaolin angewendet werden, in der Form Kaolin-Fermentkolloid-zymohaptische Substanz (Ka-Fk-zy. S.); in dieser Form kann die zymohaptische Substanz, deren Bindung an das Fermentkolloid stark gelockert ist, leicht eluiert werden. Wird dagegen ein Überschuß von Kaolin angewandt, so daß nicht die gesamte Oberfläche des Kaolins vom Fermentkolloid besetzt ist, so entsteht die Form Ka-zy. S., aus der das Ferment nicht eluierbar ist. In dieser zweiten Form hat man stark aktive Adsorbate, während im ersten Falle die gut eluierbaren Adsorbate geringe Aktivität zeigen. Aus diesen Verss. folgern die Vf. für den Elutionsvorgang folgendes. Die Elution beruht im Gegensatz zur Auffassung von WILLSTÄTTER, der die Elution als ein Herauslösen des Fermentes ansieht, auf dem Verdrängen der zymohaptischen Substanz durch das Elutionsmittel. Dieses Verdrängen gelingt leicht bei der lockeren Verbindung, in der Fermentkolloid u. zymohaptische Substanz in dem System Ka-Fk-zy. S. sich befinden. Dagegen ist das System Ka-zy. S. deswegen nicht eluierbar, weil Glykokoll nicht durch Kaolin adsorbiert wird. Hieraus ergibt sich die Folgerung, daß aus der Verb. zwischen Protein u. zymohaptischer Substanz diese erst bei Ggw. eluierender Substrate frei wird. „Die Substrate erzeugen auf diese Weise sozusagen ihre Fermente selbst.“ (Kolloid-Ztschr. 37. 32—37. 159—68. 1925. Jerusalem, Hebr. Univ.)

HESSE.

A. Fodor und Chasuva Epstein, *Zur Kinetik der Peptidspaltung durch Fermente der Hefe*. Es wird die Kinetik der Peptidspaltung durch Hefemacerations-

säfte mit der Kinetik dieser Spaltung durch die von FODOR, BERNFELD u. SCHÖNFELD (vorst. Ref.) erhaltenen Adsorbate u. Elutionen verglichen. Setzt man zu Macerationssaft Kaolin u. untersucht die Peptidspaltung, ohne das Kaolin aus der Lsg. zu entfernen, so findet man eine Erhöhung der Wrkg. Dies beruht auf einer Lockerung der Bindung zwischen Fermentkolloid (Fk) u. zymohaptischer Substanz (zy. S.) durch das Kaolin. Hierbei findet aber nicht etwa ein Übergang der zy. S. in die Lsg. statt; denn wenn man das Kaolin abfiltriert, so zeigt das Filtrat nur eine geringe Wirksamkeit. Die Lockerung der Bindung hat also nur die Eluierbarkeit der zy. S. durch das Substrat erleichtert. Steigert man die Kaolinmenge weiter, so daß mehr Kaolin vorhanden ist, als zur Bindung des Fermentkolloids erforderlich ist, so findet eine Bindung von zy. S. an Kaolin u. damit eine Verringerung der Wrkg. statt. — Man kann durch Schütteln der Macerationssäfte mit Kaolin (Ka) in Ggw. von etwas Aceton ein „aktives Kaolin“ herstellen. Setzt man zu diesem geringe Mengen von „nicht aktivem Kaolin“, so findet man eine Erhöhung der Wrkg. entsprechend den obigen Verss.; diesen Vorgang stellen Vff. durch folgende Gleichung dar:



Aus den Verss. geht hervor, daß man die Wrkg. der Kaolinadsorbate auf eine Elution der wirksamen Gruppe durch das Substrat zurückführen kann. — Die Spaltungskurven stellen gerade Linien dar. Dieser lineare Verlauf der Spaltung wird ebenfalls dadurch begründet, daß eine Elution durch das Substrat erfolgt u. daß die im Vergleich zur Konz. des Substrates kleinen Fermentmengen, die eluiert werden, wegen der Größe der Substratkonz. der Zeit proportional sind. Diese Erklärung weicht grundsätzlich nicht von der früher gegebenen, eine Adsorption des Substrates durch das Fermentkolloid annehmenden Erklärung ab. Vff. sind der

Ansicht, daß die nachgewiesene Gültigkeit der Gleichung: $dx/dt = k(a-x)^n$, wobei $1/n$ je nach der $[H]$ zwischen 0,5 u. 1,0 schwankt, immer besteht, ob nun das Substrat an der Oberfläche des Fermentkolloids gespalten wird, oder ob die Spaltung erst nach Elution erfolgt. — Liegt, wie in den Elutionen, die zy. S. „frei“ vor, findet also keine Elution durch das Substrat während der Spaltung statt, so erhält man parabelförmige Spaltungskurven. — Bei der Kinetik der polypeptidspaltenden Fermente finden zwei Vorgänge statt: 1. Die Dissoziation der Substrate bewirkt das Ansteigen der gleichen Zeiten entsprechenden Umsätze bei zunehmender Alkalität. 2. Die Form der Umsatzkurven bei konstanter $[H]$ wird durch die Elutionswrkg. des Substrates auf den jeweiligen Träger der zy. S. bedingt. Dabei hat man zu unterscheiden: a) langsame Elution infolge topochem. Hindernisse (nämlich bei der Elution des aktiven Phosphorproteins); b) es erfolgt Elution in gleichmäßigem Tempo, entweder weil das Fermentkolloid (in Hefemaceraten bei pH 6—7) nicht denaturiert ist oder weil die Bindung Fk—zy. S. durch fremde Adsorbentien (Kaolin) stark gelockert ist; c) hat Fk durch dispergierende Zusätze eine stark vergrößerte Oberfläche erhalten, so erfolgt die Elution anfänglich schnell, später langsam, die Zeit-Umsatzkurven sind parabolisch gekrümmt; d) liegt die zy. S. frei vor (Elutionen!), so sind aus noch unbekanntem Gründen die Kurven ebenfalls parabolisch. (Kolloid-Ztschr. 37. 168—78. 1925. Jerusalem, Hebräische Univ.)

HESSE.

Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz, *Über die Maltase des Gerstenmalzes*. Während Vff. bei früheren Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1262; C. 1925. II. 1363) in Gerstenmalzen die Abwesenheit von Maltase feststellten, konnten sie jetzt in einem Trockenmalz der BYK-GULDENBERG A.-G. eine stark wirkende Maltase nachweisen, die von den bisher bekannten Maltasen verschieden ist. Das Enzym

wirkt nämlich auch bei säurerer Rk., u. zwar zwischen p_{H} 3 u. p_{H} 7,5, am besten bei p_{H} 4,5—5. (Biochem. Ztschr. 161 456—58. 1925. Berlin, Univ.) HESSE.

J. Größ, *Die Hydrogenasewirkung in Gegenwart von Peroxyden*. (Vgl. Wechschr. f. Brauerei. 42. 175; C. 1925. II. 1632.) Vf. denkt sich die Wrkg. der Saccharase so, daß das in Lsg. gehende Ferment ein H⁺-Ion enthält, welches zunächst an den Rohrzucker addiert wird; das entstandene (Ferment minus H) addiert aus dem W. ein H⁺, während die dabei frei werdende OH'-Gruppe an den Rohrzucker gebunden wird (Rohrzucker + H₂O = Invertzucker). Die Hydrogenase vermittelt sogar die Addition von 6 H⁺-Ionen durch das Substrat; hierzu kommen dann 6 OH⁻; das ist das in der ersten Phase addierte W., worauf dann CO₂ u. H₂ gebildet werden; diesen Wasserstoff nennt Vf. „internascierenden Wasserstoff“. Bei den Verss. der früheren Arbeiten ist es dieser H₂, welcher mit dem S reagiert. Ebenso müßten O₂-abgebende Körper eine Addition dieses H₂ bewirken. Es konnte tatsächlich bei Zugabe von MnO₂ zu einem Gäransatz eine Verminderung der Ausbeute an A. um 8,5% erzielt werden. Das bedeutet, daß ein Teil des internascierenden H₂ durch das MnO₂ oxydiert ist. (Wechschr. f. Brauerei. 42. 223—24. 1925.) HESSE.

Ernst Eberhard, *Milch-Enzyme und Milch-Fermente*. Zusammenfassende Darstellung. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 54. 129—34. 145—46. 1925.) HESSE.

H. Pfeiffer und F. Ständenath, *Über den Peptidasenhaushalt des Menschen und unserer Versuchstiere*. I. Kurzes Ref. nach Klin. Wechschr. 4. 1122; C. 1925. II. 726. Aus der ausführlichen Darst. der Befunde sei noch folgendes hervorgehoben: Das Serum verschiedener Säugerarten baut Glycyltryptophan verschieden stark ab, bei verschiedenen Einzelwesen derselben Art mit geringen Unterschieden u. bei völliger Gesundheit auch nach wiederholten Blutentnahmen auf gleicher Höhe. — Die Harne unserer gewöhnlichen Versuchstiere sind frei von dieser Peptidase, Harne anderer Tierarten enthalten sie in so geringer Menge, daß sie sich unmittelbar nachweisen entzieht. Dagegen findet man bei Harnen gesunder Menschen ziemlich häufig einen schon im 2¹/₂-std. Vers. eben nachweisbaren bis kräftigen Abbau von Glycyltryptophan, während bei anderen der geringe Enzymgehalt erst durch besondere Versuchsbedingungen — Verdauungszeit bis 12 Std., Dialyse — oder überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. — Als häufige Quelle dieses Ferments kommt der Enddarm in Betracht, dessen Inhalt bei Mensch, Maus u. Ratte reichliche, beim Kaninchen spärliche Mengen desselben führt, beim Meerschweinchen keine. Der Enddarm jener Tiere ist also dicht, der des Menschen in wechselndem Grade durchgängig für das Ferment. Gipfelpunkte der Ausscheidungskurve scheinen im Beginn des 1. Lebensjahres, ferner bei Männern zwischen dem 15. oder 20. u. 30. Lebensjahre zu liegen. — Bei Menschen, die abbauende Harne ausscheiden, finden sich gelegentlich (keineswegs immer) Tageschwankungen des Abbauvermögens, das dann im Morgenharn am größten sein kann; der Füllungszustand des Enddarmes scheint hierfür von Belang. Ansteigen des Abbauvermögens bei negativem Morgenharn im Laufe des Tages wurde nicht beobachtet. — Erst als 2. Quelle des Gehaltes von Harn an diesem Ferment kommt beim Menschen der Zerfall lebenden Körpergewebes in Betracht, der für unsere gewöhnlichen Versuchstiere wohl als einzige gelten kann. Für den Nachweis von Eiweißzerfallsvergiftung auf dem eingeschlagenen Wege liegen daher die Bedingungen schwieriger als bei den Versuchstieren beim Menschen, wo nur die gleichzeitige Auswertung von Harn u. Serum zur Entscheidung führen kann. (Fermentforschung 8. 327—58. 1925. Graz, Univ.) SPIEGEL.

E₂. Pflanzenchemie.

C. A. Browne, *Neue Beiträge zur Chemie der Baumwollpflanze und ihrer Erzeugnisse*. Vortrag über die neueren diesbezüglichen Arbeiten, die vorwiegend im

unten genannten Laboratorium vorgenommen wurden. Insbesondere sind erwähnt: Zus. u. photochem. Wrkgg. des Cottonöles, Toxikologie des Gossypols, die Proteine der Baumwollsaat, die äther. Öle hieraus u. ihre biolog. Bedeutung. (Journ. of Oil & Fat industries 2. 87—96. 1925. Washington, Bureau of Chemistry.) HELLER.

W. D. Cohen, *Beitrag zur Kenntnis der höheren Fettsäuren des Erdnußöls*. Die Ergebnisse von EHRENSTEIN u. STUEWER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 199; C. 1923. III. 366) sind irrig. Die Dest. der Ester unter dem üblichen Vakuum führt bei den höheren Fettsäuren nicht zu genügender Trennung. Unter Anwendung der Dest. im Hochvakuum ($< 0,001$ mm Hg) kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die höheren gesätt. Fettsäuren des Erdnußöls umfassen: 1. Eine Säure mit 20 C-Atomen, F. $74,5^\circ$, des Äthylesters $42,5^\circ$. — 2. Eine Säure mit 24 C-Atomen, F. $80,5^\circ$, des Äthylesters $53,5^\circ$. — 1. u. 2. betragen zusammen 3—4% der Gesamtfettsäuren, eine Säure mit 22 C ist nicht vorhanden. 1. ist die n. Säure, ident. mit der in der Literatur beschriebenen *Arachinsäure*, 2. dürfte nach ihren allgemeinen Eigenschaften derselben homologen Reihe angehören. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 462—67. 1925. Delft, Techn. Hochsch.) Sv.

J. Böeseken und **H. J. Ravenswaay**, *Aufbau der α -Elaeostearinsäure aus dem Chinesischen Holzöl und ihrer Isomeren, der β -Elaeostearinsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 241; C. 1925. II. 106.) Die Konst. $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$ der Elaeostearinsäure steht auch mit der B. von Azelainsäure u. Valeriansäure (vgl. VERCRUYSE, Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 151; C. 1923. III. 1452) in Einklang. — α -Elaeostearinsäure, F. 47° , $D_{20} 0,8980$, $n_D^{20} = 1,5080$. — Äthylester der vorigen, $D_{15} 0,8968$ ($0,9074$), $n_D^{15} = 1,5038$. — β -Elaeostearinsäure, F. 67° , $D_{20} 0,8839$, $n_D^{20} = 1,4970$. — Glycerinester der vorigen, F. 58° , $D_{20} 0,8991$, $n_D^{20} = 1,5051$. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 204—7. 1925. Delft.) SPIEGEL.

As. Zlataroff, *Phytobiochemische Studien*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 123. 200; C. 1916. II. 332.) Das aus Kichererbsen (*Cicer arictinum* L.) erhaltene Öl gibt beim Eingießen in Aceton einen Nd., der in Ä. gelöst wurde u. dann zum Teil in k. absol. A. l. ist; der so nicht l. Anteil ist zum Teil in h. absol. A. l. Es wird gezeigt, daß auch im Aceton etwa 20% Phosphatide aus dem Öl l. sind. Es gibt also auch in Aceton l. Phosphatide. — Aus dem in k. absol. A. l. Anteil wurden drei Fraktionen erhalten: Fraktion A durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Aceton; Fraktion B scheidet sich beim Stehenlassen der von A befreiten, im Vakuum eingengten alkoh. Lsg. krystallinisch aus; Fraktion C wird als Rückstand beim völligen Verdampfen des A. erhalten. Die Unters. der Fraktionen ergab folgendes: A stellt ein *Lecithinpentosan* dar; B ist eine *Lecithinglucose*; C ist ein *Lecithin* von der Formel $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{NPO}_9$. Die Phosphatide enthalten in ihrem Molekül ungesätt. Fettsäuren, da sie JZZ. 32—40 zeigen u. an der Luft oxydiert werden, wobei die Werte für die JZZ. auf 14—21 zurückgehen. — Mittels Hydrolyse konnte aus den Phosphatiden *Betain* isoliert werden. (Biochem. Ztschr. 161. 379—89. 1925. Sofia, Univ.) HESSE.

Ragnar Vesterberg, *Neuere Untersuchungen über Sesquiterpene*. Nach eingehender Besprechung der Arbeiten von RUZICKA beschreibt Vf. folgende eigene Verss.: Ein subfossiles Harz aus Borneo, charakterisiert durch geringen Gehalt an sauren u. Esterbestandteilen, wird nach K. A. VESTERBERG in Ggw. von auf Bimsstein verteilttem aktiven Ni auf gegen 400° erhitzt. B. von über 100 l Gas, hauptsächlich CH_4 u. H_2 , aus $\frac{1}{2}$ kg Harz, u. von 60 g Öldestillat auf je 100 g Harz. Öl mehrmals mit Lauge u. W. geschüttelt, mehrmals im Hochvakuum, zuletzt über Na, destilliert. Hauptfraktion ist ein Sesquiterpen mit folgenden Konstanten: $K_p, 90$ bis 92° , $D_{10} 0,9153$, $n_D^{10} = 1,5120$, $M_D = 66,75$, $\alpha_D^{22} = 1,52^\circ$. Mol.-Gew.-Best.

stimmt auf Formel $C_{15}H_{24}$. Durch Dest. mit S wird aus diesem Terpen ein Naphthalinderiv. erhalten: Öl, über Pikrat (F. 115°) gereinigt, $n_D^{15} = 1,5858$, $D_4^{15} = 0,9798$; nach Analyse u. Mol.-Gew. ident. mit Ruzickas *Kadalin*. Auch nach Leiten der Dämpfe des Terpens über Ni bei ca. 300° war in dem Prod. Kadalin nachweisbar. — Das genannte Harz soll von einer Dipterocarpaceenart stammen; Vf. untersucht, ob nicht auch Dammarharz, das als von lebenden Vertretern der Dipterocarpaceenfamilie stammend gilt, sich ebenso verhält. Bei gleicher Behandlung wie oben wurde daraus ein Sesquiterpen mit folgenden Eigenschaften erhalten: $D_4^{15} = 0,9120$, $n_D^{21} = 1,5100$, $Kp_2 = 97-98^\circ$; daraus mit S ein Naphthalin-KW-stoff von anderen Konstanten als Kadalin. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 219-26. 1925. Stockholm, Hochsch.)

ARNDT.

R. Eder und F. Hauser, *Neue Untersuchungen über das Chrysarobin*. II. *Untersuchungen über die Chrysarobinbestandteile*. (Vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 263. 321-47; C. 1925. II. 926.) Vorliegende Arbeit sucht die Natur der nicht autoxydablen Bestandteile des Chrysarobins, des *Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers* u. des *gelben Körpers*, des *Ararobins* aufzuklären. Beide sind den Mol.-Gew.-Bestst. nach dimolekular. Gegen die Annahme, daß der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther ein Dianthranol ist, spricht sein Verb. bei Acetylierung, Methylierung, Oxydation, gegen Lauge. Wahrscheinlich ist er ein Keton-deriv., ein Deriv. des Dianthrons. — Die Ergebnisse über Ararobinol decken sich nicht vollständig mit denen von Tutin u. Clewer (Journ. Chem. Soc. London 101. 290; C. 1912. I. 1465), doch soweit, daß Identität ihres Prod. mit dem von Vf. isolierten angenommen werden darf. Es ist wohl ein Zweikernchinon wie der Dehydrokörper.

Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, $C_{32}H_{20}O_8$ (?). F. nicht scharf, wechselt zwischen 256 u. 270° nach vorhergehender Zers. Mol.-Gew. in Campher 520, 512. Nicht l. in 1-2%ig. k. Lauge, in 5%ig. mit gelber Farbe, die beim Stehen dunkelbraunrot wird. In konz. H_2SO_4 l. mit gelber bis oranger Farbe, die beim Stehen oder Erwärmen in ein intensives Grün übergeht. Wl. in A., Bzl., Eg., Essigsäureanhydrid, Aceton, Chlf.; bei längerem Kochen Abscheidung dunkelgefärbter Substanzen. L. in Anilin, Nitroblz., Pyridin mit gelber Farbe, die über Grün, Braun in Kirschrot übergeht. Das rote Prod. kann aus Pyridin-Lsg. durch verd. Säuren abgeschieden werden. Getrocknet löst es sich nicht mehr in Pyridin, Laugen u. den gebräuchlichen Lösungsmm. Das grüne Zwischenprod. wurde durch Erwärmen der gelben Lsg. in Pyridin u. Eingießen in 5%ig. H_2SO_4 bei -5°, sofortiges Abnutschen, Waschen, Trocknen erhalten. Wl. in Lösungsmm., verharzt. Nimmt in 1%ig. Lauge O_2 der Luft auf. Oxydiert sich zu *Emodinmonomethyläther*. Dieser entsteht auch bei der Oxydation des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers mit Chromsäure, bei der Red. mit Eg. u. Zn *Emodinanthranolmonomethyläther*, F. 186 bis 187°. — *Acetylverb.*, $C_{15}H_{12}O_{11}$ oder $C_{14}H_{10}O_{13}$. Aus 50%ig. Essigsäure oder A. F. 233-234°, Blättchen. Bei der Red. der Acetylverb. entsteht wahrscheinlich Diacetylemodinanthranolmonomethyläther. — *Ararobinol*, $C_{30}H_{22}O_6$ (?). Aus Eg. F. 224-225°. (Dunkelfärben bei ca. 218° unter B. einer grünen Schmelze. Mol.-Gew. 419. In konz. H_2SO_4 Farbe gelb, dann braun, zuletzt violettbraun. In Chlf. Farbrk. wie der Dehydrokörper. Besser l. als dieser in 1-2%ig. Lauge u. in den gebräuchlichen Lösungsmm. Gut l. in Eg., ziemlich gut in Pyridin, Anilin, Nitrobenzol. Lsgg. wenig beständig, zeigen Farbwechsel von Gelb über Braun nach Rotviolett. Lsg. in konz. Lauge gelb, dunkelt, scheidet dunkle Substanz aus, wird rotbraun. Die grüne Schmelze des Ararobins löst sich grün in Chlf., fluoresciert nach kurzer Zeit rot. Die Schmelze ist beim Schütteln mit Luft u. Alkali autoxydabel. Ararobinol wird zu *Chrysophansäure* oxydiert, zu *Chrysophansäureanthron* reduziert. — *Acetylverb.*, $C_{33}H_{20}O_{10}$ oder $C_{40}H_{32}O_{11}$. Aus 70-80%ig. Essigsäure (Blättchen)

wobei freilich die angebliche Hydratformel noch einer Aufklärung bedürfte. Die im folgenden beschriebenen Tatsachen haben jedoch diese Annahme nicht bestätigt; die gefundenen Pilzbasen waren opt.-inakt.

Analyt. Teil. Die Basen aus dem Fliegenpilz wurden durch Extraktion mit 96%ig. A. gewonnen; die Abscheidung erfolgte durch Fällung mit K-Ig-Jodid. Die Ndd. waren manchmal klebrig-schmierig, daß sie nicht weiter verarbeitet werden konnten, manchmal kristallin., aber so unrein, so daß die daraus erhaltenen Basenchloride nochmals mit dem Hg-Reagens gefällt werden mußten. Bessere Resultate ergab die Bleiessigmethode von SCHMIEDEBERG u. KOPPE (Das Muscarin, Leipzig [1869], S. 12). Die Trennung der Pilzbasen erfolgte durch Fällung mit HAuCl_4 , wobei sich jedoch herausstellte, daß die Basen des Fliegenpilzes im wesentlichen nur aus Cholin bestehen; eine Verb. von der Zus. des Muscarins konnte nicht gefunden werden. Es bliebe noch, um die Annahme einer giftigen Trimethylammoniumbase im Fliegenpilz aufrechtzuerhalten, der Ausweg übrig, ein Isomeres des Cholins als Träger der Giftwrkg. anzusehen, was aber wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft (*i*-Cholin = $[\text{CH}_3]_3\text{N}(\cdot\text{OH})\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$) nicht wahrscheinlich ist; außerdem könnte die *i*-Verb. in opt.-akt. Form auftreten; die Pilzbasen sind jedoch opt.-inakt. Die „typ. Muscarinwrkg.“ der Pharmakologen hängt demnach gar nicht mit Trimethylammoniumbasen zusammen; die Giftigkeit der meist in rohem Zustande verwandten Pilzsäfte beruht auf anderen Beimeugungen. (Monatshefte f. Chemie 45. 631—48. 1925.)

ZANDER.

Y. Asahina und S. Nakanishi, *Chemische Untersuchung des Samens von Phorbolus Nil Choisi*. III. (II. vgl. ASAHINA u. SHIMIDZU, Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. No. 479. 1; C. 1922. I. 976.) Es war noch nachzuweisen, daß in der *Ipurolsäure* das zweite OH sich wirklich in α -Stellung befindet, da die bei der Oxydation gebildete Butter-säure nicht direkt analysiert worden war. Vff. haben die Säure mit Acetanhydrid u. Na-Acetat erhitzt, die entstandene ungesätt. Oxyssäure mit Ozon in Chlf. behandelt u. das Oxydationsprod. verseift. Die erhaltene bei Zimmertemp. fl., in Eis kristallisierende Oxyssäure liefert mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Essigsäure eine Ketosäure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (F. 55—56°; Semicarbazon, F. 131°), ident. mit ω -*n*-Butyrylcaprylsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (vgl. ASANO, Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. No 504). Damit ist die Struktur der *Ipurolsäure* bewiesen. Die Säure vom F. 51° (II. Mitt.) ist eine α -Oxy-myristinsäure, die von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. zur α -Ketomyristinsäure (F. 66 bis 67°; Semicarbazon, F. 100°) oxydiert wird. Der *Ipurolsäuremethyl-ester* liefert mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. β,γ -Diketomyristinsäuremethyl-ester (F. 39°) u. dieser mit alk. KOH das Diketon $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (II. Mitt.) u. β,α -Diketomyristinsäure (F. 69°; Disemicarbazon, F. 108°), dagegen keine ω -*n*-Butyrylcaprylsäure. Säurespaltung tritt also nicht ein. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 520. 1—2.)

LINDENBAUM.

A. W. Schorger, *Die Samenhaare von Asclepias*. Die Analyse von im Oktober gesammelten Samenhaaren von *Asclepias syriaca* ergab in %: 22,18 Lignin, 34,55 Pentosane, 1,05 Methylpentosane, 3,60 Methoxyl, 60,40 Cellulose (darin 58,64 α -Cellulose), 4,28 in A. l., 1,35 in Ä. l., 0,97 Asche. In der H_2SO_4 -Hydrolysenlg. ließ sich Xylose nachweisen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 642. 1925. Madisong [Wisc.])

GRIMME.

Hubert Bradford Vickery, *Einige stickstoffhaltige Bestandteile des Saftes der Luzerne*. IV. Die Betainfraktion. (III. vgl. VICKERY u. LEAVENWORTH, Journ. Biol. Chem. 63. 579; C. 1925. II. 659.) Die, wie früher (Journ. Biol. Chem. 60. 647; C. 1924. II. 1929) angegeben, gewonnene Fraktion der quaternären Basen enthielt 8,48% des N des eiweißfreien Luzernesaftes, wovon fast 81% in Form von *Stachydrin*, *Cholin*, *Trimethylamin* u. *Betain* nachgewiesen wurden. Auf die frische Pflanze berechnen sich 0,144% *Stachydrin*, 0,0115% *Cholin*, 0,0013% *Trimethylamin* u. 0,00095% *Betain*. — Das Perjodidreagens von STANEK fällt, wie auch E. SCHULZE

u. TRIER (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 258; C. 1912. I. 1386) angeben, bei alkal. Rk. beträchtliche Mengen Stachydrin mit dem Cholin. (Journ. Biol. Chem. 65. 81—89. 1925.)

SPIEGEL.

Hubert Bradford Vickery und Carl G. Vinson, *Einige stickstoffhaltige Bestandteile des Saftes der Luzerne*. V. *Der basische Bleiacetatniederschlag*. (IV. vgl. vorst. Ref.). Der durch Überschuß von Bleiessig im konz. eiweißfreien Saft der Luzerne erzeugte Nd. wurde mit H₂S zerlegt, die Lsg. mit H₂SO₄ hydrolysiert. Es konnten dann daraus merkliche Mengen von Adenin, Arginin, Lysin, Stachydrin, Asparaginsäure u. Tyrosin isoliert werden, die vielleicht Bestandteile komplexerer, durch den Bleiessig gefällter Stoffe bildeten. Bei Anwendung dieses Reagens zur Klärung von Pflanzensäften sollte man daher Vorsicht walten lassen. (Journ. Biol. Chem. 65. 91—95. 1925. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

Bror Holmberg und Sten Runius, *Alkoholyse von Holz*. Vff. nehmen, wie die meisten Ligninforscher an, daß im Holz Lignin u. Cellulose chem. miteinander verbunden sind. Dann kann ihre Vereinigung entweder esterartig sein, mit Lignin als Säure-, Cellulose als Alkoholkomponente, oder acetalartig, mit Lignin als Carbonyl-, Cellulose als Alkoholkomponente oder umgekehrt. Bei esterartiger Vereinigung müßte sowohl durch Einw. von Alkoholat als auch von A. + Säure auf Holz Umesterung erfolgen unter B. von Äthoxylignin, das durch Alkali zu Lignin verseifbar sein müßte. Bei acetalartiger Vereinigung sollte, wegen der Beständigkeit von Acetaten gegen Alkali, Alkoholat auf Holz nicht wirken, dagegen A. + Säure Umacetalisierung bewirken unter B. von alkalibeständigen Äthoxyligninen, wenn Lignin Carbonylkomponente, oder von Lignin, wenn dieses Alkoholkomponente ist.

Untersucht wird Nadelholzmehl, geliefert von der Nitroglycerin-A.-G., bei 20 mm über P₂O₅ getrocknet, mit 50,20% C, 6,23% H, 5,29% OCH₃, 12,75% Pentosanen, 53,0% Cellulose (nach KLASON mittels Bisulfit bestimmt). *Einw. von Alkoholat*: 10 g Substanz mit Lsg. von 2,4 g Na in 100 ccm absol. A. 5 Stdn. gekocht, abfiltriert, getrocknet: 81,6% wiedergewonnen, enthaltend OCH₃ 5,10%, Pentosane 10,94%. Alkohol. Filtrat gab aufgearbeitet 0,25 organ. Substanz mit 64,67% C, 6,19% H, als Lignin zu bezeichnen. Ein zweiter Vers. mit 95% A. gab ähnliche Ergebnisse. Also nur sehr wenig Lignin gelöst, Hauptmenge des Holzes prakt. unverändert. — *Einw. von A. + HCl*: 10 g Holzmehl mit 1-n. Lsg. von HCl in abs. A. 5 Stdn. gekocht; braunschwarze Lsg., dunkelbrauner Rückstand. Letzterer trocken 56,6% der Einwage, 50,19% C, 6,07% H, 5,66% OCH₃ (u. OC₂H₅), 3,37% Pentosane; Aceton u. h. A. lösen prakt. nichts; Bisulfit ließ von 4,96 g 4,47 g ungelöst. Nochmalige Behandlung von 10 g dieses Rückstandes mit A. + HCl gab 84,6% trocknen Rückstand mit 1,60% Pentosanen. Alkohol. Filtrat der ersten Alkoholyse mit NaOH neutralisiert, mit 0,1-n. HCl schwach angesäuert, eingedampft, NaCl mit W. entfernt; trockner Rückstand 1,2 g ockerfarbenes Pulver: „*Alkoholyse-lignin*“. Aus 10 g Holzmehl wurden durch zweimalige Alkoholyse 1,3 g Alkoholyse-lignin erhalten, d. h. etwa 45% des gesamten Ligningehaltes. Das im ungelösten Holz zurückgebliebene Lignin ist aber, wie die Unlöslichkeit in Bisulfit u. der Äthoxylgehalt zeigt, ebenfalls verändert, zu Prodd., die an das „Willstätterlignin“ erinnern. Das Alkoholyse-lignin enthält: 64,62% C, 6,3% H, 19,56% Alkoxy (auf OCH₃ berechnet), keine Pentosane. Verss. mit 1-n. Lsg. von HCl in 99% u. in 95% A. gaben prakt. die gleichen Endergebnisse; jedoch entfällt ein etwas größerer Anteil des Aufschlusses auf die zweite Behandlung mit A. + HCl. — Das Alkoholyse-lignin ist l. in NaOH, A. u. Aceton; in A. u. Bzl. zu 20—30% l.; erweicht bei 100°, gegen 150° teerartig-fl. Kombinierte Methoxyl- u. Äthoxylbest. nach WILSTÄTER u. UZINGER (LIEBIGS Ann. 332. 149; C. 1911. II. 1146) gab: OCH₃ 13,13%, OC₂H₅ 5,84%; also Alkoxy, auf OCH₃ berechnet, 17,15% gegen oben

19,56%; Differenz Ungenauigkeit der Methode, jedenfalls Äthoxylgehalt bewiesen. — 2,7 g Alkoholyslignin in 100 cem 0,5-n. KOH 4 Stdn. auf 100° erwärmt, mit Eg. Fällung, trocken 2,4 g, enthaltend 19,38% Bruttomethoxyl, 10,42% OCH₃, 8,38% OC₂H₅. Eine Verseifung des Äthoxyls des Alkoholyslignins durch Alkali ist also nicht nachzuweisen. — Aus dem Äthoxylgehalt des Alkoholyslignins, dessen Unverseifbarkeit, u. der fehlenden Einw. von Alkoholat auf Holz ist zu schließen, daß die Vereinigung von Lignin u. Cellulose im Holz acetalartig ist mit Lignin als Carbonylkomponente. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 189—97. 1925. Stockholm, Techn. Hochsch.) ARNDT.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Toshitaro Morinaga, *Die Katalaseaktivität und die acrobe und anaerobe Keimung von Reis*. Katalasegehalt des Reis ist 10-mal kleiner als bei Weizen, Gerste u. Hafer. Bei der Keimung auf feuchtem Flicßpapier starker Katalaseanstieg. Bei anaerober Keimung bildet sich keine Katalase; bei geringer O₂-Konz. langsamer Katalaseanstieg. Weitere Beobachtungen bei Übergang von den einen Wachstumsbedingungen zu anderen. (Botan. gaz. 79. 73—84. 1925. Chicago, Hull botan. laborat.; Ber. ges. Physiol. 31. 839. 1925. Ref. WALTER.) OPPENHEIMER.

R. P. Marsh und J. W. Shive, *Die genaue Bestimmung der Eisengaben, die von Sojabohnen in Wasserkulturen benötigt werden*. Nährsgg. mit Ferriglycerophosphat, löslichem Ferriphosphat, Ferritartrat u. Ferrisulfat. Für die beste Entw. der Pflanzen dürfen die Konz. nur innerhalb geringer Grenzen schwanken. Störung der Fe-Verteilung in der Pflanze, Häufung im Stengel, Fe-Armut der Blätter bei zu hohen Konz. der Nährsgg. Bei n. Entw. der Pflanze bleibt p_H der Lsg. unverändert. Bei chlorot. Kulturen oder tox. Erscheinungen steigt oder fällt p_H. (Botan. gaz. 79. 1—27. 1925. New Brunswick, N. Y., Agric. exp. stat., dep. plant. Physiol.; Ber. ges. Physiol. 31. 837. 1925. Ref. WALTER.) OPPENHEIMER.

Willem Rudolfs, *Einwirkung von Samen auf das Wasserstoffionen-Gleichgewicht in Lösungen*. (Vgl. Soil Science 20. 15; C. 1925. II. 1989.) Vf. verfolgt die Veränderungen der [H⁺], die durch Samen von Mais, Bohnen, Lupinen in Lsgg. von Salzen, organ. u. anorgan. Säuren infolge Adsorptionserscheinungen hervorgerufen werden. Eingeweichte Samen hatten fast die gleiche Wrkg. wie lufttrockene; selbst Trocknen bei 100—102° verändert die adsorbierenden Eigenschaften der Samen nicht. Die Keimblätter von Bohnen erwiesen sich infolge ihres Gehaltes an Eiweiß stärker adsorbierend als die Samenhüllen; beim Mais zeigten Hülsen u. Endosperm keinen diesbezüglichen Unterschied, was auf den Gehalt an Kohlehydraten zurückgeführt wird. (Journ. Agricult. Research 30. 1021—26. 1925. New Jersey Agr. Exp. Stat.) TRÉNEI.

Carsten Olsen, *Studien über das Wachstum von dänischen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen in Böden von verschiedener Wasserstoffionenkonzentration*. Vf. verwendete in seinen Topfverss. eine sandige humusreiche Walderde aus einem Himbeerendiekt mit einer p_H von etwa 4,0. Durch Titration mit Kalkwasser wurde ein Anhalt über die Mengen CaCO₃ gewonnen, die nötig sind, um die p_H des Bodens stufenweise von p_H 4,0 bis zu p_H 8,5 zu verändern; p_H 8,5 wurde durch Zugabe von gebranntem Kalk erreicht. — Frisch- u. Trockengewicht der geernteten Pflanzen werden graphisch in Beziehung zur p_H gesetzt; bei Luzerne u. bei Medicago lupulina liegt das Maximum des Ertrages zwischen p_H 6,5—7. Gerste zeigt das günstigste Wachstum im Gebiet von p_H 6,5—8; die Frage, wie die Wachstumskurve über p_H 8 hinaus verläuft, bleibt offen. Roggen- u. Buchweizen erweisen sich als relativ unempfindlich gegen Veränderungen der [H⁺] im Gebiete von p_H 4—8 u. zeigen ein nur schwach ausgeprägtes Maximum bei p_H 6—7; doch ist Buchweizen empfindlich gegen alkal. Rk. Die Angabe von O. ARRHENIUS, daß

Luzerne zwei Maxima — eine bei saurer, die andere bei alkal. Rk. — bat, konnte nicht bestätigt werden. (C. r. du Lab. Carlsberg 16. No. 2. 1—20. 1925.) TRÉNEL.

W. F. Gericke, *Der Einfluß des Lichtes auf die Ausnutzung des Eisens durch Weizenpflanzen in Wasserkulturen.* (Vgl. Soil science 15. 69; C. 1924. I. 2159.) Fe-freie Wasserkulturen von Weizenpflanzen bleiben im Sonnenlicht in der Entw. gegenüber solchen bei geringer Lichtintensität zurück. (Botan. gaz. 79. 106—08. Berkeley, Univ.; Ber. ges. Physiol. 31. 840. 1925. Ref. WALTER.) WOLFF.

A. H. Blaauw und W. van Heyningen, *Die Radiumwachstumsreaktion der Einzelzelle.* Unterss. an einzelligen Sporangienträgern (Phycomyces). Der Einfluß der Ra-Strahlung auf das Wachstum ist demjenigen der Lichtstrahlung entgegengesetzt, indem das Wachstum durch jene zunächst stark vermindert, dann beschleunigt wird, zum Schlusse auch bei fortdauernder Bestrahlung sich beruhigt, so daß anscheinend bei der zunächst angewandten Art der Bestrahlung die Geschwindigkeit im Mittel die gleiche ist wie ohne sie. Die Rk. tritt schneller ein als bei Belichtung. Bei weniger lichtempfindlichen Pflanzen (Sinapis, Helianthus) wurde eine Ra-Rk. nicht beobachtet. Andererseits blieb diese bei Phycomyces nach einer Belichtung, die die Lichtempfindlichkeit 10000-mal geringer macht, unverändert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 173—88. 1925. Wageningen. Den Haag.) SPIEGEL.

Hans David, *Über die Beeinflussung der Bewegungsgeschwindigkeit von Bakterien.* Beobachtungen über Einfluß von Änderungen der Temp., Verd. des Nährbodens, von KCl u. NaCl an einer Bakterienart, die gewisse Anhaltspunkte für Unterss. anderer Bakterienarten auf Beweglichkeit, wenn diese zunächst zweifelhaft blieb, ergeben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 96. 81—91. 1925. Wien, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

Georg Lockemann und Werner Ulrich, *Über die bactericide Wirkung von Estern.* (II. Mitt. über Untersuchung von Estern.) (Vgl. Desinfektion 9. 103; C. 1924. II. 2063.) Untersucht wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-,⁺ i-Butyl-⁺ u. i-Amylester⁺ der Ameisensäure, Methyl-, Äthyl-, Propyl-^{*} u. n-Butylester^{*} der Essigsäure, Äthylester der Propionsäure^{*} u. n-Buttersäure^{*}, Methyl- u. Äthylester der 1-Oxypropionsäure an Paratyphus B (I), B. coli (II), Staphylococcus albus (III), Staph. pyogenes aureus (IV) u. einem Streptokokkenlaboratoriumsstamm (V). Bei den mit * versehenen Estern war an der Grenze der Löslichkeit in W. nach 4 Stdn. keinerlei Desinfektionswrkg. festzustellen, bei den mit + versehenen mußten die nicht ganz eindeutig verlaufenen Verss. aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden. Aus den in Tabellen niedergelegten Versuchsergebnissen ergibt sich im übrigen: Gegenüber I ist die Wirksamkeit der Ester im allgemeinen erheblich geringer als die von gleichmolaren Phenollsgg., bei Essigsäure für CH₃- u. C₂H₅-Ester ziemlich gleich, bei Milchsäure für C₂H₅ mindestens doppelt so stark wie für C₂H₅ u. den Phenollsgg. etwa gleich. Gegen II ist die Wrkg. durchweg gleichmäßiger, ca. 0,10 bis 0,20 bei Estern der Ameisensäure, 0,03—0,06 bei denen der Essigsäure u. 0,08 bis 0,40 bei denen der Milchsäure, dagegen sehr verschieden gegenüber III, viel weniger gegen IV u. V. (Desinfektion 10. 102—06. 118—21. 1925. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

H. Munter und K. Rasch, *Über die Natur des bakteriophagen Lysins.* Immunisierungs-Verss., aus denen hervorgeht, daß das lytische Antigen in der Flexner-Bouillon verschieden ist von bakteriellem Agglutinogen, u. daß die „Lebewesenstheorie“ für die Bakteriophagen wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, sondern daß die Annahme eher berechtigt ist, daß das lyt. Antigen aus dem Bakterienciweiß stammt. Weitere Verss. über die Resistenzveränderungen von Bakteriophagen gegenüber Desinfektionsmitteln, besonders Chloramin. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 205—13. 1925. Berlin, Inst. ROB. KOCH.) OPPENHEIMER.

Christos P. Sideris, *Die Rolle der Wasserstoffionenkonzentration bei der Pigmententwicklung in Fusariumarten*. Mit einem vom Vf. früher angegebenen App. (Science 60. 17; C. 1924. II. 1225) wird die Pigmententwicklung in Fusariumarten bei verschiedenen „Wasserstoffzahlen“ der Nährkulturen verfolgt. Wird die [H] konstant gehalten, so tritt Färbung zwischen p_{H} 3,5 bis 5,5 ein; wird diese Bedingung jedoch nicht erfüllt, so konnte die Erscheinung bei p_{H} 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 u. 7,5 beobachtet werden. Der Farbstoff besteht wahrscheinlich aus 2 Arten, einem Pigment, das in der Zelle zurückgehalten wird u. einem, das durch die Zellwand diffundiert. Die Farbe des Pigments hängt von der [H] der umgebenden Nährlsg. ab. Vf. untersucht ferner die Veränderungen der [H] in Agarkulturen, die durch die biolog. Prozesse eintreten, die [H] nimmt zu, bis der Traubenzucker der Nährlsg. aufgezehrt ist, um dann bis auf etwa p_{H} 7,4 zu fallen. (Journ. Agricult. Research 30. 1011—19. 1925. Agric. Exp. Stat. Univ. of California.) TRÉ.

Clément Simon, Ch. Flandin, Séguin und Lecoq, *Wirkung der Pankreas-extrakte auf das Trypanosoma der Nagana und die Spirochaete gallinarum in vitro*. Es ist besonders durch die Unterss. von LEVADITI u. YAMANOUCHI festgestellt, daß Zusatz gewisser Organextrakte den Lsgg. von organ. Arsenikalien die Fähigkeit erteilt, auf Trypanosomen in vitro zu wirken. Es zeigte sich nun, daß gewisse Extrakte zu solcher Einw. schon in verhältnismäßig schwachen Gaben bei Abwesenheit von Arsenikalien befähigt sind, besonders *Insulin*, das aus Pankreas durch erschöpfende Behandlung mit saurem A. hergestellt u. über das Pikrat gereinigt war. Es tötet in Verd. 1:800 Naganatrypanosomen in 30—35 Min. bei 25°, löst sie bis 1:400. Spirochaete gallinarum wird bis 1:600 getötet, aber nicht gel. Bei stärkeren Lsgg. wirkt die Acidität mit, aber nicht allein. Das Insulin wirkt auch noch bei phthalainneutraler Rk., nicht bei alkal. Rk.; diese zerstört aber, selbst bei Erwärmen, seine Wirksamkeit nicht, die vielmehr durch Herst. der ursprünglichen Acidität vollständig wiederhergestellt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1541 bis 1542. 1925.) SPIEGEL.

Oswald T. Avery und Hugh J. Morgan, *Immunologische Reaktionen des aus Pneumococcus isolierten Kohlenhydrats und Proteins*. Das isolierte Kohlenhydrat des Pneumokokkus wirkt nicht antigen in dem Sinne, daß es die B. von Antikörpern auregt; dagegen führt das isolierte Eiweiß die B. von Antikörpern herbei, die mit der Nucleoproteinfraktion von Pneumokokken sowohl des homologen als auch heterologer Typen reagieren. Die Antiproteinsera agglutinieren aber nicht die Pneumokokken des spezif. Typus u. reagieren auch nicht mit den daraus gewonnenen Kohlenhydraten im Gegensatz zu den mit intakten Pneumokokken gewonnenen. (Journ. Exp. Med. 42. 347—353. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Oswald T. Avery und James M. Neill, *Die Antigen-Eigenschaften von Pneumokokkenlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.). Zellextrakte, wie sie im Laufe der Unterss. über Oxydation u. Red. durch Pneumokokken (vgl. Journ. Exp. Med. 41. 285; C. 1925. I. 1752) benutzt wurden, dienen jetzt zum Vergleich ihrer Antigeneigenschaften mit denen der Bakterienzellen. Mit den zellfreien Extrakten können Antikörper gewonnen werden, die mit Pneumokokkeneiweiß unabhängig vom Typus der Stämme reagieren, die Organismen auch des homologen Typus aber nicht agglutinieren u. mit dem Kohlenhydrat der Zelle überhaupt nicht reagieren. (Journ. Exp. Med. 42. 355—65. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Oswald T. Avery und Michael Heidelberger, *Immunologische Beziehungen von Zellbestandteilen der Pneumokokken*. II. Mitteilung. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 38. 81; C. 1923. III. 945. Vgl. auch vorst. Ref.) Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse u. Erörterung ihrer biolog. Bedeutung. (Journ. Exp. Med. 42. 367—76. 1925. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Rebecca C. Lancefield, *Die immunologischen Beziehungen von Streptococcus viridans und gewissen chemischen Fraktionen desselben. I. Mit antibakteriellen Seren erhaltene serologische Reaktionen.* Die Unterss. wurden in analoger Weise vorgenommen wie diejenigen von AVERY u. HEIDELBERGER an Pneumokokken (vgl. vorst. Ref.). Sie führen zu folgenden Schlüssen: 1. Agglutination u. Präzipitation durch die spezif. Substanz des Str. viridans sind Parallelerscheinungen. Besondere spezif. Substanzen wurden aus Stämmen extrahiert, die durch die gewöhnlichen serolog. Proben sich unterscheiden. Die vorläufige chem. Prüfung läßt die spezif. Substanzen möglicherweise als komplexe Kohlenhydrate erscheinen. — 2. Die Existenz eines gewissen Grades von kreuzweiser Präzipitation u. eines größeren von kreuzweiser Komplementbindung läßt nahe Verwandtschaft zwischen den Nucleoproteinen verschiedener Stämme vermuten, doch zeigt sich eine gewisse individuelle Verschiedenheit durch Auftreten stärkerer Rkk. mit den homologen als mit den heterologen Nucleoproteinen an. — 3. In den für Str. viridans antibakteriellen Seren finden sich 2 verschiedene Antikörper: Einer von hohem Titer, wirksam bei den Parallelerscheinungen von Agglutination u. Präzipitation durch die l. spezif. Substanz u. einer, gewöhnlich von niedrigem Titer u. wahrscheinlich nur bei der Präzipitation durch Nucleoproteine beteiligt. (Journ. Exp. Med. 42. 377—95. 1925.)

SPIEGEL.

Rebecca C. Lancefield, *Die immunologischen Beziehungen von Streptococcus viridans und gewissen chemischen Fraktionen desselben. II. Mit Antinucleoproteinseren erhaltene serologische Reaktionen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Von den isolierten Zellbestandteilen ist das sog. Nucleoprotein verhältnismäßig unspezif., da es Antikörper mit Gruppenrkk. gegenüber Nucleoproteinen verwandter Arten erzeugt. Der andere, nichteibiartige u. anscheinend wohl von Kohlenhydratnatur, reagiert zwar stark mit den spezif. Antikörpern, die mittels der intakten Bakterienzelle erzeugt sind, ist aber in hochgereinigtem Zustande wahrscheinlich nicht antigen. Die spezif. serolog. Rkk. mit dieser Substanz sind nahe mit der spezif. Agglutination des Mikroorganismus verknüpft. — In den durch Immunisierung mit dem chem. herausgezogenen Protein erhaltenen Seren zeigten sich nur Antikörper für Nucleoproteine, keine gegen die spezif. l. Substanz. Die Eiweißantikörper sind wenig oder gar nicht an der Agglutination beteiligt. Mit Eiweiß aus nichtverwandten Arten reagierten sie nicht. — Durch lange Immunisierung konnte nicht nur ein hoher Titer an spezif. Antikörpern, sondern auch an dem weniger spezif. Eiweißantikörper in den Seren erreicht werden. Absorptionsverss. bewiesen die Verschiedenheit beider Arten von Antikörpern. (Journ. Exp. Med. 42. 397—412. 1925. Columbia Univ. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

Lemoigne, *Über den Ursprung der durch mikrobischen Vorgang erhaltenen β -Oxybuttersäure.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 39. 144; C. 1925. I. 2082.) Aus nicht autolytierten, zuvor mit sd. A. erschöpften M-Bacillen konnte durch Chlf. eine amorphe Substanz ausgezogen werden, die bei alkal. Verseifung zwar nicht die β -Oxybuttersäure selbst, aber deren Dehydrierungsprod., α -Crotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert u. die als Muttersubstanz der bei der Autolyse entstehenden β -Oxybuttersäure angesehen werden kann. Sie ist unl. in W., A. u. Ä. Sie muß dem von GORIS (Ann. Inst. Pasteur 34. 497; C. 1921. I. 580) im Tuberkelbacillus entdeckten Hyalinol nahe verwandt sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1539 bis 1541. 1925.)

SPIEGEL.

Winifred E. Brenchley und **H. G. Thornton**, *Die Beziehung zwischen der Entwicklung, Struktur und Funktion der Knötchen von Vicia Faba und der Einfluß von Nährlösungen mit und ohne Bor.* Vergleichende Unterss. über Wachstum u. Funktion der durch Bacillus radiceicola erzeugten Knötchen; es zeigt sich, daß der absolute Mangel an Bor in den Nährlsgg. mit der Entw. unvereinbar ist, daß

schwere strukturelle Veränderungen, die die Versorgung in Frage stellen, bei Borabwesenheit auftreten. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 373—99. 1925. Rothamsted, Exper. Stat.)

OPPENHEIMER.

R. Perotti, *Nochmals über die Bazillen, die in den Wurzeln von „Diplotaxis crucoides“ D. C. enthalten sind.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. II. 361; C. 1922. III. 1177.) Es werden Kulturverss. von Diplotaxis beschrieben. Als Nährflüssigkeit dient eine Lsg., die in 1000 cem W. 0,5 g K_2HPO_4 , 0,05 g $CaCl_2$, 0,15 g $MgSO_4$, 0,05 g $NaCl$ u. 0,005 g $FeCl_3$ enthält. Als N-Nahrung wurden KNO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ u. Asparagin zugesetzt u. zwar in Mengen, die 0,14 g N entsprachen. Die Verss. zeigten, daß die Diplotaxis befähigt ist, molekularen N zu assimilieren. Zusatz von Asparagin (Aminostickstoff) zerstörte die Pflanze, KNO_3 wurde $(NH_4)_2SO_4$ vorgezogen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 46—52. 1925.)

GOTTFRIED.

G. Guittonneau, *Über die Umwandlung von Schwefel in Sulfat auf dem Wege der Association durch Mikroorganismen.* Eine Anzahl von Mikroorganismen, die aus einem Erdboden, der elementaren Schwefel als Düngung erhalten hatte, zu isolieren sind, sind imstande Schwefel in Hyposulfit umzuwandeln, indem sie gleichzeitig ein ammoniakal. Succinat durch Oxydation in eine synthet. Nährlsg. überführen. In Ggw. ausreichender Mengen von ammoniakal. Succinat gelang es Vf. die B. von Sulfaten nachzuweisen. So entstehen aus S sowohl S_2O_3 Ionen wie SO_3 -Ionen. Sehr große Mengen des Succinates hindern die B. von SO_3 vollständig, während mäßige die B. sehr begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 261 bis 262. 1925.)

HAASE.

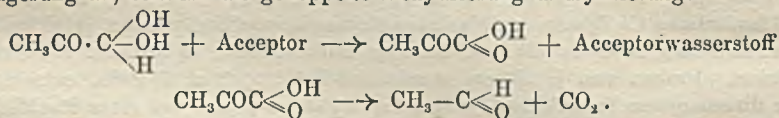
Hans v. Euler und Vera Sandberg, *Zur Kenntnis des Stickstoffgleichgewichtes in Hefezellen.* Vorl. Mitt. Vff. sind der Ansicht, daß die Frage, ob bei der Gärung Eiweißzerfall oder Eiweißsynthese stattfindet, nicht allgemein beantwortet werden kann. Je nach den Bedingungen, wie Zus. der Nährlsg., relative Menge, Vermehrungsfähigkeit u. Alter der Hefe, Gärdauer u. dem untersuchten Stadium der Gesamtgärung kann Zerfall oder Synthese überwiegen. Bei allen Verss. ist daher Einhaltung genau festgelegter Bedingungen erforderlich. Vff. arbeiten unter folgenden Bedingungen. Die Hefesuspension bzw. „Gärungsmischung“ hatte folgende Zus.: In 100 cem waren 10 g frische Oberhefe (Trockengewicht 26,78%, enthaltend 235 mg N), 7,5 g Glucose, 50 cem Phosphatlg., 25 cem Nährlsg. (enthaltend 105 mg N), 12,5 cem Hefenwasser (enthaltend 6,53 mg N). Die Nährlsg. bestand aus 2 g Glykokoll (in einem Falle Pepton Witte), 0,2 g NH_4Cl , 0,1 g $MgSO_4$ in 100 cem Phosphatlg. (4%ig.) enthält 20 g Monokaliumphosphat, 2 g Dinatriumphosphat, 528 g Wasser u. hat $p_H = 5,31$. Hefenwasser, dessen Verwendung sehr wichtig ist u. durch das der Gärmischung Co-Zymase u. Wachstumsfaktoren zugeführt werden, wird bereitet, indem man 10 g Hefe mit W. auf 100 cem aufschlämmt, 10 Min. auf 100° erhitzt u. filtriert. Proben von je 20 cem wurden nach $\frac{1}{3}$, 5, 8 u. 24 Stdn. entnommen. Unter diesen genau festgelegten Versuchsbedingungen nimmt bei einer Stockholmer Oberhefe der Gesamt-N in der Hefe zu u. in der umgebenden Gärungslsg. ab; der NH_4 -N nimmt in der Hefe zu, in der Gärungsmischung ab, im gesamten System ab. Es findet also ein N-Umsatz im Sinne der überwiegenden Synthese statt. — In 5 Stdn. übersteigt die Vermehrung der Zellenzahl noch nicht die Versuchsfehler bei der Zählung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 146. 290—99. 1925. Stockholm, Hochschule.) HE.

Takeo Yokoyama, *Über Darstellung des Hefeglykogens.* 250 g gemahlene Trockenhefe werden mit 1000 cem 50%ig. KOH etwa 30 Stdn. am Rückflußkühler bei 100° gehalten, bis die Zellen mit LUGOLScher Jodlg. nur mehr eine schwache Braunfärbung geben. Die durch Zentrifugieren abgetrennte Lsg. wird mit 96%ig. A. gefällt, der bis zum Verschwinden der alkal. Rk. mit 60%ig. A. gewaschene Nd.

in wenig W. gel., filtriert u. das Filtrat durch Füllen mit Fehlingscher Lsg. (die keine Na-Salze enthält) in der Siedehitze vom Hefengummi befreit. Das erhaltene Filtrat wird bei 0° mit BRÜCKES Reagenz enteweißt, die eiweißfreie Lsg. mit 60%ig. A. gefällt u. diese Fällung nach Lösen des Nd. in HCl öfters wiederholt. Ausbeute etwa 15 g. Weitere Reinigung kann durch Füllen der wss. Lsg. mit 96%ig. A. erzielt werden. — Die Analyse stimmt auf C₆H₁₀O₆; [α]_D = +192°. (Beitr. z. Physiologie 3. 95—110. 1925. Kioto.) HESSE.

Sator Odake, *Über das Vorkommen einer schwefelhaltigen Aminosäure im alkoholischen Extrakt der Hefe*. Aus den Mutterlaugen der früher (vgl. Biochem. Ztschr. 154. 278; C. 1925. I. 1216) aus dem alkoh. Extrakt von Hefe erhaltenen S-haltigen Substanz C₁₁H₁₅N₅SO₃ (Adenylthiomethylpentose) konnte eine weitere S-haltige Aminosäure der Formel C₆H₁₁SNO₂ isoliert werden. Diese Thioaminosäure ist mit der von MÜLLER (Journ. Biol. Chem. 56. 157; C. 1923. III. 298) bei der Hydrolyse von Casein u. Eieralbumin erhaltenen Thioaminosäure ident. Sie ist wahrscheinlich aus der Hefe durch Autolyse entstanden. — Thioaminosäure, C₆H₁₁SNO₂, zers. sich in der offenen Kapillare bei 272—273°, in der geschlossenen Kapillare bei 271—272°; l. in k. u. (leichter) in warmem W., l. in warmem verd. A., scheidet sich beim Erkalten wieder aus; unl. in absol. A., Ä., Bzl. u. Aceton. Dünne, farblose, weiche, glänzende, monoklin. Tafeln aus W. oder verd. A. (Abbildung im Original). — [α]_D¹⁰ = -11,77° (41,00 mg in 2,0107 cem W.). — Wss. Lsg. gibt mit Ninhydrin schöne violette Färbung; beim Erwärmen mit Cu(OH)₂, Cu-Acetat, CuCO₃ blauviolette Färbung, beim Erkalten scheiden sich fast unl. Cu-Salze aus. — Mit HgCl₂, HgSO₄ u. Hg(NO₃)₂ in k. W. unl. weißer Nd.; der Nd. mit HgCl₂ ist zur Trennung besonders von Leucin sehr geeignet. — Die Substanz gibt nicht nach Erhitzen mit konz. Alkali, sondern erst nach Glühen mit metall. Na Rk. mit Pb-Acetat oder Nitroprussidnatrium: der S ist also schwer abspaltbar. Wss. Lsg. gibt keinen Nd. mit BaCl₂. — Gibt keine Rkk. mit Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure, BIALS Reagenz auf Fufurol, mit KOSSELS Reagenz auf Adenin, gibt keine Eisenchlorid-, Ferrocyankalium-, Diazo-, Biuret-, Millonsche oder Folinische Rk. — Cu-Salz, Cu(C₆H₁₀SNO₂)₂, wird bei 230—240° grau u. schmilzt nicht bis 350°. — α-Naphthylisocyanatverb., C₁₀H₁₆N₂SO₃, F. 187° (unkorr.), wl. in W., leichter in A., unl. in Ä., u. Bzl. (Biochem. Ztschr. 161. 446—55. 1925. Tokio, Univ.) HESSE.

A. J. Kluyver, H. J. L. Donker und F. Visser't Hooft, *Über die Bildung von Acetylmethylcarbinol und 2,3-Butylenglykol im Stoffwechsel der Hefe*. Die bei der Gärung von NEUBERG angenommene Dehydrierung von Methylglyoxalhydrat unter B. von CH₃CHO u. A. sehen Vff. nicht wie NEUBERG als gemischte CANIZZARO-Umlagerung an, sondern als gekoppelte Dehydrierung u. Hydrierung:



Auf Grund dieser Gleichung gelang den Vff. nach Zusatz einer als H₂-Acceptor dienenden Substanz der Nachweis der B. von Acetylmethylcarbinol aus dem Zucker bezw. aus dem angehäuften Aldehyd bei Vergärung der Fructose oder Glucose. Da dieser Körper selbst als H₂-Acceptor dienen kann, tritt neben ihm oder auch allein 2,3-Butylenglykol auf. Als H₂-Acceptoren dienen Methylenblau oder S oder es wurde die Lsg. stark belüftet. — Zum Nachweis der beiden gesuchten Körper dient die etwas abgeänderte Methode von LEMOIGNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 131; C. 1920. I. 781). (Näheres im Original.) — In den Maischen einer Wiener Hefenfabrik wurde nur 2,3-Butylenglykol, nicht aber Acetylmethylcarbinol gefunden; dagegen zeigten die Maischen einer Lufthefenfabrik beide Verb., aller-

dings die erste in geringerer Menge als die zweite. (Biochem. Ztschr. 161. 361—78. 1925. Delft, Techn. Hochsch.) HESSE.

Emil Abderhalden, *Versuche über den Einfluß der Züchtung von Hefe auf Galaktose auf die Vergärbarkeit dieses Kohlenhydrates durch diese*. II. Mitteilung. (I. vgl. Fermentforschung 8. 42; C. 1924. II. 2345.) Wurde zur Bereitung von Trockenhefe Hefe nach vorheriger Züchtung in Galaktoselsg. verwendet, so ließ sich selbst nach 4-jähriger Aufbewahrung noch verstärkte Gärfähigkeit gegenüber Galaktose nachweisen. Die einmal erworbene Fähigkeit, diesen Zucker zu vergären, wurde bei Züchtung auf anderen Kohlenhydraten meist zäh festgehalten, ging nur in wenigen Fällen dabei zurück. (Fermentforschung 8. 474—78. 1925. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.

C. B. van Niel und F. Visser't Hooft, *Die fehlerhafte Anwendung biologischer Agenzien in der organischen Chemie. Eine Warnung*. In Arbeiten, in denen lebende Hefe als biochem. Agens verwendet wird, geht man fast immer von der unzulässigen Voraussetzung aus, daß sie ein einheitliches Prinzip sei. Die Preßhefe des Handels ist mikrobiolog. niemals rein; man kann daraus immer Milchsäurebakterien etc. isolieren. — *Gährverss.* dürfen nur dann auf die Wrkg. der Alkoholhefe bezogen werden, wenn die Versuchsdauer so kurz genommen wird, daß die fremden Organismen sich nicht merklich vermehrt haben können, meist nicht mehr als 8—10 Stdn. — Die Beschaffenheit der Hefe als nichteinheitliches biochem. Agens wurde ungenügend berücksichtigt von KARCZAG (Biochem. Ztschr. 38. 516. 43. 44; C. 1912. I. 1235. II. 1482), PELLET (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 274; C. 1916. II. 1122) u. HÖNIG u. TEMPUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 787; C. 1924. II. 23). Die Identifizierung der von letzteren bei der Oxydation von Glucose mit Br erhaltenen *Ketoglykonsäure* als 2-Ketosäure u. damit die Ansicht von PRINGSHEIM (Zuckerchemie, Leipzig 1925), daß die von BOUTROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 1224; C. 99. I. 250) u. BERTRAND (Ann. Chim. et Phys. [8] 3. 181; C. 1904. II. 1291) aus Glucose bereitete *Oxyglykonsäure* nicht 5-, sondern 2-Ketoglykonsäure sei, ist nicht bewiesen. — Die Oxyglykonsäure von BOUTROUX kann durch Hefe in Reinkultur nicht vergoren werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1606—10. 1925. Delft, Techn. Hochsch.) BUSCU.

E₄. Tierchemie.

Georg Straßmann und Fantl, *Untersuchungen an einer Fettwachsleiche*. Die Fettwachsmasse der untersuchten Leiche (nach scheinbar langjährigem Aufenthalt im W. angeschwemmt) war zu $\frac{4}{5}$ l. in Ä. $\frac{1}{5}$ war als Seife, Gewebsreste u. akzessorische Bestandteile anzusprechen. Der Ä.-l. Teil stellte ein Gemenge von hochmolekularen freien Fettsäuren neben geringen Mengen Neutralfett u. Cholesterin dar. Aus der tiefen J-zahl wird auf weitgehende Verankerung der ungesätt. Säuren geschlossen. Das Ergebnis der Unters. vor allem das hohe Molekulargew. spricht für die Annahme der Entstehung des Leichenwachs aus dem Körperfett. Würde die Eiweißfäulnis hierbei eine Rolle spielen, so würde das Molekulargew. tiefer liegen müssen. (Dtsch. Ztschr. d. ges. gerichtl. Medizin 6. 168—74. 1925. Berlin, Inst. f. gerichtl. Med.) OPPENHEIMER.

P. Karrer, F. Weber und J. van Slooten, *Über Toxine*. II. *Zur Kenntnis des Crotons*. (I. vgl. KARRER, SMIRNOFF, EHRENSPERGER, VAN SLOOTEN u. KELLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 129; C. 1924. II. 348.) Das Crotin, in Anlehnung an bekannte Verf. hergestellt, bildete eine krümelige, spröde, amorphe M., gelblichbraun bis braunschwarz, in W. trübe l., aus den Lsgg. scheidet sich nach einiger Zeit Bodensatz ab. Das Verh. gegen Adsorbentien ist ähnlich wie bei Ricin (l. c.). Von Kaolin wird nur ein geringer Teil adsorbiert, durch Phosphat ablösbar, von deutlich verringertem Agglutinations- u. Hämolysevermögen. Bas. Al-Sulfat nimmt einen

wesentlichen Teil des Toxalbumins auf; eine beträchtliche Menge aber entzieht sich auch dieser Adsorption, in ihm ist das Agglutinationsvermögen sehr stark, das hämolyt. Vermögen etwas weniger geschwächt; beide sind aber in der adsorbierten Fraktion gegenüber dem Ausgangsmaterial nicht verstärkt, die Summe der Wrkgg. in den Fraktionen also deutlich verringert. Zur Analyse diente ein $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Adsorbat, nach der Ablösung noch mit Kaolin behandelt. Es hatte 3,34% Asche, darin neben ziemlich viel Ca etwas Li, S, $\text{PO}_4^{'''}$ u. Cl', u. $[\alpha]_D^{20} = -2,143^\circ$ (1%ig. Lsg.). Die Unters. der hydrolyt. Spaltprodd. ergab ähnliche Zus. wie bei anderen Pflanzenalbuminen. Hervorgehoben wird nur der niedrige Gehalt an Arginin (1,71% gegen $> 11\%$ bei Ricin). (Helv. chim. Acta 8. 384—92. 1925. Zürich, Univ.) Sr.

O. Schumm, *Über Umwandlungsprodukte der Farbstoffe aus Fleisch und Blut. Bildung von Porphyrinen aus Fleisch.* 4. Mitteilung. Vf. diskutiert zunächst seine eigenen Arbeiten (vgl. u. a. Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 272; C. 1925. II. 932) sowie die neueren anderer Forscher. Er hat die in der 1. Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 308; C. 1924. I. 2437) beschriebenen Verss. fortgesetzt u. auf Organe ausgedehnt, dabei unter den früheren Bedingungen aus der freiwilligen Zers. bei Zimmertemp. überlassenem tier. Material wieder denselben in Chlf. 1. porphyrinartigen Farbstoff erhalten, dessen Rkk. etwa mit denen des α -Hämatoporphyrins oder α -Porphyroidins (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 236; C. 1924. II. 2670) übereinstimmen, nicht aber Koproporphyrin. Zum gleichen Ergebnis kam in einer anderen Versuchsreihe **W. Ebell**. Ein Porphyrin von gleichen Eigenschaften wurde in deutlich vermehrter Menge auch aus Fleisch u. Ochsenherzen gewonnen, die wochenlange spontane Fäulnis bei 15° durchgemacht hatten, daneben aus 1 Jahr lang in Fäulnis stehendem Fleische ein zweites Porphyrin, das im spektroskop.-chem. Verh. dem Koproporphyrin, aber ebenso einigen anderen Porphyrinen ähnlich war. Nach spontaner Fäulnis bei 37° oder 50° fanden sich wechselnde, oft recht beträchtliche Mengen Porphyrin, zuweilen nur das obige, zuweilen noch ein zweites, das, soweit feststellbar, sowohl dem Koproporphyrin als auch Mesoporphyrin u. Hämatoporphyrin ähnelte. Zers. von vorher gefaultem Fleische oder Ochsenherzen mit rauchender HCl gab Gemenge verschiedener Porphyrine, außer dem in Chlf. 1. wiederum ein dem Koproporphyrin, aber auch den anderen genannten sehr ähnliches, bei einigen Verss. auch ein Porphyrin, das sich im Gegensatz zu **NENCKIS** Hämatoporphyrin ziemlich gut in Chlf. löste, vom gewöhnlichen darin 1. Porphyrin aber spektralanalyt. stark verschieden, dem Mesoporphyrin ähnlicher war, sich von diesem aber wieder durch das Spektrum der alkal. Lsg. unterschied. Sprechen diese Befunde auch nicht gegen die Möglichkeit, daß ein Teil des physiol. auftretenden Koproporphyrins aus Muskelfleisch entsteht, so können sie auch nicht als Beweis dienen, daß im Muskel ein Farbstoff vorhanden sei, der als prosth. Gruppe Koprohämatin, die hypothet. Muttersubstanz des Koproporphyrins, enthalte. — Einwandfreie Identifizierung kleiner Mengen von *Koproporphyrin* bei den Fäulnisverss. wird weiter noch dadurch erschwert, daß ein vom Vf. aus Blutfarbstoff neuerdings auf bakteriochem. Wege hergestelltes Porphyrin jenem in allen bisher geprüften Rkk. höchst ähnlich u. vorläufig nur durch einen geringen Ortsunterschied der Spektra davon zu unterscheiden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 147. 184—220. 1925.)

SPIEGEL.

O. Schumm, *Über Umwandlungsprodukte der Farbstoffe aus Fleisch und Blut.* 5. Mitteilung. *Über die bei der Fäulnis von Fleisch und Blut entstehenden Hämo-chromogene und Hämatine, sowie die zugehörigen Porphyrine.* (4. vgl. vorst. Ref.). Im Anschluß an die Entstehung verschiedener Porphyrine bei Säurespaltung von gefaultem Fleisch usw. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 153; C. 1925. I. 854) wurde die mit der Fäulnis einhergehende chem. Umwandlung der ursprünglich vorhandenen „Farbstoffe“ auch an den dabei entstehenden Hämochromogenen u. Häma-

tinen verfolgt (vorläufige Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 272; C. 1925. II. 932). Zu den Unterss. wurde hauptsächlich die Prüfung in Pyridin u. in Hydrazinhydrat benutzt, zur „Enteisenung“ das Verf. mit Hydrazinhydrat in Eg. Bei der Spaltung der Fe-Verb. von *Mesoporphyrin* entstand nebenbei ein grüner Farbstoff, der sich aus der Waschl. mit Chlf. ausschütteln läßt, vielleicht ident. mit einem von PAPENDIECK u. BONATH bei Einw. von Hydrazinhydrat auf Eg.-Lsgg. von α - u. β -*Hämatin* beobachteten. Die Fe-Verb. des *Koproporphyrins* scheint sich bei der Rk. wie diejenige seines Methylesters zu verhalten. Für Ggw. von α -*Hämatin* kann positive Hämochromogenrk. nach den vorliegenden Verss. nur noch dann als beweisend geltend, wenn der Ort der Absorptionsstreifen mit den für echtes Chromogen verlangten Werten genügend übereinstimmt u. beide Streifen richtiges Intensitätsverhältnis zeigen. Die Spektren der künstlich dargestellten Fe-Verbb. von Hämatorporphyrin NENCKI, Mesoporphyrin u. Koproporphyrin zeigen hierin Abweichungen von jenem.

Die aus unter verschiedenen Bedingungen gefaultem Fleisch, Organen u. Blut gewonnenen Lsgg. können, je nach den Bedingungen der Fäulnis, teils das Spektrum des echten Hämatochromogens geben, teils mit den anderen mehr oder weniger übereinstimmende, vielfach Mischspektren, die auf Ggw. von Fe-Verbb. verschiedener Porphyrine schließen lassen. Es wird daraus geschlossen, daß bei Fäulnis von Fleisch bzw. Blut folgende Hämatine (bzw. deren „Hämatochromogene“) entstehen können: 1. α -Hämatin. — 2. Hämatin, das sich im wesentlichen wie die Fe-Komplexverb. des Hämatorporphyrins von NENCKI verhält. — 3. Hämatin, das spektroskop. mit der Fe-Verb. von Mesoporphyrin bzw. Koproporphyrin übereinstimmt. — 4. Ein bisher unbekannter hämatinartiger Farbstoff, der bei Enteisenung ein mit Hämoporphyrin oder Ätioporphyrin nahe übereinstimmendes Spektrum liefert. Zunächst dürfte Hämochromogen entstehen, dessen zugehöriges Hämatin sich im allgemeinen wie α -Hämatin verhält u. bei Enteisenung ein spektroskop. sich wie α -*Porphyroidin* verhaltendes, höchstwahrscheinlich mit dem primären Blutporphyrin ident. Porphyrin liefert. Wurde die Fäulnis lange genug bei 37° durchgeführt, so kann als sekund. Umwandlungsprod. ein hämatinähnlicher Farbstoff erhalten werden, der bald die Eigenschaften von 2., bald die von 3. zeigt, jedenfalls die bezeichneten Rkk. des α -Hämatins nicht mehr gibt. Am auffälligsten von diesem verschieden ist 4. (Vgl. vorl. Mitteilung, l. c.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 147. 221—47. 1925. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenh.) SPIEGEL.

Erhard Glaser und Georg Halpern, *Über die chemische Zusammensetzung des Insulins*. Ein Insulinpräparat enthielt nach VAN SLYKE 0,9% Melanin-N, 1,7% Arginin-N, 0,4% Histidin-N u. 0,5% Lysin-N. Leucin wurde u. Mk. nachgewiesen, Glutamin u. Asparaginsäure erschlossen. Tyrosin, Cholin u. Phosphorsäure wurden nicht gefunden. Im Insulin liegt nach den Farbrkk. u. auf Grund der Formoltitration ein Polypeptid vor. Es ist wahrscheinlich eine Guanidinoverb. (vgl. COLLIP, Journ. Biol. Chem. 57. 65; C. 1924. I. 1399) mit anderen Aminosäuren. — Die im Insulin nachgewiesenen Aminosäuren finden sich auch im Pankreas, im carcinoma-tösen Gewebe u. im Hefepreßsaft. (Biochem. Ztschr. 161. 121—27. 1925. Wien, Pharmakognost. Inst.) LOHMANN.

John J. Abel, E. M. K. Geiling, G. Alles und A. Raymond, *Untersuchungen über Insulin. Ist Insulin eine unbeständige Schwefelverbindung?* (Science 62. 169 bis 171. 1925. — C. 1925. II. 1994.) MEIER.

Walter F. Hoffman, *Schwefel in Eiweißstoffen. II. Die Wirkung milder alkalischer Hydrolyse auf das Haar*. (I. vgl. HOFFMAN u. GORTNER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 341; C. 1922. III. 346.) Haar, das nach Waschen mit k. 1- bis 2%ig. Na₂CO₃-Lsg. ca. 5% Cystin ergab, ließ kein solches mehr isolieren, wenn die Behandlung mit der Na₂CO₃-Lsg. in der Hitze erfolgte. Dabei zeigte das Haar

äußerlich keine Veränderung, hatte auch nach dem Ausfall der Best. von N im Filtrat nur geringe Hydrolyse erfahren. Vom S gingen ca. 25% in Form eines Sulfids in die Lsg.; aber auch der Rest muß eine Umwandlung erlitten haben. (Journ. Biol. Chem. 65. 251—54. 1925. St. Paul, Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

Adrien Schoch, *Zur Frage der Quellung der fibrillären und interfibrillären Substanzen der Cutis*. Vf. weist durch Untersuchungen am Unterhautbindegewebe u. am Nabelstranggewebe nach, daß die *Grundsubstanz* in Alkalien quillt, in Säuren dagegen eine Entquellung aufweist u. daß umgekehrt die *kollagenen Bestandteile* in Säuren eine deutliche Quellung, in Laugen aber eine Wasserabgabe zeigen. Bei verschiedenen Krankheitszuständen zeigen sich große Differenzen in der Quellbarkeit, welche zweifellos über den Fehlergrenzen der angewandten Methode stehen. Bei der Urämie war die Quellbarkeit herabgesetzt. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 149. 323—30. 1925. Freiburg, Patholog.-anatom. Institut.) HÜCKEL.

E₅. Tierphysiologie.

Nobuyoshi Fuse, *Untersuchungen über Cetacea*. IX. *Serologische Untersuchungen über die verwandtschaftlichen Beziehungen verschiedener Walarten*. Die Unters. der Immunsere (an Kaninchen), die Präzipitationsrk. (Verf. v. ASCOLI) u. die Komplementbindung (Aufschwemmung von Hammelblutkörperchen) ergab eine nahe Verwandtschaft der bezahnten Pottwale mit den barttragenden Arten. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 1—4. 1925. Sep.) HESSE.

Nobuyoshi Fuse, *Untersuchungen über Cetacea*. X. *Über die Synovia*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Kopfgeleknflüssigkeit des Finwales enthielt 2,45—2,55 feste Bestandteile; D_{20}^{20} 1,012—1,1014; die Rk. kommt der des Blutes sehr nahe; die Bestimmung im Redwoodschen Viscosimeter (Ausflußzeit für 50 ccm W. bei 38° = 25,1 Sek.) ergab bei 38° eine Ausflußzeit von 325—345 Sek.; $n_D = 1,33797—1,33766$. Für Synovia des Schultergelenkes wurden ähnliche Zahlen ermittelt. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 5—9. 1925. Sep.) HESSE.

Maki Takata, *Untersuchungen über Cetacea*. XI. *Über die physiologische Bedeutung der Abteilungen des Walmagens*. (X. vgl. vorst. Ref.). Der Magen der Cetacea besteht aus 3 hintereinanderliegenden Abschnitten (vgl. MORIMOTO, TAKATA u. SUDZUKI, Tohoku Journ. Exp. Med. 2. 258 [1921]). Der mit verhornten Epithelien ausgekleidete u. keine Drüsen führende erste Magen ist nur als ein sehr erweiterter Speiseröhrendensack anzusehen. In ihm findet keine Verdauung statt; er ist dem Kropf der Vögel vergleichbar. Der zweite u. dritte Magen enthalten Drüsen, wobei die des ersten Magens den Fundusdrüsen der übrigen Säugetiere gleichen. Der dritte, abermals aus mehreren Kammern bestehende Magen, enthält ausschließlich Drüsen, die nur eine Art von Zellen besitzen. Diese entsprechen, wie auch die enzymat. Unters. zeigt, den Pylorusdrüsen. *Pepsin* findet man reichlich in der Schleimhaut des zweiten Magens, dagegen im dritten Magen nur in untergeordneter Menge. *Lipase* findet man dagegen in allen Mägen. *Amylase* sowie ein Chitin spaltendes Enzym sind nicht vorhanden. Der Nachweis von *Pepsin* konnte auch dadurch erbracht werden, daß der zweite u. dritte Magen in schwach saurerer Lsg. der Autolyse unterlagen; dabei schreitet die Autolyse des zweiten Magens weiter vor als die des dritten. — Der Gehalt an Fe u. Cl ist bei den einzelnen Tieren verschieden. — Der Schleim des zweiten Magens enthält *Pepsin*, der des dritten nicht. (Japan. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 11—23. 1925. Sep.) HESSE.

Shikanosuke Morimura, *Untersuchungen über Cetacea*. XII. *Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Seiwalharns*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Die für Gefrierpunktniedrigung, elektr. Leitfähigkeit, p_H u. Oberflächenspannung erhaltenen Werte zeigen Schwankungen ähnlich denen, die beim Menschenharn beobachtet

sind. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 25—27. 1925. Sep.) HESSE.

Katsumi Okazaki, *Untersuchungen über Cetacea*. XIII. *Über den Inhalt der an den Samenwegen vorkommenden Cysten. Über die Flüssigkeitsansammlung im Uterus*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Am Schwanz des Nebenhoden sowie auch am testipetalen Abschnitt des Samenleiters kommen häufig Cysten von der Größe eines Gänsecies vor, die augenscheinlich zu den Samenwegen nicht in direkter Verb. stehen. Sie enthalten eine blaßgelbe Fl., D. 1,010,—1,015, ρ_{17} 7—8; in der Fl. sieht man u. Mk. Fetttropfen u. Detritusmassen, aber keine Spermatozoen. Die Fl. enthält 2,17% feste Stoffe. — Im Uterus findet man eine Fl., D. 1,030, Gefrierpunkts-erniedrigung 1,86°, die beim Eindampfen 3,4—4% zur Hälfte aus Cl bestehenden Rückstand liefert. Vf. hält ein Eindringen von Meerwasser für ausgeschlossen. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 29—30. 1925. Sep.) HESSE.

Makoto Suzuki, *Untersuchungen über Cetacea*. XIV. *Über die Natur der Ambra und ihre Bestandteile*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde ein Teil eines etwa mannskopfgroßen Stückes Ambra, das im Darm eines Pottwales gefunden war. Das betreffende Tier war anscheinend krank u. stark abgemagert. Ziemlich tief in der aus Lamellen bestehenden M. war ein fast vollkommen erhaltener Tintenfischschnabel eingeschlossen. — Die M. war in W. fast unl., dagegen zum größten Teil l. in A.; diese Lsg. ist rechtsdrehend. Der Rückstand ist fast gänzlich in Ä. l. Dieser Rückstand gibt an 10%ig. HCl einen den Porphyrinen nahestehenden Farbstoff ab. — Die Lsgg. der Substanz in A. u. Ä. wurden vereinigt u. die Lösungsmm. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit CH₃OH extrahiert, wobei dann das im CH₃OH unl. *Ambrain* zurückblieb. Dieses bildet schneeweiße Nadeln, F. 83°; die wahrscheinliche Zus. ist C₂₆H₄₄O. Die Substanz ist l. in Pae., Bzl., CHCl₃, Eg., Ä. u. Ä., wl. in CH₃OH, unl. in W. Der anhaftende Geruch kann durch Dampfdest. entfernt werden; Ambrain selbst ist geruchlos; in Lsg. in 99%ig. A. ist $\alpha_D^{20} = +20,5^\circ$. Ambrain nimmt bei Behandlung mit Pd + H₂ etwa 4 Atome H auf. Das Reduktionsprod. bildet feine Nadeln, F. 78—80°. Die Farbreaktionen zeigen, daß Ambrain ein Sterin ist. Das Ambrain macht etwa 25% der Ambra aus. Der Hauptbestandteil ist die in CH₃OH l. fettartige Substanz, welche noch nicht näher untersucht wurde. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 31—42. 1925. Sep.) HESSE.

Yoshio Okahara, *Untersuchungen über Cetacea*. XV. *Über die Zusammensetzung des Flnvalblutes*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. schließen sich an die von SUDZUKI (Tohoku Journ. Exp. Med. 5. 419 [1924]) an. Es wird gezeigt, daß im allgemeinen das Blut des Finwales so wie das der übrigen Säugetiere zusammengesetzt ist. Auffallend ist nur ein hoher Gehalt an Fettsäuren u. häufig an Zucker. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 43—47. 1925. Sep.) HESSE.

Makoto Suzuki, *Untersuchungen über Cetacea*. XVI. *Über das Walfischfleisch*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Auf dem Markt gekaufte Seiwalfischfleisch enthält etwa 75% W.; die festen Stoffe enthalten 3—4% N (davon $\frac{1}{10}$ in l. Form), 0,8% l. Asche u. 0,5% unl. Asche. — Ein Trockenpräparat mit etwa 10% W. lieferte eine Asche, die auf 100 g Fleisch gerechnet enthielt: 0,57 g Cl, 1,68 g P₂O₅, 1,68 g H₂SO₄, 0,42 g Na₂O, 0,94 g K₂O, 0,03 g CaO, 0,13 g MgO, 0,035 g Fe. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 49—50. 1925. Sep.) HESSE.

Nobuyoshi Fuse, *Untersuchungen über Cetacea*. XVII. *Über die Peritonealflüssigkeit*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Aus der Bauchhöhle eines weiblichen Finwales, die beim Fang nicht verletzt war, wurden 8 Stdn. nach dem Tode einige Hundert ccm Peritonealfli. erhalten. Diese stellt eine fast klare, schwach bräunlichgelbe Fl. von D. 1,020 dar; die Rk. war schwach alkal. gegen Lackmuspapier;

Blutfarbstoff war nicht nachweisbar; die Gefrierpunktserniedrigung betrug 0,70°. Die Rkk. von RIVALTA u. von MORELLI waren negativ; verd. Essigsäure bewirkte keine Fällung. Die Zus. war in g für 100 cem Fl.: Feste Bestandteile 3,42; Harnstoff 0,006; NH₃ 0,008; NH₂-N 0,018; Kreatinin 0,01; Harnsäure Spur; Gesamt-N 0,542; N in nichtweißartigen Verb. 0,75; Gesamteiweiß 2,5; Zucker 0,065; A.-Extrakt 0,07; Gesamtasche 1,05; NaCl 0,8; H₂SO₄ 0,02; Phosphorsäure 0,08; K 0,03; Ca 0,01; Mg 0,06; Fe 0,0003. — Die Fl. enthielt geringe Mengen *Amylase*, keine Lipase oder Esterase; keine Fibrinase. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 51—53. 1925. Sep.) HESSE.

Yoshibomi Masumizu, *Untersuchungen über Cetacea*. XVIII. *Über den Zuckergehalt des Blutes*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Bei einer größeren Anzahl von untersuchten Tieren wurde stets Zucker in Blut (0,1—0,4%, in einem Falle 0,03—0,04%) u. im Serum (0,16—0,30%) gefunden. Die erhaltenen Werte sind verhältnismäßig hoch, werden aber als physiolog. Werte angesehen. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 55—60. 1925. Sep.) HESSE.

Shu Oikawa, *Untersuchungen über Cetacea*. XIX. *Über die Zusammensetzung von Sehne und Sklera. Darstellung von D-Aminobuttersäure aus Sklera*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Bei vergleichender Unters. der Sklera des Walfischauges u. der Sehne aus dem Schwanzmuskel zeigte es sich, daß das Eiweiß der Sklera mehr Monoaminosäuren als das der Sehne enthält, während die Diaminosäuren in der Sehne überwiegen. Die Sehne ist reicher an Asche u. Nicht-Aminostickstoff. — Aus der Sklera konnte *D-α-Aminobuttersäure*, C₄H₉NO₂, F. 301° (geschlossene Capillare), erhalten werden; sublimierbare büschelförmig angeordnete langgestreckte Blättchen. l. in W. u. CH₃OH, wl. in A. u. Ä.; [α]_D in W. +8,05°, in 20%ig. HCl +14,1°. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 61—67. 1925. Sep.) HESSE.

Makoto Suzuki, *Untersuchungen über Cetacea*. XX. *Über die Zusammensetzung des Harns von Delphinidae*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Die Harn von einem Grundwal u. zwei Tümmlern, die 8 Stdn. nach dem Tode aus der Blase entnommen wurden, ergaben folgende Analysenzahlen (in g pro 100 cem): D₁₁ 1,032; D₂₂ 1,052; D₂₀ 1,038; Gefrierpunktserniedrigung 2,005; 3,408; 2,278; Gesamt-N 1,747; 2,974; 1,764; Harnstoff 2,940; 5,250; 2,910; NH₂ 0,170; 0,145; 0,091; Kreatinin 0,162; 0,116; 0,156; Kreatin 0,187; 0,148; 0,137; Harnsäure 0,048; 0,036; 0,029; Cl 0,653; 0,848; 0,606; bei dem zweiten Tümmler ferner Ca 0,028 u. Mg 0,025. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 69—70. 1925. Sep.) HESSE.

Makoto Suzuki, *Über das Blut des Seebürs*. (Vgl. vorst. Ref.) Vergleichsweise mit dem Blut der Cetaceen wurde Blut des Seebürs untersucht. Die Zahl der roten Blutkörperchen ist ebenso hoch wie im Blut des Tümmlers; sie wurde zu 9,6 bis 11,2 Millionen ermittelt; der Hämoglobinwert nach SAHLI betrug etwa 160; in 100 cem Blut waren 81,7 mg Fe; D₁₈ 1,069—1,073; Gefrierpunktserniedrigung 0,70 bis 0,72°. Die Zus. des Blutes zweier Tiere war (in g je 100 cem): Gesamt-N 3,8501 u. 3,9630; Rest-N 0,0800 u. 0,0841; Harnstoff-N 0,0187 u. 0,0175; NH₂-N 0,0125 u. 0,0116; NH₂-N 0,0243 u. 0,0151; Kreatinin-N 0,0028 u. 0,0080; Kreatinin-N nach Hydrolyse 0,0067 u. 0,0095; Harnsäure-N 0,0082 u. 0,0100; Cl 0,3440 (bei Nr. 1); K u. Na als Chlorid 0,8420 (bei Nr. 1). Das Blut unterscheidet sich, wohl wegen der ähnlichen Lebensweise nicht von dem der Cetaceen, besonders der Delphinarten. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 71—72. 1925. Sep.) HESSE.

Maki Takata, *Untersuchungen über Cetacea*. XXI. *Über Enzyme des Pankreas*. (XX. vgl. vorvorst. Ref.) Das Pankreas des Wales steht nicht in unmittelbarer Verb. mit dem Darm; das Pankreassekret ergießt sich durch zahlreiche Ausführungsgänge in den starken Ductus hepaticus, welcher durch die Drüsenmasse

des Pankreas hindurch in das Duodenum führt. — Das Pankreas enthält stark wirksames *Trypsin* u. *Lipase*, dagegen nur geringe Mengen *Amylase*. Das Trypsin ist in einem Zymogenzustand. Saft von Seiwalpankreas hat wenig *Amylase*, nämlich D_{24}^{95} 0,5—1 (nach WOHLGEMUTH); bei Pottwal u. Delphin wird etwa der Wert 10 erreicht. — Möglicherweise hängen diese Tatsachen mit der ausschließlichen Fleischnahrung zusammen. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 73—89. 1925. Sep.) HESSE.

Shu Oikawa, *Untersuchungen über Cetacea. XXII. Vorläufige Untersuchung über den Gelenkknorpel des Wals.* (XXI. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch die X. Mitt.) Es wurde gefunden, daß die Gelenkknorpel des Wales aus den gleichen Bestandteilen wie die Knorpel von Landsäugetieren zusammengesetzt sind. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 91—95. 1925. Sep.) HESSE.

Makoto Suzuki, *Untersuchungen über Cetacea. XXIII. Über das Fruchtwasser des Pottwals.* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Die Zus. des Fruchtwassers von Pottwal ist (g je 100 ccm): W. 96,11; Trockensubstanz 3,89; Gesamt-N 0,216; Eiweißkörper (nach SCHEERER) 0,043 u. durch Essigsäurefällung 0,028; Harnstoff 0,064; NH_3 0,022; NH_3 -N 0,018; Harnsäure 0,004; Kreatin 0,014; Kreatinin 0,016; Fett 0,011; Cholesterin Spuren; Fructose 1,975; Cl 0,122; H_2SO_4 0,055; P_2O_5 0,008; K_2O 0,061; Na_2O 0,078; Ca 0,046; Mg 0,015; Fe 0,0004. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 97—101. 1925. Sep.) HESSE.

Ad. M. Brogsitter und **Wilh. Dreyfuß**, *Über die nervöse Beeinflussung der Nierensekretion.* (I. u. II. Mitt.) Unters. über die Beeinflussung der Nierenfunktion (W.-NaCl-Kreatinin- u. Harnsäureausscheidung) durch *Atropin* u. der *Phlorrhizinglykosurie* durch *Pilokarpin* u. *Atropin*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 349—70. 370—83. 1925. München, II. med. Klin.) OPPENHEIMER.

R. S. Aitken und **J. G. Priestley**, *Pituitrinwirkung am Menschen.* Vorl. Mitt. Die Wrkg. des Pituitrins auf den Blutdruck, die Zirkulation u. die Atmung sind gering u. schnell vorübergehend. (Journ. of Physiol. 60. XLIV. 1925.) MEIER.

Raymond Hamet, *Über einen neuen Fall von inverser Adrenalinwirkung.* Nach vorangehender *Yohimbini*njektion kommt es zu einer inversen *Adrenalin*-Rk., die Schlüsse auf ein unterschiedliches Verh. des Sympathikus (motorische u. hemmende Fasern) erlaubt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2074—77. 1925.) OPPENHEIMER.

A. Petrović, *Über die Wirkung von Atropin und Adrenalin auf die Magenentleerung beim Menschen.* Atropin verzögert die Magenentleerung (durch Sperrung des Pylorus?). Bei Adrenalin konnte eine solche Verzögerung nicht nachgewiesen werden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1619. 1925. Temir-Khan Schura.) HÜCKEL.

E. Boden und **F. Wankell**, *Experimentelle Studien zur Frage des Antagonismus von Insulin-Adrenalin.* Es scheint am isolierten Meerschweinchenidkarm ein Antagonismus Insulin-Adrenalin vorzuliegen. (Klin. Wchschr. 4. 1823. 1925. Düsseldorf, medicin. Poliklinik.) HÜCKEL.

J. Secker, *Eine Studie des Mechanismus der Insulinwirkung. I. Die Wirkung von Insulin und von Guanidinsalzen auf die Durchlässigkeit roter Säugetierblutkörperchen.* Wird zu Oxalatblut oder defibriniertem Blut Insulin gegeben, so verschwindet Zucker und Kochsalz aus der Blutfli., während der Gehalt des Gesamtblutes konstant bleibt. Bei Zusatz von Guanidincarbonat geschieht dieses ebenfalls in Oxalatblut, in defibriniertem Blut nur nach Zusatz von Calciumsalzen. (Journ. of Physiol. 60. 286 bis 292. 1925. Univ. of Durham, Dep. of Physiol.) MEIER.

P. J. Cammidge und **H. A. H. Howard**, *Der Einfluß des Insulins auf den Kohlehydratgehalt des Blutes und der Gewebe.* Bei kleiner nicht tödlicher Insulingabe sinkt der Gehalt des Blutes an Zucker u. Gesamtkohlehydrat ab, der Zucker nimmt relativ mehr ab, so daß die Differenz zwischen beiden, gleichzusetzen mit

nicht reduzierendem hydrolysierbarem Kohlehydrat, zunimmt. Bei tödlicher Dosis Insulin sinken beide Größen bis zum Tode kontinuierlich ab, doch wird die Differenz zwischen ihnen größer. Dabei sind in der Zus. dieses „Differenzwertes“ mehr u. mehr höhere Dextrine vorhanden. In der Leber u. den Muskeln findet sich nach dem Tode kaum noch Glykogen, während in Gehirn, Niere u. Herzmuskel noch reichlich vorhanden ist. (Journ. Metabol. Res. 5. 83—93. 1925. London.) MEIER.

P. J. Cammidge und **H. A. H. Howard**, *Der Einfluß des Insulins auf die Wirksamkeit des diastatischen Fermentes der Leber.* Die diastat. Wrkg. des Glycerol-auszuges getrockneter Leber zeigt in physiolog. Salzlösung von verschiedener [H] ein Maximum bei p_{II} 6,4—6,6 u. 8,0, ein Minimum um p_{II} 7,3. Insulin hemmt die diastat. Wrkg. im sauren Gebiet, Adrenalin steigert sie im alkal. Schilddrüsen-, Nebenschilddrüsen- u. Hypophysenextrakt haben keinen Einfluß. Die hemmende Wrkg. des Insulins im sauren Gebiet wird durch Adrenalin aufgehoben, die steigernde des Adrenalins durch Insulin nicht beeinflußt. Thyreoidin verstärkt die steigernde Wrkg. des Adrenalins, Parathyreoidinzusatz zu Insulin hemmt im alkal. u. sauren Gebiet. Die Hemmung durch Insulin + Parathyreoidin wird durch Adrenalin u. Pituitrin aufgehoben. Pituitrin ist ohne Wrkg. auf die Steigerung durch Adrenalin, hebt die Hemmung, die Insulin allein im sauren Gebiet zeigt, auf. Bei Zusatz von Insulin, Parathyreoidin, Adrenalin u. Thyreoidin zeigt die diastatische Wrkg. also denselben Typus wie ohne Zusatz. (Journ. Metabol. Res. 5. 95—105. 1925. London.) MEIER.

E. Hédon, *Die Wirkung des Insulins auf das Glykogen der Leber eines vollkommen pankreaslosen Hundes im Zustande der Inanition.* Ein Hund, der nach vollkommener Entfernung des Pankreas 4 Tage gelungert hatte, wurde nach mehrmaliger Injektion von Insulin getötet. Die Leber enthielt trotzdem noch 0,33% Zucker u. 0,63% Glykogen. (C. r. soc. de biologie 93. 596—98. 1925.) MEIER.

A. Grevenstak, **S. E. de Jongh** und **E. Laqueur**, *Über den Einfluß von Kohlenhydraten, Fetten und Eiweiß auf die Empfindlichkeit gegenüber Insulin.* Die Verss. ergaben, daß Kohlenhydrate u. Eiweiß die Insulinempfindlichkeit erhöhen, wogegen Fette wahrscheinlich eine Schutzwrkg. ausüben. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 1008—16. 1925. Amsterdam.) GRIMME.

Martin Nothmann, *Über die Verteilung des Insulins im Organismus des normalen und pankreasdiabetischen Hundes.* Sämtliche Organe n. Hunde enthalten blutzuckererniedrigende, insulinartig wirkende Substanzen. Nach dem Pankreas enthalten die Leber, Milz, Gehirn, Hoden, weniger Herz, Muskel, Schilddrüse, Blut, Niere die insulinähnlichen Stoffe. Nach totaler Pankreasexstirpation ist nur noch in der Leber Insulin zu finden, was zu der Annahme führt, daß der Gehalt der übrigen Gewebe an Insulin aus dem Pankreas stammt. Die Bedeutung des Leberinsulins u. die Frage, ob geringere Mengen Insulin in der Leber selbst gebildet werden, wird besprochen. Die Versuchsergebnisse erlauben ferner die Erörterung prinzipieller Fragen über die Zuckerkrankheit u. über den Ort der Wrkg. des Insulins (Leber oder peripherer Wrkgs.-Mechanismus). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 1—63. 1925. Breslau, Med. Klin.) OPPENHEIMER.

A. Wagner, *Einige Erfahrungen bei der Insulinbehandlung des Diabetes mellitus.* Klin. Beobachtungen. Wiedergabe der 2-jährigen Erfahrung an der Minkowskischen Klinik. Hinweis auf die Notwendigkeit aber auch Schwierigkeiten der Standardisierung am Menschen. (Klin. Wehscr. 4. 1767—71. 1925. Breslau, Med. Klin.) OPP.

J. Abelin und **E. Goldener**, *Zur Frage der Bekämpfung der Insulinhypoglykämie.* Die Blutzuckersenkung nach Insulincinspritzung ist geringer, wenn gleichzeitig per os *Dinatriumphosphat* gegeben wird (Tierverss.). Hinweis darauf, daß der Phosphatspiegel im Blut nach Insulin sinkt, daß also irgendwelche Beziehungen

zum Blutzucker (Kohlehydratstoffwechsel) bestehen. Phosphat allein beeinflußt den Blutzucker aber nicht. (Klin. Wehschr. 4. 1777—78. 1925. Bern, Physiol. Inst.) OPP.

M. M. Ellis und E. B. Newton, *Veränderungen der physiologischen Wirkung von Insulin als Folge der Einwirkung von ultraviolettem Licht*. Insulin, das in einer N-Atmosphäre in Quarzgefäßen ultraviolettem Licht ausgesetzt ist (19—48 Stdn.), hat seine hypoglykäm. Fähigkeiten verloren, es entstehen dabei sogar Substanzen, die eine Hyperglykämie zu erzeugen imstande sind. Wird das Insulin in Pyrexglas dem ultravioletten Licht ausgesetzt, so ändert sich die hypoglykäm. Kraft nicht. Das dem Handelsinsulin zugesetzte Tricresol kann als ursächliches Moment der Änderungen ausgeschlossen werden. Ozon mit freiem O₂ zerstört schon im Tageslicht die blutzuckererniedrigende Eigenschaft, läßt aber keine Hyperglykämie produzierende Substanzen entstehen. (Amer. Journ. Physiol. 73. 530—38. 1925. Univ. of Missouri, Depart. of Phys. a. organ. Chem.) OPPENHEIMER.

Heinz Lawaczeck, *Über die Hexosephosphorsäure des Blutes im normalen und diabetischen Organismus und ihr Verhalten gegenüber Adrenalin und Insulin*. Sinkt beim Diabetiker infolge der Diättherapie der Blutzucker ab, so sinken auch meist die Hexosephosphorsäurewerte des Blutes oder bleiben sich gleich. Sinkt trotz Behandlung der Blutzucker kaum, bessern sich aber die sonstigen Symptome, so konnte eine ganz besondere Steigerung der Hexosephosphorsäure festgestellt werden. Die Hexosephosphorsäure im Blute nimmt bei Injektion von Adrenalin ab, von Insulin zu, zeigt also genau das entgegengesetzte Verh. wie der Blutzucker. (Klin. Wehschr. 4. 1858—61. 1925. Gießen, medicin. Klinik.) HÜCKEL.

I. M. Rabinowitch, *Blutzuckerkurven nach Dihydroxyacetoneinnahme. Unter Mitarbeit von Althea B. Frith und Eleanor V. Bazin*. Auf Dioxyceton fällt der Blutzucker („insulinartige Wrkg.“) nach einer kurzen vorangehenden Blutzuckersteigerung. Dioxyceton kann im Blut nicht gefunden werden. (Journ. Biol. Chem. 65. 55—58. 1925. Montreal, Canada. Montreal General Hosp.) OPPENHEIMER.

Sergius Morgulis und O. Barkus, *Untersuchungen über die Glykolyse in vitro*. Der Glykolyse in vitro geht parallel eine B. von Milchsäure; sie ist also prinzipiell von den Vorgängen der Hypoglykämie, wie sie nach Insulin auftreten, zu unterscheiden. Wenn — es handelt sich um Verss. mit Blutkörperchen — keine Hämolyse auftritt, so bleibt der Wert für anorgan. P während der Glykolyse konstant. Auf Grund der Ergebnisse wird der Annahme widersprochen, daß bei dem Mechanismus der „in vitro-Hämolyse“ Hexosephosphat ein notwendiges Glied für das Verschwinden des Zuckers sei. (Journ. Biol. Chem. 65. 1—5. 1925. Omaha, Depart. of Biochem.) OPPENHEIMER.

H. Wastl und A. Seliskar, *Beobachtungen der CO₂-Bindung in dem Blute des Ochsenfrosches. (Rana Catesbiana)*. Das Blut des Ochsenfrosches bindet mehr CO₂, als Säugetierblut bei derselben Temp. Seine Rk. ist etwas alkalischer u. es ist weniger gepuffert. Das Hämoglobin scheint an der Pufferung wenig Anteil zu nehmen. (Journ. of Physiol. 60. 264—68. 1925. Cambridge, Physiol. Laboratorium.) MEIER.

Elizabeth Herdman Lepper und Sylvester Solomon Zilva, *Der Bicarbonatgehalt des Plasmas und die Wasserstoffionenkonzentration im Blut bei skorbutkranken Meerschweinchen*. p_H ist beim Meerschweinchen äußerst konstant, auch während der Skorbuterkrankung. Während dieser ist der an sich schwankende Bicarbonatgehalt vermindert u. zwar als Folge der Na- u. K-armen Diät, die den Skorbut veranlaßt. (Biochemical Journ. 19. 581—88. 1925. London, Lister Inst.) OPP.

C. M. Hasselmann, *Das Blutbild beim Arbeiten mit Blausäure und Zyklon-B. Eine gewerbehygienische Studie*. I. Mitt. Bei Blausäurearbeitern, die vermutlich eine wenn auch geringe Menge HCN aufgenommen haben, war der Hämoglobingehalt durchweg hoch u. auch die Erythrocytenzahl erhöht. Das Leukoeyten bild war

nicht wesentlich verändert. Die Befunde erinnern an das Bild der Polycythaemia rubra. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 106—20. 1925.) WOLFF.

J. W. Pickering und **H. G. Reeves**, *Die Koagulation des von Blutkörperchen befreiten Blutplasmas*. Vogelbutplasma, aus dem sämtliche Blutkörperchen, auch die Blutplättchen sicher entfernt waren, gerinnt, wenn es in Berührung mit Glas einige Zeit steht. Verschiebung der Rk. zum Neutralpunkt beschleunigt die Gerinnung. Auch nach der Entfernung des bei Kühlen auf 0° ausfallenden Thrombozyms (Nolf) tritt noch Gerinnung ein. (Journ. of Physiol. 60. 276—81. 1925. Kings College, London.) MEIER.

E. Sluiter, *Der Einfluß der Fructose auf die Blutgerinnung*. (Vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. I. 2515; C. 1925. II. 676.) Fructose bringt im Gegensatz zu anderen Zuckerarten (Glucose, Maltose, Lactose, Saccharose) Citratblut u. -plasma zur Gerinnung, nicht aber Blut, das durch Oxalat, MgSO₄ oder Defibrinieren ungerinnbar gemacht ist, dagegen wiederum Phosphatblut. Aus diesen Beobachtungen u. Verss. mit Lsg. von Fibrinogen in W. u. verschiedenen Salzlsgg. schließt Vf., daß Fructose wohl das Ca aus seiner Bindung an Citrat freimacht, welche Wrkg. an die Ketogruppe gebunden sein muß. In der Tat zeigte sich auch, daß nach Zusatz von wenig Fructose zu einem Gemisch von CaCl₂ + Na-Citrat (oder Metaphosphat), das für sich mit Oxalat keine Rk. mehr gibt, dieses nach einiger Zeit einen Nd. hervorruft. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 486—88. 1925. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Erich Schilling und **Rudolf Arnold**, *Die Beeinflussung des Diabetes mellitus durch die Injektion von Schwermetallen*. Die Verss. werden ausgeführt mit Elektroferrol, Novasurol, Collargol, Fulmargin, Salluen. Von 8 gesunden Personen zeigten 6 ein Abfallen des Blutzuckerwertes um 30—50% des Ausgangswertes. Bei Diabetikern zeigte sich in allen Fällen ein Abfall, der bis zu 50% des Ausgangswertes betrug; die Senkung erreichte in 4—6 Stdn. ihr Maximum, nach 8 Stdn. war nur ein geringer oder überhaupt noch kein Anstieg erfolgt. (Klin. Wchschr. 4. 1818 bis 1819. 1925. Chemnitz, Krankenh.) HÜCKEL.

A. Kurokawa, *Über die hämolytische und baktericide Wirkung verschiedener Arten von Metallpulvern*. I. Hämolytische Wirkung. Hämolyse konnte hervorgerufen werden durch Pulver von Mg, Zn, Fe u. Al, langsam auch durch Au u. Ag, ferner durch Kaolin u. Quarzsand, nicht durch Cu-Pulver. Das Optimum der Hämolyse hängt von der Menge des Pulvers u. Zeitdauer des Prozesses ab. Das Optimum beider ist bei den einzelnen Metallen verschieden. Zwischen den Blutkörperchen verschiedener Tierarten ergaben sich keine besonderen Unterschiede, Hammelblutkörperchen können als Muster dienen. Homologes Serum, frisch oder inaktiviert, hemmt die Metallpulverhämolyse, mit Ä. behandeltes in höherem Grade. Eiweiß u. Eigelb hemmen auch deutlich, ferner Gelatine, Agar u. Wittepepton in gelatinösem Zustande. Cu u. Mg schädigen das Komplement fast vollständig, Al u. Ag auffallend wenig, Au u. Zn anscheinend gar nicht.

II. Baktericide Wirkung. Bei Cu-, Ag-, Al-, Mg- u. Au-Pulver wurde oligodynam. Wrkg. festgestellt, bei Zn geringe, bei Fe keine. Dazu waren von Au nur 0,1 g für 100 ccm dest. W. oder u. Salzlsg. erforderlich, von den anderen 0,5 g. Gehalt der Lsg. an Cl⁻ wirkt anreizend auf die baktericide Kraft der Metalle, am deutlichsten bei Cu, dann bei Au, weniger deutlich bei Ag, bei Mg u. Fe nicht nachweisbar. Gegen verschiedene Bakterienarten treten besondere Wirkungsverschiedenheiten hervor. Wss. Al-Lsg. tötet Streptokokken in Verd. 1:32, ist gegen Ruhr- u. Typhusbacillen sehr schwach wirksam. Mg wirkt verhältnismäßig sehr stark auf Typhus u. Paratyphus A, schwach auf Paratyphus B u. Coli. Au erscheint stärker gegen Streptokokken als gegen Paratyphus B, Cu schwächer gegen

Coli als gegen Paratyphus A u. B. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 127—91. 1925. Sendai [Japan], Kaiserl. Univ.) SPIEGEL.

Dorothy B. Steabben, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung von Kolloiden*. I. *Die Wirkung kolloidaler Substanzen auf Blutelemente und Antikörpergehalt*. Unterss. über die physiolog. Wrkg. besonders auf das Blutbild nach Injektion von Fe- u. Ag-Solen, Gelatine, Agar, Pepton, Nucleinsäure, Methylenblau. Alle haben qualitativ gleiche Wrkg. Hydrophile Kolloide sind stärker tox. als Metallsole. (Brit. Journ. of exp. pathol. 6. 1—13. 1925. London, LISTER Inst.; Ber. ges. Physiol. 31. 873. 1925. Ref. RHODE.) OPPENHEIMER.

E. A. Hafner, *Viscosität und Kolloidzustand*. II. *Der Kolloidzustand des Euglobulins als Funktion des Dispersionsmittels*. (I. vgl. Klin. Wchschr. 4. 197; C. 1925. I. 2168). Durch Änderung des Dispersionsmittels wird das hydrodynam. wirksame Vol. des Eiweißes tiefgreifend geändert. Als Dispersionsmittel für Euglobulin diente das Ultrafiltrat. Außer typ. Elektrolyten werden die Euglobuline auch durch Stoffe mit weniger polarem Charakter beeinflusst; sie sind im Ultrafiltrat stabiler als in einer gleich konz. NaCl-Lsg. Die Konz. der Nichteiweißkörper im n. Serum schwankt beträchtlich; dadurch bestehen für hochstrukturierte Organ-eiweiße zu verschiedenen Zeiten verschiedene Dispergierungsmöglichkeiten. Neben der Individualität des Eiweißes ist für den kolloiden Zustand u. die Stabilität des Euglobulins die Komplexität des Ultrafiltrats wichtig, wobei Verschiebungen der Elektrolyt- u. Nichtelektrolytkonz. von Einfluß sind. (Kl. Wchschr. 4. 802—04. 1925. Basel, Univ.) v. HAHN.

Ludvig Hektoen und Kamil Schulhof, *Die Präcipitinreaktion mit Thyroglobulin*. Thyroglobulinpräcipitine scheinen für Thyroglobulin spezif. zu sein, aber nicht speziesspezifisch. Das Kaninchen kann ein Präcipitin für Kaninchen-thyroglobulin produzieren. Thyroglobulin kommt im Blut der menschlichen Vena thyreidea vor. Die Präcipitink. weist keinen Unterschied zwischen Thyroglobulin aus n. Schilddrüse u. aus Kropf auf. Die fötale menschliche Schilddrüse enthält Thyroglobulin vom 3.—4. Monat an. (Proc. National Acad. Soc. Washington 11. 481—84. 1925. Chicago, JOHN MC CORNICK Inst. f. infect. dis.) WOLFF.

Franz Heimann, *Über die Eignung verschiedener Serumarten als Kombinationsmittel bei der Antikörpererzeugung durch heterogenetische Organextrakte und Lecithin*. Durchweg erwies sich Schweineserum geeigneter als Pferdeserum. Die Versuchsergebnisse lassen ferner den Schluß wahrscheinlich erscheinen, daß die Syphilerreger sich im Gegensatz zu anderen Infektionserregern besonders gut zur B. von antikörpererzeugenden Kombinationswrkkg. eignen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 44—66. 1925. Inst. f. Krebsforsch.) SPIEGEL.

J. van der Scheer, *Flockungsreaktionen mit durch Injektionen von Organemulsionen erzeugten Immunsereen*. In schweren Fällen zeigten Sera von Tieren, die vorher alkoh. Organextrakte nicht floekten, nach Injektionen von Organemulsionen diese Fähigkeit. (Journ. Immunology 10. 735—39. 1925. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Franz Schütz, *Vergleichende Untersuchungen über Vermittlung der Komplementwirkung und Komplementinaktivierung durch Schlangengifte*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 105—26. 1925. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SPIEGEL.

Nobuyoshi Fuse, *Beiträge zur vergleichenden Biochemie des Harns*. Analysen der Harn einer großen Anzahl in längerer Gefangenschaft gehaltener Tiere werden in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Japan. Journ. medical Sciences Transact. Abt. II. 1. 103—10. u. 4 Tabellen. 1925. Sendai, Univ. Sep.) HESSE.

F.-V. v. Hahn, *Kolloidchemische Studien zur paroxysmalen Hämoglobinurie*. Blutige Harn zeigen hohe Oberflächenaktivität. Bei dieser Erkrankung haben

auch die blutfreien Harn bis 30%, gesteigerte Oberflächenaktivität. Zum Auftreten des Hämoglobins im Harn gehört I. Hämolyse, II. pathologische Permeabilität der Niere, da I. vorkommen kann ohne blutigen Harn. I besteht nur während des Anfalles, II immer, wodurch sich die beobachteten Erscheinungen erklären. (Münch. med. Wchschr. 1925. 1104—5. Hamburg. Kolloidbiol. Stat. Eppend. Krkhs.) v. HAHN.

Guy Sefton Lund und **Charles George Lewis Wolf**, *Der Glucosegehalt des normalen Harns*. Mit dem Barcroftschcn Differentialmanometer läßt sich im Harn, der der Hefegärung ausgesetzt ist, keine CO₂-Entw. feststellen, woraus geschlossen wird, daß der n. Harn frei ist von Glucose. (Biochemical Journ. 19. 538—40. 1925. Cambridge, ADDENBROOKES Hosp.) OPPENHEIMER.

H. J. Deuel und **W. H. Chambers**, *Die Ausscheidungsgeschwindigkeit eingenommenen Zuckers beim Phlorhizindiabetes*. Die Ausscheidungskurven für Glucose, Fructose, Galaktose beim hungernden, phlorhizindiabet. Hund sind nahezu gleich verlaufend. Lactose wird viel langsamer eliminiert. Fructose wird zu 100%, Galaktose bis zu 88% in Glucose umgesetzt. Welcher Zucker auch eingegeben wurde, alle hatten einen N-sparenden Einfluß. (Journ. Biol. Chem. 65. 7—20. 1925. New York, CORNELL Univ., Depart. of Physiol.) OPPENHEIMER.

Erwin Becher, *Das Zustandekommen der hellen Farbe des Schrumpfnierenharnes*. (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 857—60. 1925. — C. 1925. II. 1998.) HÜCKEL.

Hisao Shibuya, *Über die sensibilisierende Wirkung der Porphyrine*. Alle untersuchten Porphyrine — salzsaures Hämatoporphyrin, freies Hämatoporphyrin, kolloidales Hämatoporphyrin, Uro- u. Koproporphyrin — sensibilisieren. Serum schwächt die sensibilisierende Wrkg. ab oder hebt sie auf. Wenn porphyrinhaltige Harn nicht sensibilisieren, so beruht das auf den in diesen Harnen gefundenen Eiweißkörpern. (Strahlenther. 17. 412. 1924; Wien, Lupusheilst. Ber. ges. Physiol. 31. 806. 1925. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

Hisao Shibuya, *Über die Sensibilisation von Warmblütern durch Serum-Porphyringemenge. Zur Kenntnis des Hydroharnes*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Verabreichung eines längere Zeit konservierten Hydroharns an die Maus treten die Erscheinungen der akuten u. chron. Sensibilisation im Lichte auf. Serumzusatz braucht die Wrkg. in diesen Fällen nicht abzuschwächen. (Strahlenther. 18. 710—17. 1924; Wien, Lupusheilst. Ber. ges. Physiol. 31. 806. 1925. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

Hans Adolf Krebs, *Die Theorie der Kolloidreaktionen im Liquor cerebrospinalis*. (Vgl. Klin. Wchschr. 4. 1309; C. 1925. II. 951.) Die Kolloidrk. wie die Goldsol-, Benzocharz-, Mastix-Rk. usw., mit der Rückenmarkfl. werden an Hand allgemeingültiger kolloidchem. Gesetze, der Erfahrung mit diesen Rkk. u. besonderer Experimentalergebnisse des Vfs. als Flockungsvorgänge zwischen Eiweißkörpern, in erster Linie den Globulinen u. den negativen Suspensionskolloiden gedeutet, bei denen die anorgan. Ionen eine bestimmte Rolle spielen. Die Erscheinungen sind zu erklären mit der Annahme, daß zwischen den Kolloiden u. dem Globulin (Euglobulin) eine Adsorptionsverb. zustande kommt. Je nach Überwiegendem des einen Anteils treten die Eigenschaften der Adsorptionsverb. zutage. Die Eigenschaften setzen sich additiv zusammen u. lassen sich daher, wie die Flockungsbedingungen, theoretisch ableiten. Für letztere sind die [H.] des isoelekt. Punktes ausschlaggebend. Je geringer der Globulinanteil, desto höher [H.] des isoelekt. Punktes der Adsorptionsverb. Besprechung der Typen von Flockungskurven in patholog. Fällen u. ihre physikal.-chem. Deutung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 75—104. 1925. Berlin, III. med. Klin.) OPPENHEIMER.

Ettore Remotti, *Über den embryonalen Stoffwechsel der Teleostier. Die Aminosäurederivate aus dem Abbau der Embryohülle und ihre Beziehung zum Embryo*.

Es werden in der Embryonalflüssigkeit von Teleostiern Aminosäuren nachgewiesen, welche dialysieren u. nicht genauer chem. definiert werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 68—74. 1925. Som, Hydromechan. Labor.) HÜCKEL.

Charles Kayser, Eliane Le Breton und Georges Schaeffer, *Größe der Zellatmung und aktive Masse im Verlaufe der Organismenentwicklung*. Vff. untersuchten die Atmung verschiedener isolierter Gewebe der verschiedensten Tiere, besonders zu verschiedenen Stadien der Entw. Sie konnten feststellen, daß die Atmung homologer Gewebe verschiedener Individuen derselben Art um so größer ist, je mehr sie jüngeren Organismen angehörten. Untersucht wurden Embryonen von Leghornhühnern, Leghornhühner, Tauben u. Ratten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 255—57. 1925.) HAASE.

Robert O. Loebell, *Beiträge zur Atmung und Glykolyse tierischer Gewebe*. Die anaerobe Glykolyse des Froschrückenmarks, der grauen Substanz des Rattenhirns (I), des Rattencarcinoms u. des Hautepithels neugeborener Mäuse wird durch Narcotica schwächer gehemmt als die Atmung. Untersucht wurden 3%ig. Äthylurethan, gesätt. Phenylurethan, 10%ig. A., gesätt. Heptylalkohol u. 0,02%ig. Thymol. NaF hemmt umgekehrt die Atmung stärker als die Glykolyse. — In Verss. mit I wird bei der anaeroben Glykolyse Milchsäure außer von Glucose nur noch von Mannose u. in geringem Maße von Hexosephosphorsäure gebildet. Glykogen, Fructose, Maltose u. Saccharose glykolysieren nicht. Wie bei der Narcosehemmung entspricht auch hier die Glykolyse der Hirnrinde der des Carcinoms, nicht der des Muskels (MEYERHOF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 188. 114; C. 1921. III. 892). Von den Triosen waren Glycerinaldehyd u. Dioxyceton unwirksam, Methylglyoxal wirksam (vgl. MEYERHOF, Biochem. Ztschr. 159. 432; C. 1925. II. 1448). — Die Atmung wird außer von Glucose u. Mannose auch von Fructose (respirator. Quotient = 1) u. etwas weniger von Maltose aufrechterhalten, ferner von Milchsäure u. Brenztraubensäure (vgl. MEYERHOF, LOHMANN u. MEYER, Biochem. Ztschr. 157. 459; C. 1925. II. 317). — Zusatz von Zucker u. Milchsäure schränkt die NH₂-Abspaltung von I (Eiweißverbrennung) absol. wenig ein; infolge der stärkeren Atmung steigt jedoch das Verhältnis verschwundene Mol. O₂: gebildete Mol. NH₃, das ohne Zusatz 4,8—8,4 beträgt, mit Zucker auf etwa 35, mit Na-Lactat auf 12 bis 20. In Verb. mit dem Verh. der Fructose bei der Atmung ist es wahrscheinlich, daß die Oxydation der Milchsäure erst nach der Rückverwandlung in Zucker erfolgt. Die direkte Verbrennung der Milchsäure kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. (Biochem. Ztschr. 161. 219—39. 1925. Berlin-Dahlem, K. W. I. f. Biologie.) LOHMANN.

L. Randoïn, J. Alquier, Asselin und Charles, *Ernährungsleichgewicht und die relativen Verhältnisse von Mineralsalzen und Zucker einer Nahrung*. Wachstums-tierverss. an Ratten, in denen die Nahrung durch quantitative Veränderungen der Komponenten (Salze, Kleie, Casein, Butter, Saccharose) variiert wird. Es resultiert ein bestimmtes Optimum unter den verschiedenen Mischungsverhältnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2063—65. 1925.) OPPENHEIMER.

S. Zilva, *Jüngste Fortschritte in der Vitaminforschung*. Übersichtsvortrag. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 445—50. 1925.) OPPENHEIMER.

Sylvester Solomon Zilva, *Die antiskorbutische Fraktion des Citronensaftes*. III. (II. vgl. Biochemical Journ. 18. 632; C. 1924. II. 1943.) Bas. Pb-Acetat fällt die Antiskorbutfraktion im Citronensaft (ZILVA, Biochemical Journ. 18. 632), neutrales Pb-Acetat fällt die Fraktion nicht. In einigen Partien konzentrierter Antiskorbutfraktion wurden kleine Mengen Amino- u. Amido-N gefunden, die aber nur einen Teil des Gesamt-N ausmachen. Beziehungen zwischen Amido-N u. antiskorbut. Eigenschaften sind nicht vorhanden. (Biochemical Journ. 19. 589—94. 1925. London, Lister Inst.) OPPENHEIMER.

Erich Loewy, *Der Einfluß des Degermverfahrens auf die antiskorbutischen Eigenschaften der Milch*. Die Angabe, daß durch das Degermverfahren (Vorwärmen auf 60°, Erhitzen während 30 Min. auf 63—65° in Stahlflaschen) der „Rohmilchcharakter“ erhalten bleibe, ist nicht richtig. Die antiskorbut. Eigenschaften sind, wie Meer-schweinchenverss. zeigen, verloren gegangen. (Klin. Wchschr. 4. 1776. 1925. Köln, A. v. Oppenheimsches Kinderspit.) OPPENHEIMER.

F.-V. v. Hahn, *Kolloidbiologische Studien über Oberflächenaktivität und Vitaminwirkung*. I. u. II. Mitt. I. *Über den vitaminoiden Zustand*. Die Substanzen, die als vitaminhaltig gelten, zeichnen sich durch hohe Oberflächenaktivität aus. Dies gilt vor allem für die wasserlös. Vitamine B u. C. Die Vitamine sind keine chem. definierten Körper, sondern man hat von einem vitaminoiden Zustand zu sprechen, der durch eine bestimmte Oberflächenaktivität gekennzeichnet ist. Die Vitamine sind außerdem molekular-dispers in W. gelöst. Nach BRINKMAN und v. SZENT-GYÖRGY wird eine Membran für Kolloide permeabel, wenn sie mit oberflächenaktiven Substanzen behandelt wird; im Anschluß an diesen Befund erklärt Vf. die Vitaminwrkg. so, daß die Membran des Verdauungstrakts für Kolloide oder diesem Verteilungszustand nahestehende Dispersoide permeabel gemacht wird. Der avitaminot. Zustand stellt einen partiellen Hunger dar; vom allgemeinen Hunger unterscheidet er sich dadurch, daß molekular-disperse Nahrungsbestandteile noch dem Körper zur Verfügung stehen.

II. *Oberflächenaktivität und Vitamingehalt der Nahrungsmittel*. Zusammenfassung der bisher üblichen Methoden u. Rechnungsarten zur Best. der Oberflächenaktivität, für die als Maßsystem 1 Graham (*Gh*) = 1% Erniedrigung der Oberflächenspannung des Lösungsm. eingeführt wird. Für 51 Nahrungsmittel-extrakte wird die *Gh* bestimmt u. mit dem Vitamingehalt nach FUNK verglichen. In 90% geht hoher Vitamingehalt mit starker Oberflächenaktivität parallel. In den anderen Fällen ist die *Gh* zu hoch im Verhältnis zum Vitamingehalt. Diese Extrakte bewirken jedoch keine Permeabilitätssteigerung des Ultrafilters; es zeigt sich, daß bei ihnen der oberflächenaktive Anteil kolloid gelöst ist. Ausnahmslos bestätigen diese Ergebnisse die Hypothese, wonach die Vitaminwrkg. durch einen molekular dispersen oberflächenaktiven Zustand charakterisiert ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 208. 732—44. 745—60. 1925. Hamburg.) V. HAHN.

H. Beumer, *Über das Rachitisproblem und die Wirkung ultravioletter Strahlen auf das Cholesterin*. Nur mit ultraviolettem Licht bestrahltes Cholesterin besitzt antirachit. Eigenschaften. Vf. suchte in der Annahme, daß durch die Bestrahlung eine andere Substanz entsteht, die Abnahme des Cholesterins unter der Bestrahlung mittels Digitoninfällung festzustellen. Es zeigte sich, daß das Cholesterin durch Bestrahlung einen merklichen Anteil seiner Digitoninfällbarkeit einbüßt, also in seiner Struktur verändert wird; jedoch behält selbst lange bestrahltes Cholesterin zum weitaus größten Teil seine Digitoninfällbarkeit. (Münch. med. Wchschr. 72. 1585—86. 1925. Königsberg, Kinderklinik.) HÜCKEL.

H. H. M. Bowman und **Martin A. Yee**, *Vitamin B-Krystalle aus der Mungbohne*. Getrocknete u. gemahlene Mungbohnen mit 80% Methylalkohol + 2% HCl am Rückflußkühler 3 mal ausgekocht. Filtrate unter vermindertem Druck eingengt, bis aller Methylalkohol abdest. Ndd. durch Filtration, Fette, organ. Säuren durch Ä.-Ausschüttelung entfernt. Lsg. bei schwefelsaurer Rk. mit Phosphorwolframsäure gefällt. Nd. mit acetone. Baryt-Lsg. zerlegt, Filtrat nacheinander mit H₂SO₄, Bleiacetat, H₂S behandelt; Lsg. eingedampft auf 3% der ursprünglichen Raummenge der vereinigten Extrakte. Es erscheinen nadelförmige, farblose Krystalle, die bei weiterem Einengen zur bräunlichen Masse zusammenfließen. Umkrystallisieren aus 80%ig. A. Krystalle bräunen sich bei Erhitzen auf 245°, schmelzen bei 320°, keine Rk. auf Harnsäure, Aminosäuren oder Eiweiß. Br-W. erzeugt gelben Nd., Reagens

von Folin-Macallum Blaufärbung. Physiolog. antineuritische Effekt der Krystalle nachweisbar. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. 22. 228—31; Ber. ges. Physiol. 31. 843. 1925. Ref. WIELAND.)
OPPENHEIMER.

Ernest Tso, *Ein Verfahren zur Darstellung einer von Vitamin A freien Grundkost*. Einw. eines erwärmten Druckluftstroms auf die Futtermittel in bestimmter Anordnung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. 22. 265—66. Pecking, union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 31. 842—43. 1925. Ref. WIELAND.)
OPPENHEIMER.

Montrose T. Burrows, *Untersuchungen zur Ergründung der biologischen Bedeutung der Vitamine*. In einer künstlich zusammengesetzten Kost für Ratten kann autolytierte Hefe durch eine 2 Tage alte Kultur (Kartoffelbrühe) von *Bac. tumefaciens* oder *Bac. campestris* bzgl. Vitamin-B ersetzt werden. Aufstellung einer Krebshypothese im Zusammenhang mit der genannten Erscheinung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. 22. 241—45. St. Louis, Banard free skin a. Cancer hosp.; Ber. ges. Physiol. 31. 842. 1925. Ref. WIELAND.)
OPPENHEIMER.

Philip Eggleton und Louis Gross, *Mitteilung über den Blutzuckerspiegel von Ratten, bei kompletter und Vitamin-B-freier Nahrung*. Die Zuckerresorption wird durch vitaminfreie Diät nicht beeinträchtigt, der Glykogengehalt der Leber nimmt ab. Vitamin B, als Hefeextrakt gegeben, hebt den Appetit, während Fleischextrakt in dieser Beziehung bei insuffizienter Nahrung vollkommen ohne Einw. bleibt. (Biochemical Journ. 19. 633. 1925. London, Univ. Coll. Dep. of Pharmac.)
OPPENH.

Alfred Louis Bacharach, *Mitteilung zur Vitamin-B-freien Diät von Drummond und Watson*. Methodisches für biolog. Vitaminverss. (Biochemical Journ. 19. 638 bis 640. 1925. London NW. Glaxo House.)
OPPENHEIMER.

Zenon Wierzchowski, *Vitaminstudien*. II. Unterss. über den Kohlehydrat- u. N-stoffwechsel bei Avitaminosen. Nach Vf. wäre die Avitaminose (B-Faktor?) ein Komplex von Störungen, der auf herabgesetzter Assimilation resorbierter Nahrungsstoffe (speziell Eiweiß) beruht. (Mém. de l'inst. nat. déconom. rurale à Pulawy 5. 15—69. 1924; Ber. ges. Physiol. 31. 841—42. 1925. Ref. КОРЬС.)
OPPENHEIMER.

A. Bickel, *Zur Physio-Pathologie der Avitaminose*. Die Wrkgg. von anorgan. Salzen auf den Stoffwechsel werden hervorgehoben, ihr Fehlen wirkt ähnlich wie das Fehlen von Vitaminen. Über deren Schicksal im Körper ist wenig bekannt, doch scheiden die Nieren keine Vitamine aus. — Die patholog. Befunde bei Avitaminose werden geschildert (Atrophie u. Degeneration, ausnahmsweise Entzündungen). Die Erscheinungen sind mannigfaltig, primäre u. sekundäre Wrkgg. oft schwer zu unterscheiden, namentlich bei langdauernder Krankheit. Die Verfolgung des Gasstoffwechsels zeigt anfangs einen erhöhten Sauerstoffverbrauch, bei fortgeschrittener Erkrankung einen verminderten, u. infolgedessen Untertemp., ferner Gewichtsabnahme auch bei Aufnahme von calorienreicher Nahrung. Die Erscheinung des *verminderten Sauerstoffverbrauches* ist ein primäres Symptom der Avitaminose. Der *Stickstoffumsatz* ist kompliziert, er wird erst allmählich negativ, zum Schluß kann wieder eine kurze Retention eintreten. In den letzten Stadien tritt Acidosis auf. Der Ammoniak- u. Aminosäuregehalt des Harns ist gegenüber dem an Harnstoff hoch. Der Stickstoffgehalt des Blutes steigt in den letzten Stadien, namentlich der an Aminosäuren: der Zerfall der Nukleine u. des Protoplasmas wächst zuletzt stark. Vorher findet ein Abbau der Fettsubstanz statt. Die Leber verarmt an *Glykogen*, obwohl solches neu gebildet werden kann. Avitaminose bringt einen diabet. Zustand hervor, wie durch Verss. mit Insulin gezeigt wird. Die Veränderungen im Fett- u. im Kohlehydratstoffwechsel gehen parallel. (Vox medica 1. 90—96. 142—50. 1925. Berlin, Pathol. Inst. Univ.)
W. A. ROTH.

X. Chahovitch, *Experimentelle Beriberi und Insulin*. Das Insulin, welches bei der n. Taube nur eine geringe Senkung der Temp. hervorruft, verstärkt bei

beriberikranken Tauben die vorhandenen Krankheitssymptome, ruft neue nervöse Symptome hervor u. erniedrigt die Temp. in Maximum der Wrkg. um 3 Grad. Die Erscheinungen verschwinden nach einiger Zeit. (C. r. soc. de biologie 93. 652—55. 1925. Belgrad, Physiol. Inst.) MEIER.

H. W. Bainbridge, *Die herabgesetzte Empfindlichkeit von mit kohlehydratfreier fettreicher Nahrung gefütterten Mäusen, und Ratten gegenüber Insulin.* Bei kohlehydratfreier fettreicher Nahrung zeigen nur 13,7% der mit einer bestimmten Dosis Insulin gespritzten Tiere Symptome, während bei derselben Dosis 75% der Tiere, die ausschließlich mit Kohlehydrat ernährt waren, Symptome zeigten. Der Gehalt der Nahrung an Vitamin A ist dabei ohne Einfluß. (Journ. of Physiol. 60. 293 bis 300. 1925. Wellcome Phys. Res. Lab.) MEIER.

Rudolf Ehrenberg, *Über tryptische Verdauung bei schwacher Enzymkonzentration.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 153. 362; C. 1925. I. 1883.) Beim Altern von *Pankreas*sgg. wurde, deren trypt. Kraft in verschiedener Weise verändert. Z. B. verbesserte sich die Wrkg. auf Casein, während die Wrkg. auf Wittepepton schlechter wurde. — In durch Zentrifugieren mit substrathaltiger Lsg. erhaltenen Auszügen ist die Wirksamkeit des Enzyms gesteigert. — Bei Einw. verschiedener Enzymmengen auf Casein unter gleichzeitiger Entfernung der Spaltprodd. mittels Dialyse zeigte es sich, daß die Menge der einzelnen Spaltprodd. mit der Enzymkonz. wechselte. Verschiedene Enzymkonz. bedingen also nicht lediglich eine zeitliche Änderung der Abbaugeschwindigkeit, sondern es findet auch ein qualitativ verschiedener Verlauf des Abbaues statt. Dementsprechend ergab auch die Analyse der Bausteine am Anfang des Vers. u. nach längerer Hydrolyse eine Verschiedenheit. (Biochem. Ztschr. 161. 348—60. 1925. Göttingen, physiol. Inst.) HESSE.

W. J. Dakin und Catherine M. G. Dakin, *Das Sauerstoffbedürfnis von einigen Wassertieren und ihr Verhalten zur Nahrungsquelle.* Zusatz von *Glycerin* oder *Asparagin* zum Wasser, in denen Fische ohne sonstiges Futter gehalten werden, macht keinen Unterschied für die Lebensdauer der Tiere, ebensowenig ein Mehrverbrauch an O₂. — Prinzipielle Erörterungen über Ernährung u. Stoffwechsel von Wassertieren. (Brit. journ. of exp. biol. 2. 293—322. 1925. Ber. ges. Physiol. 31. 825—26. 1925. Ref. CORI.) OPPENHEIMER.

James W. Sherrill, *Stoffwechselbeobachtungen an Geisteskranken.* Bei verschiedenen Geisteskranken (Dem. praecox, Epilepsie, Man.-Depr. Irresein, Imbecillität, u. a.) wurde der Gehalt an Cl, Zucker u. Harnstoff im Blut u. Urin, die Zuckertoleranz u. die Veränderung dieser Größen bei salzfreier Nahrung u. vollkommenem Hungern untersucht. Es konnten im wesentlichen keine Abweichungen von den Befunden bei geistig gesunden Patienten festgestellt werden. (Journ. Metabol. Res. 5. 129—43. 1925. Morristown, Psychiatr. Institut.) MEIER.

Pietro Ottonello, *Stickstoffstoffwechsel und Trockenmilch.* Der N-Stoffwechsel des mit Trockenmilch ernährten Säuglings unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Brustkinds. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 24. 231—35. 1925. Sassari, Kinderklinik.) HÜCKEL.

Inosuke Noguchi, I. *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel.* Die Art der Serumgewinnung ist für die Best. seines Ca- u. Na-gehalts gleichgültig. Für die K-Best. sind nur frische Sera, d. h. solche, die möglichst kurz über Blutkörperchen standen, zu benutzen, da längeres Stehen die K-Werte erhöht. Der K-Wert steigt nach KCl-Zufuhr. Bei der *Novaswol*-Diurese sinkt der K-Gehalt der Ödem-Fl., während er im Serum ansteigt.

II. *Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel bei Nierenkranken.* Bei Nierenkranken lagen die Ca-Werte des Blutes in n. Grenzen. Der Na-Gehalt war mitunter auffallend niedrig. Die K-Werte zeigten Schwankungen, die jedoch nicht mit der Erkrankung oder ihrer Schwere in Zusammenhang gebracht werden konnten.

Bei entnirten Hunden wurden sehr hohe Zahlen für K gefunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 64—72. 73—77. 1925. Würzburg, Med. Klin.) OPPENH.

William Godden und Alfred D. Husband, *Einige Betrachtungen über den Mineralstoffwechsel von Meierci-Tieren*. Übersichtsreferat, besonders die Bedeutung der Salze für den wachsenden Organismus berücksichtigend. (Chemistry and Ind. 44. 671—74. 1925. Aberdeen, Rowett Research Inst.) OPPENHEIMER.

John Boyd Orr, Hugh Edward Magee und John Mc Askill Henderson, *Der Effekt des ultravioletten Lichts auf den Mineralstoffwechsel des milchgebenden Tieres*. Vorl. Mitt. Bei Bestrahlung vermindert sich der Ca-Verlust lactierender Ziegen u. zwar in der Hauptsache auf Konto der mit den Faeces ausgeschiedenen Ca-Menge. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Resorptionsverhältnisse gebessert werden. (Biochemical Journ. 19. 569—72. 1925. Aberdeen, Rowett Research. Instit.) OPPENHEIMER.

Francis Charles Kelly, *Der Einfluß kleiner Mengen von Kaliumjodid auf die Stickstoff-Phosphor- und Calciumassimilation beim wachsenden Schwein*. Zusatz kleiner Mengen (0,5—0,004 g, oder 0,025% der Nahrung) von KJ verursacht eine gesteigerte Assimilation u. Retention von N u. P beim jungen Schwein. Die Wrkg. auf dem Ca-Stoffwechsel ist weniger ausgeprägt. (Biochem. Journ. 19. 559—68. 1925. Aberdeen, Rowett Research Inst.) OPPENHEIMER.

Laurence G. Wesson, *Über eine mögliche Beziehung von Arachidonsäure zu gesättigten Fettsäuren im Fettsäurestoffwechsel*. Die frühere Methode zur Isolierung der Arachidonsäure in Form ihres Octobromids (vgl. Journ. Biol. Chem. 60. 183; C. 1924. II. 995) wird folgendermaßen geändert: 50—100 g maceriertes Gewebe werden in der Kälte 24 Stdn. mit 95%ig. A. in 3 Portionen entwässert, dann 6 Mal mit Ä. extrahiert, die vereinigten alkoh. u. äth. Extrakte mit dem gleichen Vol. $\frac{1}{2}$ -gesätt. NaCl-Lsg., die für 1 l 20 ccm 10%ig. HCl enthält, verd., die wss. Schicht gut mit Ä. extrahiert. Die gewaschenen äth. Auszüge werden unter vermindertem Druck auf ein kleines Vol., dann in gewogenem Kolben bis zur Trockne dest., der Rückstand nach Wägung in absol. Ä. gel. u. mit Br-Dampf, der mittels CO₂-Stromes auf die Oberfläche geleitet wird, unter Eiskühlung bis zu tieferer Färbung behandelt. Nach 2-tägigem Stehen an kühlem Orte wird der Nd. in gewogenem Zentrifugenröhrchen zentrifugiert, mit Ä. u. A. gewaschen u. über Nacht mit konz. HCl bei 40° digeriert, dann mit W., A. u. Ä. gewaschen u. bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Man erhält so das Gewicht der Octobromarichidinsäure, durch Multiplikation mit 0,3225 daraus das Gewicht der ursprünglich vorhandenen Arachidonsäure u. durch Vergleich mit der ersten Wägung das „Verhältnis“ der Arachidonsäure zu den gesamten in Ä. l. Substanzen.

Mit Hilfe dieses Verf. wurde eine beträchtliche Zunahme des Arachidonsäuregehaltes bei Ratten in Perioden von akt. Fettstoffwechsel, aber wahrscheinlich unternormalem Glucosestoffwechsel festgestellt. Die Zunahme äußert sich verhältnismäßig am stärksten in der Leber. Bei Ratten, die längere Zeit mit einer von Fett u. überhaupt in Ä. l. Stoffen freien Kost ernährt wurden u. bei solchen, die infolge von Vitamin A-armer Ernährung in schwerem Unterernährungszustande waren, fand sich keine wesentliche Änderung des Arachidonsäuregehaltes. Arachidonsäure wurde ferner in allen untersuchten Geweben des Hundes gefunden, u. es wird vermutet, daß sie ein Zwischenprod. im Stoffwechsel wenigstens eines Teiles der Fettsäuren mit < 20 C-Atomen sei. (Journ. Biol. Chem. 65. 235—50. 1925. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

W. Cramer und R. J. Ludford, *Celluläre Veränderungen im Darm bei der Fettresorption*. Mkr. Veränderungen in dem Golgischen App. der Darmepithelien bei der Fettresorption scheinen darauf hinzudeuten, daß diese App. der Ort für

die Resynthese der als Glycerin u. Fettsäure in die Zelle aufgenommenen Fette sind. (Journ. of Physiol. 60. 342—46. 1925. Lab. of the Imp. Cancer Res. Fond.) MEIER.

P. György, *Über den autolytischen Abbau organischer Phosphorverbindungen in Geweben. Beitrag zur Bedeutung der organischen Phosphorverbindungen.* Die Abspaltung von anorgan. P aus organ. P-Verbb. ist im Blut an die Wrkg. von Phosphatasen gebunden. Erhitzen auf 80° u. Zusatz von Fermentgiften (NaF, Oxalat) hemmen die Phosphatspaltung. Hämolyse durch Hypotonie oder Saponin verringert nach anfänglicher Förderung den Zerfall. Im Blut u. im Gewebsbrei von Leber, Niere, Gehirn u. Herzmuskel ist die Autolyse im Bereich $p_{H} = 6,0$ bis 7,9 am größten, ohne daß ein ausgesprochenes Maximum vorliegt. K⁺, Lactat⁻ in geringer Konz. erhöhen, Ca⁺⁺, Lactat⁻ in stärkerer Konz. vermindern den Abbau. — Vf. erörtert Beziehungen zwischen den P-haltigen Substanzen des Muskelgewebes u. der anderen Organe; er vermutet u. a., daß die bei der Nervenreizung in Freiheit gesetzten Phosphate die Ca-Ionisation beeinflussen, ferner, daß zumindest ein Teil der Harnphosphate in den Nierenzellen abgespalten wird. (Biochem. Ztschr. 161. 157—77. 1925. Heidelberg, Kinderklin.) LOHMANN.

M. Frhr. v. Falkenhausen und **B. Boehm**, *Über die Möglichkeit von Leberfunktionsprüfungen mit Aminosäuren.* Während die Bedeutung der Leber bei der Harnstoffbildung aus Ammoniak als erwiesen gilt, erfolgt der Desamidierungsprozeß ohne wesentliche Beteiligung der Leber, so daß die Möglichkeit einer Leberfunktionsprüfung mit Aminosäuren abgelehnt werden muß. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1571. 1925. Breslau, medicin. Klinik.) HÜCKEL.

W. H. Chambers und **H. J. Deuel**, *Tierische Calorimetrie.* 30. *Der Stoffwechsel des Glycerins im Phlorhizin-Diabetes.* Im phlorhizindiabetischen Hund wird eine bestimmte Menge eingeführten Glycerins praktisch so gut wie vollkommen in Glucose übergeführt. Die Verminderung des respirator. Quotienten entspricht auch der Oxydation von 2 Atomen H, wie sie bei Rk.: Glycerin \rightarrow $\frac{1}{2}$ Glucose frei werden. (Journ. Biol. Chem. 65. 21—29. 1925. New York, Cornell Univ. Depart. of Phys.) OPPENHEIMER.

H. Zwaardemaker und **T. P. Feenstra**, *Kathodenstrahlen als Kaliumersatz.* Die Verss. zeigen, daß unter geeigneten Bedingungen, auch Kathodenstrahlen im Stande sind einem durch K-Entziehung zur Ruhe gekommenen Herzen die verschwundenen automat. Bewegungen zurückzugeben. Man hat demnach neben den Mesothorium- u. Ra-Strahlen auch Kathodenstrahlen als physiolog. Agens zu setzen. Die Art der Wiederbelebung war durch das Organ u. nicht durch die Reizwrkg. best. Wieviel von der Strahlung den nodus atriventricularis erreicht, läßt sich vorläufig nicht sagen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 573—78. 1925.) K. WOLF.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie (April bis Juni 1925).* (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 46. 481; C. 1925. II. 579.) (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 789—804. 817—30. 1925. Bonn.) SPIEGEL.

Michael Rózsa, *Einteilung der Salze nach ihrem Jodgehalt und das Jodierungsverfahren zur Bekämpfung des Kropfes.* Vf. erörtert den J-Gehalt des Salzes, den Zusammenhang des Auftretens des Kropfes mit dem J-Mangel, die Zunahme des Kropfes in Budapest u. Ungarn durch Änderung der Ernährung in der Nachkriegszeit u. fordert für Österreich obligator. Jodzusatz zum Speise- u. Viehsalz u. die Begünstigung der Seefischeinfuhr. (Kali 19. 313—15. 1925. Graz [Steiermark].) JU.

Frank P. Underhill und **George T. Pack**, *Das pharmakologische Verhalten der Äpfelsäure und ihrer Salze.* Äpfelsäure Salze wirken in höheren Dosen z. T. als Cathartica. Die Peristaltik des Katzendarms wurde von geringen Mengen N-Malat (I) erhöht, von größeren (0,1%) herabgesetzt. Ascaris mystax wird in I-Lsgg.

stark gereizt. — Bei subcutaner Einführung von I ist die tödliche Dosis für Ratten 3 g/kg Tier, für Kaninchen 1,5 g; die Vergleichszahlen für Na-Tartrat sind 3,5 g bzw. 1 g. Bei I lag als Todesursache nicht Nephritis vor; der Organismus scheint die Malate mehr oder weniger vollständig verbrennen zu können. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 467—85. 1925. New Haven [Conn.], Yale Univ.) LOHM.

P. J. Hanzlik und N. E. Presho, *Die Salicylate* XV. XVI. *Das Freiwerden von Salicylsäure aus Salicyl-salicylat und dessen Ausscheidung*. Verss. in vitro u. am Menschen mit „Salysal“ (früher Diposal) dem Salicylsäureester der Salicylsäure. Eine Zers. in vitro geht in gepufferten Lsgg. nur sehr langsam vor sich. Damit steht in Zusammenhang die bessere Bekömmlichkeit von Seiten des Magens. Etwa 63% der gesamten Einnahme des Salicylsäuremoleküls erscheint im Harn, 10% davon (d. h. 6%, im Mittel, der eingenommenen Menge) erscheinen als Ester wieder, die restlichen 90% sind salicylsaure Salze.

XVI. *Das Freiwerden von Salicylsäure aus Methylsalicylat und dessen Ausscheidung; mit einer Bemerkung über die unregelmäßige Giftigkeit des Esters bei Menschen*. Die Zers. des Methylsters in vitro geht ebenfalls sehr langsam vor sich. Galle u. Pankreassaft hemmt die Zers., wenigstens eine bestimmte Zeit. In den aufgeführten Verss. kam es im Mittel zu einer Gesamtausscheidung von 50,8% der eingenommenen Salicylsäure, davon waren nur 0,21%, im Mittel, Methylsalicylat. Die wechselnde Giftigkeit (widersprechende Literaturangaben) ist auf eine relativ langsame u. unregelmäßige Resorption des Esters zurückzuführen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 61—80. 1925. Francisco, Dep. of Pharmacol.) OPPENH.

N. Okunew, *Studien über parenterale Resorption*. III. Mitt. *Versuche der Beeinflussung der intraperitonealen Resorption von Trypanblau*. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 149. 534; C. 1924. II. 1822.) Die intraperitoneale Resorption (Kaninchen) von Trypanblau wird bei Anwendung hyperten. Farbstofflsgg. beeinträchtigt, bei Änderung der [H⁺] nach der alkal. oder sauren Seite beschleunigt. Von den resorptionshemmenden Verbb. verzögern die Resorption *Adrenalin* u. *A.*, während *Campheröl* beschleunigend wirkt u. *Oliveöl* ohne Einfluß bleibt. Zusatz von Salzen, Säuren u. Alkalien zur Farbstofflsg. verringert demgegenüber die Diffusion von Trypanblau in feste Gallerte; die übrigen Verbb. sind hier ohne Wrkg. — Der Beeinflussung der Resorption liegt zum Teil eine Änderung der physikal.-chem. Eigenschaften der Farbstofflsg. (Koagulation), zum Teil eine Wrkg. auf das Peritoneum selbst zugrunde. (Biochem. Ztschr. 161. 1—8. 1925. Leningrad, Militär-Medizin. Akad.) LOHMANN.

Fritz Schneller, *Über die Wirkungsweise und den Angriffspunkt des Novocains am Dünndarm*. *Novocain* setzt den Tonus der Darmmuskulatur herab. Auf Grund der Erscheinungen bei vorangehender Behandlung der Präparate mit *Physostigmin*, *Cholin* u. *BaCl₂* wird die Stätte der Wirksamkeit in die „rezeptive Substanz“ der Darmmuskulatur verlegt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 78—95. 1925. Breslau, Med. Klin.) OPPENHEIMER.

Robert A. Hatcher und David Davis, *Die Ausscheidung des Morphins in den Magen*. Die auf ALT (1889) zurückgehende Annahme, daß Morphin in beträchtlichen Mengen in den Magen ausgeschieden werde, konnte bei krit. Betrachtung u. entsprechenden Verss. nicht bestätigt werden. Der therapeut. Eingriff der Magenspülung bei Morphinvergiftung ist daher sehr fragwürdig. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 49—60. 1925. New York, Dep. of Pharmacol. CORNELL Univ.) OPP.

Julius Schmidt, *Über Schlafmittel*. Besprochen wird die Wrkg. von Chloralhydrat, Neuronal, Sulfonal, von Urethanen, Veronal, Voluntal usw. (Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 65. Sonder-Nr. 54—58. 1925. Stuttgart.) DIETZE.

R. Wimmer und J. Schwarzbrod, *Cibalgin, ein injizierbares Hypno-Sedativum*. Cibalgin (hergestellt von der Gesellschaft für chem. Industrie, Basel) ist eine in

Tabletten-, Tropfen- u. Injektionsform verwendbare Kombination von Dimopyran, Dial, Urethan u. Monoäthylharnstoff. Sein Hauptvorteil liegt in der Injizierbarkeit, seine übrigen Vorteile ähnlichen Gemischen gegenüber in dem Fehlen neuenswerter Nachwirkungen. (Wien. klin. Wchschr. 38. 1038—39. 1925. Wien, allgem. Krankenhaus.) HÜCKEL.

J. Chassar Moir, *Vergleich der narkotischen Wirkungen der zwei Hyoscine (Scopolamine)*. Klin. Beobachtungen sprechen dafür, daß allein l-Hyoscin die psych. Funktionen depressiv beeinflußt, während die d-Form in dieser Hinsicht unwirksam ist. (Brit. Medical Journal 1925. II. 514—15. 1925. Edinburgh, Pharmakolog. Labor.) HÜCKEL.

Oskar Wiedhopf, *Experimentelle Untersuchungen und klinische Erfahrungen mit Tutokain und mit Dolantin. einem neuen Lokalanästhetikum*. Dolantin (Höchst) ist im Quaddelvers. u. bei ausgiebiger Erprobung bei allen Methoden der örtlichen Betäubung dem Tutokain gleichwertig. Es ist ebenso wie das Tutokain doppelt so wirksam wie das Novokain. Vor dem Tutokain hat es das Fehlen der Hyperämie u. das Ausbleiben des Injektionsschmerzes voraus. (Münch. med. Wchschr. 72. 1597—98. 1925. Marburg, Chirurg. Klinik.) HÜCKEL.

J. A. van Dongen, *Klinische und pharmakologische Untersuchungen über Dismenol, ein neues Mittel gegen Dysmenorrhoe*. Das Dismenol (Pharmacie Centrale in Genf) ist ein Gemenge von p-Sulfamidobenzoesäure, $\text{HCOO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, mit Pyramidon. Bei prakt. Verss. fand Vf. das Mittel in 45% der behandelten Fälle unwirksam, in 19,5% von mäßiger, in 35,5% von guter Wrkg. (insgesamt 31 Fälle). Da man bei Dysmenorrhoe auch mit psych. Einflüssen u. spontanen Änderungen zu rechnen hat, steht Vf. auch den guten Wrkgg.-skept. gegenüber u. urteilt, daß Dismenol nicht besser wirkt als Antipyretika, Sedativa u. einige Alkaloide, den stärkeren narkot. Mitteln an schmerzstillender Wrkg. erheblich nachsteht. An der überlebenden Gebärmutter der Katze zeigte p-Sulfamidobenzoesäure immerhin in Konz. von 1 : 2000 (einmal auch bei 1 : 5000) deutlich spasmolyt. Wrkg. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 1520—25. 1925. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Leopold Burian, „*Coramin*“ ein campherähnlich wirkendes Analeptikum. Coramin (Gesellschaft für chem. Industrie, Basel) ist ein Pyridin- β -Carbonsäurediäthylamid. Es wird an Hand von Krankengeschichten über gute analeptische Wirksamkeit ohne unangenehme Nebenerscheinungen berichtet. (Wien. klin. Wchschr. 38. 1064—66. 1925. Wien, II. med. Abteilung des Rudolfsitals.) HÜCKEL.

H. Hemmerling, *Klinische Erfahrungen mit dem neuen Analeptikum „Cardiazol“*. Cardiazol ist ein Pentamethylentetrazol, dessen Wrkg. in pharmakolog. wie in klin. Hinsicht im Prinzip der des Camphers ähnelt. Innerhalb halbjähriger klin. Prüfung konnten gute Resultate verzeichnet werden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1618—19. 1925. Düsseldorf, Medizinische Akademie.) HÜCKEL.

R. Wertheimer, *Erfahrungen mit Argocarbon*. Vegetabilische Kohle mit Silber überzogen bindet im Darm adsorptiv die Toxine u. wirkt durch das Metallion antibakteriell. Mit Argocarbon (HEYDEN), auf diesem Prinzip aufgebaut, konnten in verschiedenen Fällen Erfolge erzielt werden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1574 bis 1575. 1925. Wien.) HÜCKEL.

O. Dahmen, *Embial, ein neues Wismutpräparat*. Embial (MERCK) ist ein hochprozentiges, in Öl gelöstes Wismutpräparat. Es wird an Hand einiger Fälle über gute Erfolge berichtet. (Münch. med. Wchschr. 72. 1548—49. 1925. Hamburg, Hautklinik.) HÜCKEL.

S. Loewe und Gertrud Faure, *Zur Prüfung der Abführmittel an der weißen Maus*. Es wird eine Methode beschrieben, die gestattet, die Wrkg. der Abführmittel an der weißen Maus zu prüfen u. daraus eine biolog. Wertbest. abzuleiten.

Angaben über die n. Wanderungsgeschwindigkeit der Iugesta bei der Maus, über Wirkungsweise, Wirkungsstärke, tödliche Dosen von $MgSO_4$, Folia Sennae, Oleum ricini, Extract. Colocyntidis u. Kalomel. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 271—86. 1925. Dorpat, pharmak. Inst.) OPPENHEIMER.

Breithaupt, Zur Wirksamkeit der Gallensäure. Vf. erzielte mit *Degalol* eine abführende Wrkg. Es wird angenommen, daß die Gallensäuren die Peristaltik des Darmes anregen. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1529. 1925.) HÜCKEL.

Bernhard Dattner, Über die Bedeutung des Salvarsans als Abschluß der Malariabehandlung der progressiven Paralyse. Die Frage, ob die Salvarsannachbehandlung der durch Malariainfektion behandelten Fälle von progressiver Paralyse zweckmäßig ist, wird bejaht. Dosierungsfragen. (Klin. Wchschr. 4. 1771—74. 1925. Wien, Klin. f. Psych. u. Neurol.) OPPENHEIMER.

C. N. Myers und **H. B. Corbitt**, Retention und Ausscheidung von Silber mit spezieller Berücksichtigung des Silbersalvarsans und der Silbertherapie. (Vgl. Ber. ges. Physiol. 30. 943; C. 1925. II. 1192.) In gewissen Zeitabständen werden die Tiere, denen Silbersalvarsan, *Argyrol* u. „*Cargentos*“ intravenös eingespritzt worden war, verascht u. Ag bestimmt. Nach 7 Tagen sind 90% Ag ausgeschieden. (Americ. Journ. of syphilis. 8. 704—25. 1924; Brooklyn, Research dep. H. A. METZ laborat. Ber. ges. Physiol. 31. 877—78. 1925. Ref. SCHÜBEL.) OPPENHEIMER.

I. Kritschewsky und **W. Awtonomow**, Über die entgiftende Wirkung von Glykose auf die Salvarsanpräparate und den Mechanismus dieses Phänomens. Glykose neutralisiert die tox. Eigenschaften der Salvarsanpräparate in vivo u. in vitro. Eine alkalische Salvarsanlg. verliert in Ggw. von genügenden Mengen Glykose in vitro ihre physiko-chem. Aktivität. In vivo wird eine schützende Wrkg. der Glykose auf die Kolloide des Organismus, deren normale physiko-chem. Beschaffenheit durch akt. Agenzien wie die Salvarsanpräparate es sind, bedroht wird, angenommen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 149. 339—43. 1925. Moskau, Medizin. Hochschule.) HÜCKEL.

H. Lamprecht, Über Luesbehandlung mit *Diphazol*. *Diphazol* (Quecksilberpräparat der Chemosan A.-G. Wien) unterscheidet sich von den sonst gebräuchlichen Quecksilberpräparaten vor allem darin, daß es in ca. 40% der Fälle Fieber erzeugt, welches als unspezif. Reizwrkg. aufzufassen ist. Die Resultate sind um so günstiger je öfter u. je höher die Patienten fiebern. Eine ernstere Schädigung des Organismus wurde nie beobachtet. (Wien. med. Wchschr. 75. 2062—66. 1925. Wien, Rudolfspital.) HÜCKEL.

C. Levaditi, Die therapeutischen Eigenschaften des *Stovarsols*. (*Acetylaminophenylarsenige Säure*, „190“). Die Anwendung des Präparats ist indiziert bei Spirochätenerkrankungen, der Amoebendysenterie, der intestinalen Lambliose, der Malaria. Die Application geschieht per os. (Lancet 209. 593—95. 1925. Paris, Pasteursches Institut.) HÜCKEL.

Hermann Kunz-Krause, Ein Irrtum in der pharmakologischen Wismutliteratur. (Vgl. Pharm. Zentralfhalle 66. 97; C. 1925. I. 1623.) Der von MESZNER beschriebene Irrtum wird weiter behandelt. (Pharm. Zentralhalle 66. 597—99. 1925. Dresden.) DI.

Fritz Mrás, Weitere Erfahrungen mit der intravenösen Wismutbehandlung. (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 38. 841; C. 1925. I. 1468.) Neue günstige Ergebnisse der intravenösen Wismutbehandlung der Lues mit dem Präparat „*Bi 5*“, welches als „*Pallucid*“ in den Handel gelangt. Die Gesamtdosis des intravenös applizierten Wismuts nähert sich bereits den bei den intramuskulären Bi-Kuren üblichen Bimengen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 149. 292—96. 1925. Wien, Heilanstalt Klosterneuburg.) HÜCKEL.

L. Sirota, Über die Behandlung der akuten Gonorrhöe mittelst intravenöser Einspritzungen von *Urotropin*, nebst experimentellen Untersuchungen über die Wirkung

des Urotropins auf Gonokokken. Vf. berichtet über gute Erfolge der Behandlung akuter Gonorrhoe durch intravenöse Einspritzung einer 40%ig. Urotropinlsg. kombiniert mit lokalen Kaliumpermanganatspülungen. Eine 40%ig. Urotropinlsg. erwies sich auch in wenigen Tropfen für Gonokokken im Konjunktivalsack von Kaninchen u. Meerschweinchen sehr baktericid. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **149**. 359—62. 1925. Schitomir (Ukraine), I. Arbeiterpoliklinik.) HÜCKEL.

A. A. James, N. B. Laughton und A. Bruce Macallum, *Notiz über die Trennung des blutdrucksenkenden Prinzips vom Lebergewebe.* Die aus wss. Leberextrakt gewinnbare blutdrucksenkende Substanz findet sich in der abireten-Fraktion. Sie wird durch Phosphorwolframsäure aus wss. Lsg. niedergeschlagen, u. kann durch Extraktionen mit Äther weiter gereinigt werden. Die in den Äther übergehende Substanz setzt den arteriellen Blutdruck stark herab u. hält ihn für längere Zeit auf unternormaler Höhe. (Science **62**. 181. 1925. University of Western Ontario.) MEIER.

Arthur D. Hirschfelder und Charles Cervenka, *Die Wirkungen von Chinidin auf Erregbarkeit und Leitfähigkeit des Vorhofs vom Schildkrötenherzen.* Die Erregbarkeit des Herzens wird durch Chinidin herabgesetzt, die Leitfähigkeit wird wenig beeinflußt. Diskussion der therapeut. Wrkg. bei Vorhofflimmern u. der Theorien, die hierüber bestehen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **26**. 19—25. 1925. Minnesota, Depart. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

H. C. Vogel, *Erfahrungen mit Ozaenasan bei der Behandlung von Ozaena.* Ozaenasan (BEHRING) stellt ein Diphtherie-Toxin-Antitoxingemisch dar. Anwendung erfolgt in subkutaner Impfung; es wird über gute therapeutische Erfolge berichtet. (Klin. Wchsehr. **4**. 1819—21. 1925.) HÜCKEL.

Fritz Koch, *Über die Sanocrysinbehandlung der Tuberkulose nach Mollgaard.* Vorl. Mitt. Die Anwendung von Sanocrysin ist nur in stationärer Behandlung zugänglich; eine Verschlechterung wurde bei keinem Falle beobachtet, über therapeutische Erfolge kann bis jetzt noch nicht berichtet werden. (Zentralblatt f. inn. Med. **46**. 861—69. 1925. Halle, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

Bartolomeo Marchisio, *Die Schwefelthermen und das Insulin bei der Diabetes-therapie.* Es sollen durch Schwefelwässer Heilerfolge beim Diabetes erzielt werden. Vf. ist der Ansicht, daß die therapeut. Wrkg. des Insulins auf seinen S-Gehalt zurückzuführen ist. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. **24**. 226—30. 1925. Bad Valdiери.) HÜCKEL.

Erich Hesse, *Versuche zur Therapie der Quecksilbervergiftung.* Durch Hg-Vergiftung wird die Funktion der Nebennieren u. der Hypophyse, nicht dagegen die der Schilddrüse, wenigstens nicht eindeutig, beeinträchtigt. Als Antidot wurden in Kaninchenverss. Tannin, Tierkohle, Ag-Kohle, Hefe, Na-Phosphit, Na-Hyposphit, Thioharnstoff, Na-Hyposulfit geprüft. Mit Ausnahme der letzten Substanz erwiesen sich alle als wirkungslos, eine geringe Wrkg. war mit Na-Phosphit zu bemerken. Ferner wurde versucht das resorbierte Hg unschädlich zu machen durch parenterale Applikation von milchsäurem Ca, 0,9% NaCl (bis zu 60 cem bei Kaninchen, 150 cem bei Hunden) Papaverin + NaJ, NaHCO₃, Na₂HPO₄, Hefe (subcutan), kolloidalem S, kolloidalem Fe, Na-Hyposulfit, Formaldehydsulfoxylat (Rongalit). Die Entgiftungsergebnisse waren bei allen Körpern unbefriedigend. Ein Schlußabschnitt behandelt die pharmakolog. Wrkg. von Na-Hyposulfit auf den ganzen Organismus (fast ungiftig!) u. isolierte Organe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. **107**. 43—68. 1925. Breslau, pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Bessie M. Davidson, *Toxikologische Untersuchungen.* III.—VI. Mitt. III. *Die Wirkung von Äthylen.* Im Vergleich mit Acetylen (vgl. II. Mitt. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **25**. 119; C. 1925. II. 413) ist Äthylen ein schwächeres Narkotikum, aber angenehmer zu nehmen. — IV. *Die Wirkung von Propylen.* Propylen

wirkt stärker als Acetylen u. Äthylen u. kann vor allem mit einem Überschuß von O_2 gegeben werden, damit u. durch die geringen Nebenwrkgg. hat es Aussicht, ein brauchbares Narkotikum für prakt. Zwecke zu werden. — V. *Die Wirkung von Äthylchlorid*. VI. *Die Wirkung von Methyläther*. Um das Ergebnis der in den vorangehenden Mitteilungen geprüften Kohlenwasserstoffe mit einem chlorhaltigen Prod. u. einem Äther vergleichen zu können, wurden die Verss., die sich verschiedener psychischer u. motorischer Testprüfungen bedienten, auf die beiden Stoffe ausgedehnt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 26. 27—32. 33—36. 37—42. 43—48. 1925. Aberdeen, Pharmac. Lab.) OPPENHEIMER.

Hildred Carlill, *Ein Fall von Luminalvergiftung*. Klinische Beschreibung eines Falles von Luminalvergiftung mit psychischen Symptomen. (Lancet 209. 596. 1925. London, Westminster Hospital.) HÜCKEL.

Kurt Steindorff, *Die Augenstörungen bei Vergiftung durch Veronal und die ihm nahestehenden Schlafmittel*. Das Bild der Augenstörungen bei Veronal- u. Luminalvergiftung ist sehr mannigfach. Keine von ihnen ist so charakteristisch, daß aus ihr allein die Diagnose gestellt werden darf. Wichtig für die Diagnose ist die Untersuchung des Urins nicht nur intra vitam, sondern auch post mortem, wobei unter Umständen aus dem Urin noch erhebliche Mengen des Giftes zu isolieren sind, während ein Nachweis in den Organen nicht mehr geführt werden kann. (Dtsch. med. Wchsehr. 51. 1565—67. 1925. Berlin, Pharmakolog. Inst.) HÜCK.

L. A. P. Anderson, A. Howard und J. L. Simonsen, *Lathyrismus*. Lathyrismus, eine Art Paralyse, die in Indien u. den Mittelmeerländern in Gegenden auftritt, wo der Samen von Lathyrus sativus (in der Eingeborensprache Khesari) einen Hauptbestandteil der Nahrung bildet, rührt nicht von dieser Pflanze her, sondern vom Samen von Vicia sativa L. var. augustifolia (akta), die ihr häufig beigemischt ist. Der Samen von Vicia sativa enthält die beiden Glucoside *Vicianin*, dem Amygdalin verwandt u. *Vicin*, das sich bei der Hydrolyse in δ -Glucose u. *Divicin* spaltet. Letzteres wird durch Fütterungsverss. mit großer Wahrscheinlichkeit als die Ursache des Lathyrismus erkannt. Es wirkt hauptsächlich auf das Zentralnervensystem. (Nature 116. 260—61. 1925.) SCHUSTER.

Koch, *Drei Todesfälle nach Genuß von eingedünsteten Bohnen*. Die Todesfälle entstanden infolge des Genusses von durch Botulinusbacillen infizierten eingedünsteten Bohnen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 491—92. 1925.) DIETZE.

William H. Welker, *Fraktionierung der Proteine des Klapperschlangengiftes*. Klapperschlangengift läßt sich in giftige u. ungiftige Fraktion zerlegen. Besonders giftig ist die Fraktion, die bei Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ bei 46—64% Sättigung erhalten wird. Englobulinfraction wird unl. in 10% NaCl-Lsg. nach Trocknung u. Entfernung von in W. l. Eiweiß u. Elektrolyten. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 298—302. 1925. Chicago, Laborat. of physiol. chem; Ber. ges. Physiol. 31. 880. 1925. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Guido Vernoni, *Über den verschiedenen, entgegengesetzten Einfluß des Einverleibungsweges (peritoneal oder subcutan) auf die Stärke der Giftwirkungen*. Strychnin, Brucin, Veratrin, Nicotin, Aconitin, Strophanthin, Tetanustoxin sind peritoneal injiziert weniger giftig als subcutan. Umgekehrt verhalten sich Phenol, Pyridin, $BaCl_2$, Diphtherietoxin, Schlangengift u. Aals Serum. (Sperimentale 79. 23—42. 1925. Florenz, Istit. di patol. gen. e batteriol.; Ber. ges. Physiol. 31. 878—79. 1925. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Tschirch, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der galenischen Pharmazie*. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. Sonder-Nr. 58—60. 1925. — C. 1925. II. 1772.) DIETZE.

E. Rupp und H. Gersch, *Einfache Herstellung von Blausäurelösung und künstlichem Bittermandelwasser*. Zu 1 kg künstlichem Bittermandelwasser mischt man 4 g Benzaldehyd, 50 g HCN (2%), 190 g A. u. 756 g W.; oder aus 3,3 g reinem, zerriebenem KCN (97—98%ig), das man in eine 300 g-Flasche bringt, dann wiegt man 190 g A., darauf 11 g H₃PO₄ (25%) hinzu, verkorkt u. läßt, zuweilen umschüttelnd, mindestens 3 Stdn. stehen. Hierauf gießt man durch ein dichtes Wattebäuschchen möglichst vollständig in eine Literflasche ab, versetzt mit 4 g frischem Benzaldehyd u. ergänzt mit W. auf 1000 g. 25 cem, gemäß A.-B. titriert, sollen 4,8 cem 1/10-n. AgNO₃ erfordern. — Man kann auch 3,3 g reines KCN in 45 g W. lösen u. langsam mit 15 g verd. H₂SO₄ versetzen. Hierauf wiegt man 190 g A. hinzu, schüttelt durch, gießt wie oben nach 4—5 Stdn. ab u. vervollständigt mit 4 g Benzaldehyd u. W. auf 1 kg. Ein hiernach hergestelltes Präparat enthielt 1,05% HCN u. hinterließ 0,05% Veraschungsrückstand. (Apoth.-Ztg. 40. 935—36. 1925. Breslau, Univ.) DIETZE.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 66. 424; C. 1925. II. 1470.) *Extractum florum Arnicae fluidum* (Arnikablütenfluidextrakt), Verdrängungsfl. 3 Teile A., 7 Teile W., D.¹⁹ 1,047, Trockenrückstand 16,10%, Asche 1,75%, in verd. HCl restlos l. Klar, dunkelrotbraun, von arom. Geruch, sowie salzig-adstringierendem, dann kratzendem, bitterem Geschmack. Mit W. trübe Mischung, kaffeebrauner Nd., in NH₃ nur teilweise l., in NaOH ll. Sehr starke wss. Verdd. klar bleibend, hellgelb, beim Schütteln feinblasige Schaumdecke bildend, die nicht koebeständig ist. Mit A. hellbrauner Nd., harzartig, l. in NaOH. Mit FeCl₃ schmutzig dunkelolivgrün, MAYERS Reagens u. LUGOISCHE Lsg. Trübungen. Mit Fehling Rk. Enthält kein Saponin, äth. Öl, etwa 4% Arnicin, Inulin, Gerbstoff, Gallussäure, Dextrose, Äpfelsäure, Glycerinester der Laurin- u. Palmitinsäure, Harz, Chlorophyll, gelben Farbstoff, bei 28° schmelzendes Fett, zweiwertiges Phytosterin-Arnidiol oder Arnisterin. (Pharm. Zentralhalle 66. 615—20. 1925. München-Schwabing.) DIETZE.

R. Maeder, *Notiz über Extractum Belladonnae*. Ein Extrakt aus mindestens 6 Jahre alten Belladonnablättern zeigte einen Gehalt von 4% Alkaloiden. Es war im Vakuum eingedampft worden. Die Verwendung von frischen oder stabilisierten Belladonnablättern scheint nicht zu rechtfertigen zu sein. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 535. 1925.) DIETZE.

W. Peyer und F. Diepenbrock, *Über Fichtennadelextrakte und deren Ersatzstoffe*. Ein erheblicher %-Satz der im Handel befindlichen sogenannten Fichtennadelextrakte erwies sich als verfälscht. Als Fälschungsmittel wurde eingedickte Sulfitlauge ermittelt. Melasse wurde nicht mehr wahrgenommen. Die künstlichen Fichtennadelbadezusätze sind weniger wirksam als die reinen Extrakte. — In das neue Arzneibuch ist ein Extractum Abietinae aufzunehmen, dessen Anforderungen alle unter dem Namen Fichten- oder Kiefernadelextrakt im Handel befindliche Präparate genügen müssen. — Badeextrakte, die im wesentlichen aus Holz- oder Rindenextraktivstoff bestehen, dürfen nur unter genauer Bezeichnung ihres Ursprungsmaterials in den Handel gebracht werden, soweit sie gesundheitsschädigende Stoffe, z. B. Arsen, nicht enthalten. (Apoth.-Ztg. 40. 939—44. 1925.) DIETZE.

M. Duyster, *Untersuchung von Cajeputöl*. Besprechung der einschlägl. Literatur. Das zu eignen Verss. benutzte Öl war hellblaugrün, nahm beim Aufbewahren im Dunkeln gelbbraune Farbe mit schwacher grüner Fluoreszenz an. Die grüne Farbe regeneriert beim Belichten, um allmählich in tief blaugrün überzugehen. Rk.: sauer gegen Lackmus, D.₂₀ 0,919, $\alpha_D^{20} = -4^\circ$, $n_D^{20} = 1,4661$. Kältebeständig. SZ. 3,0, VZ. 10,05, EZ. 7,05, Acetylzahl 50,99, Cineolgehalt 50%. Das Öl wurde fraktioniert u. diezelfractionen getrennt untersucht. An Bestandteilen konnten

nachgewiesen werden *Propionsäure, Baldriansäure, Benzaldehyd, Kupfer u. Cineol*. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie 2. 327—39. 1925.) GRIMME.

L. van Itallie und A. Harmsma, *Untersuchung eines auf Java gewonnenen Tolubalsams*. Glänzend braune Stücke, beim Pulvern hellgraubraun, an der Luft hellrot werdend. Geruch arom., ähnlich dem amerikan. Balsam. SZ. 82,4, VZ. 268. Nach näher angegebenen Verff. konnten isoliert werden *Vanillin, Benzoesäure, Zimtsäure u. Harz*. Die flüchtigen Ester bestehen zu $\frac{9}{10}$ aus *Benzoesäurebenzylester* u. $\frac{1}{10}$ aus *Zimtsäurebenzylester*. Qualitativ zeigt der Javabalsam die gleichen Bestandteile wie der südamerikan. (Pharm. Weekblad 62. 893—900. 1925. Leiden.) GRIMME.

K. Lenhardt, *Riopan, eine zweckmäßige feste Darreichungsform der Radix Ipecacuanhae*. Riopan besitzt gegenüber den meisten anderen Ipecacuanha-Präparaten einen konstanten Alkaloidgehalt. (Therapie d. Gegenwart 66. 459—61. 1925. Darmstadt.) MEIER.

J. S. Meulenhoff, *Digitalis und Digitaliszubereitungen*. Digitonin u. Digitalis kommen nicht in den Blättern, sondern nur in den Samen vor. Die chem. Wertbestimmungsverff. sind unzuverlässig, nur das physiol. an Katzen (nicht an Fröschen) liefert brauchbare Werte. Trocknungs- u. Aufbewahrungsverss. ergaben, daß der Wirkungswert von frischen Blättern sich beim Trocknen nicht änderte, als Trocknungstemp. eignete sich am besten 55°. Digitalisblätter, in Pulverform aufbewahrt, erwiesen sich als zuverlässige Zubereitung, die jahrelang ihre Wrkg. behält. Das daraus hergestellte Infus sowie die Tinktur, die haltbar ist, entziehen dem Rückstande die gesamte Wirksamkeit, während der Acetum digitalis nur die Hälfte der Wirksamkeit des Blattes besitzt u. daher entbehrt werden kann. Für die Herst. eines balastarmen Auszuges für Einspritzungen wird eine Vorschrift angegeben. — Bei *Strophantuspräparaten* scheint eine chem. Wertbest. möglich zu sein, Ergebnisse durchweg mit den pharmakolog. parallel laufend. Auch *Strophantustinktur* bleibt beim Aufbewahren konstant. — Überraschenderweise wurde gefunden, daß beim *Behandeln* von Digitalisblättern mit *Alkoholdampf* die Wirksamkeit der Blätter erheblich gesteigert wurde, wenn für eine Verhinderung der Extraktion dabei gesorgt wurde, Steigen der Wertzahl z. B. von 4,2 auf 6,6. Die Erscheinung wurde bei alten u. neuen Blättern beobachtet, auch beim Eindampfen des Extraktes mit A., blieb aber in einzelnen Fällen aus. Erklärt wird die Erscheinung wahrscheinlich dadurch, daß sich ein Teil der Glucoside durch A. zu wirksameren Verbb. umsetzt. (Pharm. Weekblad 62. 961—82. 1925.) GROSZFELD.

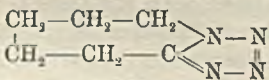
Philipp Keller, *Strontiuuran als Lösungsmittel für Salvarsan*. Strontiuuran (O. WEIL-Frankfurt) ist ein Reagens auf anoxydiertes, tox. Salvarsan, welches auf seine klin. Brauchbarkeit geprüft wird. Es zeigte sich, daß ein durchaus nicht kleiner Teil der angewandten Salvarsanpräparate bei der Lsg. in Strontiuuran sofort eine mehr oder minder starke Trübung ergab. Sie erwiesen sich also als bereits anoxydiert. Die Frage, ob diese derart gekennzeichneten anoxydierten Salvarsane in den üblichen Dosen bereits für den Menschen toxisch waren, ließ sich mit Sicherheit schwer entscheiden. (Münch. med. Wchschr. 72. 1551—53. 1925. Freiburg, Hautklinik.) HÜCKEL.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Aleuthan* (C. H. BÖHRINGER Söhne, Nieder-Ingelheim), neue Bezeichnung für *Eleuthin*. — *Cholesterontabletten* (Dr. R. & Dr. O. WEILL, Frankfurt a. M.), wohlschmeckende, Cholesterin enthaltende Tabletten bei Infektionskrankheiten, nervösen Erschöpfungszuständen usw. — *Gencydo* (Internation. Lab.-Anstalt A.-G., Zweigniederlassung Stuttgart). — *Erzeudo* (Internation. Lab.-Anstalt A.-G., Zweigniederlassung Stuttgart), ein Erzeugnis aus Pomeen u. Rutaceen, mit organ. Säuren, Kali- u. Kalksalzen in 3 Formen, gegen Heuschnupfen. — *Ischiasan* (Luctor-Ges. m. b. H., Berlin NW 52), zwei Salben, eine aus Elemi, Euphorbium, Perubalsam u. Vaseline bestehend, die andere ein Abheilungsmittel,

gegen Ischias. — *Sikasir* (A. SCHERING & Co., Stralsund). A ist eine Lebertran-emulsion mit pflanzlichen, leicht resorbierbaren Polysilicaten u. kolloidal gel. Silicat-verb., Chlorophyll, Lecithin, Ca-Glycerophosphat u. K-Sulfoguaiaacolat, B enthält die gleichen Bestandteile wie A außer Lebertran u. Lecithin. — *Tapcolin* (H. FINZELBERG Nachf., Andernach a. Rh.), Leimkapseln mit Extr. Filicis, für Schafe u. Rinder. (Apoth.-Ztg. 40. 945—46. 1925.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Blennargon* (Chem. Fabr. SCHLEICH, G. m. b. H., Berlin NW 6), ein Ag-K₂S₂O₃, in dem das Ag bis zu 90% komplex gebunden ist; 23% Ag; gegen Eiter- u. Schleimfluß. — *Helpin* (Chem. Fabr. LANDSHOFF & MAYER, A.-G., Berlin-Grünau), sterile Lipoidemulsion mit wirkungssteigerndem Elektrolytssystem, gegen Anämie, Tuberkulose usw. — *Solfunin* (Forstchem. Werke G. m. b. H., Joachimsthal), Kalk-Kreosotverb. von toxin-adsorbierenden Eigenschaften, bei Ruhr, Grippe, Tuberkulose. — *Damana* (Li-il-Werke, Dresden N 30), ein abgestimmtes, alkal. Fe-Bad „Stahlmilchbad“, das 0,22 g Balnoferrum enthalten soll. — *Esjodin* (Dr. SCHEEL, Brunsbüttelkoog, Bez. Hamburg), enthält Jodschwefel in der 3. (Esjodin I), bezw. in der 6. Dezimale (II). — *Hartmanns Stryphonverbundstoffe Phiag* (PAUL HARTMANN, A.-G., Heidenheim a. Brz.), bei capillaren oder parenchymatösen, sowie venösen Blutungen usw. — *Oxylax* enthält Jalape u. andere Abführmittel mit Schokolade, gegen Oxyuren. — *Ucrofal* (Kordia, G. m. b. H., Bonn), neue Bezeichnung für Calsanol. — *Acagin*, Verb. von Hg- u. Na-Benzoeat, intramuskulär gegen Syphilis. — *Bismutum acetylosalicylicum*, innerlich zu 0,5 g, äußerlich als Streupulver für Wunden. — *Calcijotin* (Chem.-pharm. Lab., Dr. ANDREAS BARTA, Budapest), Pilulae Calcii iodati keratinatae, 1 Pille = 0,002 g CaJ₂, als Jodpräparat. — *Capillosan* (Bade-Apotheke, Bad Salzbrunn), Acid. tartar., Acid. salicyl., Amm. carbon., Captol, Ol. Ricini, Tinct. Capsic., Spiritus dilut. — *Desoform* (Chem.-pharm. Lab. Dr. ANDREAS BARTA, Budapest), Calcium tribromphenylicum, Wundstreupulver. — *Frottol* (von DITERICH & LESSING, G. m. b. H., Stuttgart), Formiate, Menthol, Campher, Methylsalicylat, Terpentinöl, Lanolin, Vaseline u. Vaselineöl, gegen Rheumatismus. — *Gastrovit* (Dr. J. WIERNIK & Co., Berlin-Waidmannslust), Mg-Hydroxyd in Tabletten zu 0,5 g, bei Superacidität u. Supersekretion des Magens, Diabetes, Gicht, Oxalurie usw. — *Gedurool* (Simons-Apotheke, Berlin C 2), Hexamethylentetramin benzoic., Antipyrin, Coffein. salicyl., Calc. bromat., Ferr. pyrophosphor., äth. Öle, tonische Bitterstoffe, bei Schmerzen Krebskranker. — *Leni-Laxanipillen* (Dr. R. REISZ, Berlin NW 87), Al-Oleat, S, Jalape, Frangula, Phenolphthalein u. äth. Öle, cholagoges u. carminatives Mittel. — *Ostelin* (Glaxo Co., London), Lebertranextrakt von 2000-facher Wrkg. — *Rheumacalyl* (Usines du Rhône), Glykolester der Salicylsäure; auch *Baume Rhodia* genannt. — *Urazin*, 34,3% Piperazin, 27,5% Salicylsäure, 38,2% Citronensäure, F. 190°, gegen Gicht, Migräne u. Neuralgie. (Pharm. Zentralhalle 66. 541—42. 570—71. 586—87. 1925.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Badag-Rheumagicht-tabletten* (Badag, G. m. b. H., Baden-Baden), enthalten in 0,3 g 0,25 g eines Phenylchinolincarbonsäurederiv., 3-mal täglich 2—3 Tabletten in W. — *Bitumol* (Bitumol G. m. b. H., Konstanz-Petershausen), ein Schieferölpräparat, in der Veterinär- u. Humanmedizin. — *Cardiazol*, *Camphenin* (KNOLL, A.-G., Ludwigshafen), ein Pentamethylentetrazol (nebenst. Formel), F. 57—58°, l. in W. u. den meisten organ. Lösungsm. Die wss. Lsg. ist sterilisierbar; als Analeptikum bei Kreislaufstörungen. — *Foligan* (Dr. GEORG HENNING, Berlin W 35), Tabletten mit 0,3 g wirksamen Stoffen aus Orangeblättern nebst Geruchs- u. Geschmackszusätzen, gegen Schlaflosigkeit. — *Insulin-Chemosan* (Chemosan, A.-G., Wien 1), vollwertiges, biolog. eingestelltes Insulin. — *Luminaletten*



(MERCK u. BAYER), enthalten je 0,015 g Luminal, bei Spasmen der Gefäße u. der glatten Muskulatur. — *Masticin Gimbörn* (H. VAN GIMBORN, Doorn), nach Bzl. u. Kreosot riechende Lsg. eines in A. nicht völlig l. Körpers, zum Bestreichen von Wundrändern. — *Oleojodin* (Dr. V. KLOPPER, Dresden-Leubnitz), ein jodiertes Fett in Tabletten zu 5 mg Jod, bei prästderot. Beschwerden. — *Opsonogen* (Chem. Fabr. Güstrow), polyvalente Staphylokokkenvaccine. — *Sanaphorin* (Chem. Fabr. Reisholz), besteht zu $\frac{2}{3}$ aus leicht verdaulichem, S-reichem Eiweiß in Tabletten, bei S-Vernarrung des Körpers. — *Sanoram* (Stadsapotheke Weltevreden), enthält 1 g Na-Fluorborat in Tabletten, als antisept. Mittel. — *Sanoxygen*, bisher *Antitebin* (Surgovit, Berlin-Grünwald). — *Sputokrimp* (N. V. UTRECHTSCHE ASPHALTFABRIK), Desinfektionsmittel für tuberkulöses Sputum. — *Universalheilsalbe St. Jacobs-Balsam Neda* (EDUARD PALM, Freiburg i. Br.), enthält 15 g Salicylzinkoxyd u. 85 g Fettsubstanz. (Pharm. Zentralhalle 66. 621—23. 1925.) DR.

E. Canals und **M. Gidon**, *Über die Absorption von Jodkalium durch die Haut*. Die Lsg. von KJ kann durch die menschliche Epidermis nicht aufgenommen werden; auch in einer Seifenlsg. kann das Salz nicht in den Organismus auf cutanem Wege gelangen. In Salben aber, welche Fettkörper, KW-stoffe, mineral. Gel enthalten, wird es von der Haut absorbiert. Von den Excipienten gibt nur das Lanolin unbefriedigende Resultate; die übrigen haben eine ident. Wrkg. Die cutane Absorption hängt also nicht von der Art des Anfeuchtens, noch von der Art des Excipienten, sondern von dem emulsoiden Zustande der Lsg. ab. Die Jodsalbe ist kurz eine halbste Emulsion einer KJ-Lsg.; in diesem Zustande scheidet KJ assimiliert zu werden. Lanolin allein fixiert wss. Lsgg. zu stark, aber vermindert die Absorption. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 102—07. 1925.) DIETZE.

H. Bechhold, *Chlorsilber-Kieselsäure*. Vf. ging von dem Gedanken aus, mit dem Fang von Bakterien durch adsorbierende Pulver auch eine Abtötung zu verbinden. Verschiedene Kohlsorten zeigen durch Überzug mit Chlorsilber eine bedeutende Steigerung ihres Adhäsionsvermögens. Auffallender jedoch ist die gewaltige Adhäsionssteigerung, welche die Kieselsäure durch Silber u. noch mehr durch Chlorsilber erfährt. Überzieht man feinverteilte Kieselsäure mit Chlorsilber (0,5% Ag), so zeigen die erhaltenen Präparate ein sehr großes Adhäsions- u. Desinfektionsvermögen gegen Bakterien. (Münch. med. Wchschr. 72. 1625—26. 1925. Frankfurt, Institut f. Kolloidforschung.) HÜCKEL.

Pierre Breteau, *Beobachtungen über die Darstellung der chlorhaltigen antiseptischen Lösungen*. Unter dem Namen „Dakin“ verwendet man eine Lsg., die im Liter 10—15 g NaHCO_3 u. 4—5 g Cl enthält. Ein Zusatz von 0,25 g KMnO_4 gibt eine gewisse Beständigkeit des Cl-Titers. Man erhält die besten Resultate mit einer Lsg. von NaHCO_3 u. Chlf.-W. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 142—43. 1925.) DIETZE.

Yardin, *Notiz über die chlorhaltigen antiseptischen Flüssigkeiten, die mit industriellen Produkten hergestellt sind*. Um die Alkalinität von Dakin-Lsg. zu bestimmen, neutralisiert man 5 oder 10 cem Javelches Extrakt, das man auf 100 bis 200 cem mit W. verd. hat, mit $\frac{1}{20}$ Essigsäure aus einer graduierten Burette durch Zusatz von kleinen Anteilen u. unter Verwendung von empfindlichem Lackmuspapier. Aus dem Ergebnis berechnet man die Eg., die man auf 1 Liter zusetzen muß. — Für den chirurg. Gebrauch verwendet man eine Lsg., die Javelches Extrakt soviel enthält, daß 4,5 g Cl im Liter sind, ferner Eg. $\frac{1}{20}$ zum Neutralisieren, 5 g NaCl u. W. auf 1 Liter. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 141—42. 1925.) DIE.

Ernst Theodor Krebs, San Francisco, California, V. St. A., *Herstellung eines Arzneimittels*. Die getrockneten u. feingemahlten Wurzeln von *Leptotaenia dissecta* (= *Veronica Virginica*? der Referent) werden mit A. extrahiert u. der alkoh. Auszug

mit alkoh. Alkalihydroxyd behandelt. — Beim Schütteln des alkoh. Auszuges mit 2% einer gesätt. alkoh. Lsg. von NaOH oder KOH fallen Gummi- u. Schleimstoffe sowie andere Verunreinigungen aus, die abfiltriert werden. Gleichzeitig werden die Öle u. Harze der Droge verseift, so daß ein in W. leichter l. u. besser assimilierbares Prod. erhalten wird. Der gereinigte alkoh. Auszug ist ein wirksames *Expectorans* u. regt die Schleimsekretion an, während das antisept. wirkende Rohöl, auf Wunden aufgebracht, die Granulation befördert. (A. P. 1551888 vom 23/4. 1923, ausg. 1/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Georg Wesenberg,** Elberfeld, *Arzneimittel*, enthaltend *Äthoxyacetylmenthol* u. *Tribrom-β-naphthol*. — Man mischt z. B. Zucker mit *Tribrom-β-naphthol*, *Äthoxyacetylmenthol*, Himbeeressenz, Gelatine u. etwas Stearin. Aus dem Gemisch stellt man Tabletten her, die innerlich als schmerzstillendes Mittel bei nervösen Kopfschmerzen, Nasen- u. Rachenkatarrhen, Magenschmerzen, Brechreiz u. Seckrankheit Verwendung finden. (A. P. 1547702 vom 15/2. 1924, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden, übert. von: **Hans Schmidt,** Oberlössnitz b. Dresden, *Organische komplexe Antimonverbindungen*. (A. P. 1549154 vom 24/12. 1924, ausg. 11/8. 1925. — C. 1925. II. 1777.) SCHOTTLÄNDER.

Paul W. Kruger, Boycott, Mississippi, V. St. A., *Beständige Zahnzemente*. Um das Zementpulver gegen oxydierende Einflüsse u. die Feuchtigkeit der Luft zu schützen, überzieht man es mit Nitrocelluloselack oder behandelt es mit leicht flüchtigen Fll., wie Aceton, Bzn., Amylalkohol. Vor dem Gebrauch wird das Pulver durch Ausglühen bezw. Erwärmen von dem Schutzmittel befreit u. behält so unbegrenzt seine Bindekraft beim darauffolgenden Anrühren mit der Fl. bei. (A. P. 1548616 vom 8/10. 1923, ausg. 4/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The L. D. Caulk Company, übert. von: **Paul Poetschke,** Milford, Delaware, V. St. A., *Zahnzement*, bestehend aus calciniertem Zn-Silicat u. CaF_2 . — Man erhitzt z. B. ZnO , SiO_2 u. CaF_2 längere Zeit bis zur Rotglut. Das gemahlene „Pulver“ gibt beim Anrühren mit einer wss. H_3PO_4 , Al- oder Zn-Phosphat enthaltenden „Fl.“ unter anfänglicher Abscheidung von gallertartiger H_2SiO_3 einen harten, gut haftenden weißen, glasigen Zahnzement. (A. P. 1552341 vom 13/9. 1921, ausg. 1/9. 1925.) SCHO.

The Somish Company, übert. von: **Peter H. Brady,** Spokane, Washington, V. St. A., *Herstellung von Zahnpasten*. Als Grundbestandteil dient ein hauptsächlich Na_2CO_3 , NaCl u. Na_2SO_4 enthaltendes Salzgemenge, das beim Eindampfen des im Soap Lake, einem See in der Landschaft Grant im Staate Washington, enthaltenen W. erhalten werden kann. Eine wss., auf 52° erwärmte Lsg. dieser Salze wird mit Cocosnußöl, Pfirsichkernöl u. Glycerin gemischt u. 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Hierbei wird ein Teil der fetten Öle durch das Na_2CO_3 des Salzgemenges zu Na-Seifen umgesetzt. Zu der noch h. Mischung gibt man eine alkoh. Lsg. von Menthol, Pfefferminzöl, Salicylsäuremethylester, Nelken- u. Zimtöl. Nach dem Abkühlen auf 52° wird in W. gel. Ipecacuanhafluidextrakt, CH_2O u. Zucker hinzugegeben. Das Ganze wird schließlich in einer Mischvorr. mit gepulvertem Traganth u. CaCO_3 zu einer Paste verarbeitet. Durch die erwähnten Zusätze werden die unverseiften Anteile der fetten Öle emulgiert. Die Soap Lake-Salze haben eine gute zahnreinigende Wrkg. Ihre stark alkal. Rk. u. der unangenehme Geschmack werden durch die Verb. mit den Fettsäuren beseitigt. (A. P. 1551638 vom 6/1. 1925, ausg. 1 9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Julius Alsberg, Chicago, Ill., V. St. A., *Emulsionen*. Man vermischt eine wss. Lsg. von Gummi arabicum u. Glycerin mit einem fein verteilten, geschmackgebenden Stoff u. Senfö. — Die Prodd. sollen als A.-Ersatz, für medicin. Zwecke usw. dienen. (A. P. 1545993 vom 20/7. 1921, ausg. 14/7. 1925.) OELKER.

T. S. Donahue, William Blair Baggaley, O. B. Winters, A. H. Kudner und L. R. Wasey, übert. von: Benjamin L. Eicher, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Lebertranpillen*. Reduziertes Fe, Zn-Phosphid, Berberinsulfat u. Strychninsulfat werden mit Holzkohle in einer Kugelmühle innig gemischt, eine äth. Lsg. von Ingwerharz dazugesetzt u. das Gemenge durch ein Sieb getrieben. Die erhaltenen Körner werden getrocknet u. zu porösen Tabletten lose gepreßt. Hierauf übergießt man die Pillen wiederholt in einem Perkolator mit einer äth. Lebertranlsg. bis alles absorbiert ist, treibt den Ä. durch Trocknen aus u. überzieht sie mit Zuckerslg. u. trockenem gepulvertem Akaziengummi. (A. P. 1552549 vom 12/5. 1924, ausg. 8/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

The Hoffmann-La Roche Chemical Works, New York, V. St. A., übert. von: Georges Théodore Court und Walter Karrer, Basel, Schweiz, *Haltbare, ölige Emulsionen von Wismutsalzen*. (A. P. 1547165 vom 16/10. 1923, ausg. 28/7. 1925. — C. 1925. II. 956.)

SCHOTTLÄNDER.

Henry Lutigneaux, Lille, *Konservierung von Leichen, anatomischen Präparaten, Pflanzen, Blüten und Früchten*. Die zu konservierenden, in üblicher Weise mit antisept. Mitteln vorbehandelten Präparate werden mit niedrig schm., in der Kälte festen u. durchsichtigen *Öl-Harzgemischen*, wie Kolophonium, Gummiharzen einerseits u. fetten oder mineral. Ölen, KW-stoffen andererseits übergossen. (F. P. 567184 vom 9/6. 1923, ausg. 26/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

C. R. Lüders, *Erste Hilfe im chemischen Laboratorium*. Kurze Besprechung der ersten Maßnahmen bei Schnitt- u. Brandwunden u. Vergiftungen. (Der prakt. Desinfektor 17. 235—36. 1925. Berlin.)

JUNG.

Ezer Griffiths und J. H. Awbery, *Kleine Gefrieranlagen*. Es werden mehrere Typen kleiner Gefriermaschinen beschrieben, die auch für wissenschaftliche Arbeiten Anwendung finden. (Journ. Scient. Instruments 2. 358—60. 1925.)

HANTKE.

Frank C. Vilbrandt, *Entfernung von Oberflächenverglasungen bei Laboratoriums-quarzapparaten*. Oberflächenverglasungen von Quarzapp. sind meistens durch Ablagerung von Aschenteilchen bedingt. Sie lassen sich entfernen durch Behandlung mit HF. (Ind. and Engin. Chem. 17. 835—37. 1925. Chapel Hill [N. C. J.]

GRI.

v. Olshausen, *Vorführung einiger neuer Apparate nach Prof. R. Pohl, Göttingen*. Es wird ein fahrbarer, nach der Höhe verstellbarer u. gegen die Horizontale zu neigender Experimentiertisch, welcher sich außerdem um eine vertikale Achse drehen läßt, gezeigt. Ein Stromlinienapp. gestattet die Geschwindigkeit u. die Druckverteilung in Abhängigkeit vom Querschnitt des Rohres u. von der Form eines hineingebrachten Körpers zu demonstrieren. Ein Schleppversuchsapp. zeigt das Auftreten von Wirbelbildungen je nach dem Querschnitt u. der Bewegungsrichtung des geschleppten Körpers. Weitere App. führen die Erzeugung von Sinus-, stehenden u. anderen Wellen vor. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 502—3. 1925.)

ENSZLIN.

—, *Jenaer Glasfiltergeräte*. Beschrieben werden *Glasfiltertiegel*, die den Goochtiegel ersetzen sollen, Glasfilternutschen, Einsatztiegel mit Glasfilterplatte für den Soxhletischen App., Colorimeter mit angeschmolzener Bodenplatte u. Jenaer Hitzeschutz, die sämtlich vom Jenaer Glaswerk SCHOTT & Genossen, Jena, fabriziert werden. (Apoth.-Ztg. 40. 946. 1925.)

DIETZE.

Andrew M. Fairlie, *Ein verbesserter Dreiweghahn*. Der in Amerika durch Patent geschützte 3-Weghahn zeigt als wesentliche Verbesserungen gegen früher gebrauchte Formen drei am Gehäuse im Winkel von 120° sich schneidende, in einer Ebene gelegene Rohre. Der Hahn selbst ist konisch eingeschliffen, ist mit einem in der Mitte um 120° gebogenen Durchgang u. einem parallel zu diesem um-

gebogenen Handgriff versehen. Durch diese einfache Anordnung ist es möglich, den Weg, den die Gase oder Fl. durch den 3-Weghahn nehmen, ohne weiteres von außen zu erkennen. (Ind. and Engin. Chem. News Edition. 3. Nr. 16. 5. 1925.)

PASCHKIS-MUGDAN.

Emil Gardos, *Standardisation von Viscositäts-Pipetten*. Bei der Messung der Viscosität mit verschiedenen Pipetten gibt das Verf. der U. S. P. verschiedene Resultate mit demselben Öl. Die Hauptfaktoren, welche dies verursachen, sind: der Druck der ausfließenden Fl., die Adhäsion der Fl. an der Wand der Pipette, die Oberflächenspannung des Tropfens u. die Reibung zwischen der Fl. u. der Wandung der Pipette. Durch das Schleifen des Ausflusses der Pipette wird die Viscosität reduziert; eine Standardisation der Kugel u. des Stengels ist notwendig. (Amer. Journ. Pharm. 97. 541—44. 1925. Labor. LEHN & FINK.) DIETZE.

F. P. G. A. J. van Agt und **H. Kamerlingh Onnes**, *Über die Messung sehr tiefer Temperaturen*. 33. *Wasserstoff- und Heliumthermometer von konstantem Volumen bei verschiedenen Nullpunktdrücken unter- und miteinander verglichen*. (32. vgl. S. 4.) Die Arbeit enthält folgende Abschnitte: 1. Die Temp. auf der Celsiusskala des H_2 - u. He-Thermometers; 2. die Temp. auf den Celsius-Avogadroskalen von H_2 u. He, unter Zugrundelegung von $a_A = 0,0036618$; 3. Unterschied im Anzeigen zwischen den Celsiusskalen des He- u. H_2 -Thermometers bei verschiedenen Nullpunktdrücken (Tabellen im Original); 4. Temp. auf den Avogadroskalen von H_2 u. He gemessen, unter Zugrundelegung von $a_a = 0,0036618$ (Tabellen im Original). — Die hier benutzte Temperaturmessung liefert bei Füllungen von sehr unterschiedlichem Nullpunktdruck, selbst bei DD., die ein Vielfaches der D. der internat. Gasthermometer sind, bei denen Korrekturen auf der Avogadroskala höher als 1 Grad (für H_2) vorkommen, prakt. dieselben Temperaturresultate. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 644—51. 1925.)

K. WOLF.

W. H. Keesom und **H. Kamerlingh Onnes**, *Internationale Temperaturskala für niedrige Temperaturen*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. teilen Definitionen u. Grundlagen mit, die den Arbeiten der internationalen Kommission für Kälteforschung entnommen sind. Bzgl. der Formeln für die *Umrechnung der Gasthermometerskalen* auf die internationale Temperaturskala muß auf das Original verwiesen werden, das in 12 Tabellen das erforderliche Zahlenmaterial bringt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III A.] 9. 114—42. 1925.)

K. WOLF.

Friedrich Holtz, *Erwiderung auf die Bemerkung von W. H. F. Kuhlmann, die Ultrawage betreffend*. (Vgl. KUHLMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 961; C. 1925. II. 215.) Angaben über die Genauigkeit der Mikrowage. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1924. [1925].)

JOSEPHY.

Werner Mecklenburg, *Über Schichtenfiltration, ein Beitrag zur Theorie der Gasmasken*. Nach Untersuchungen von **Paul Kabelka**. Beim Durchleiten eines mit Giftgas beladenen Luftstromes durch ein Gasmaskenkohlefilter enthält bei genügend großem Durchmesser des Filters die Luft nach dem Durchgang nur sehr wenig Giftgas. Nach einiger Zeit steigt der Gehalt sprunghaft an. Die Resistenzzeit RZ ist die Zeit, welche vom Beginn des Vers. bis gerade zum Augenblick der Nachweisbarkeit des Giftgases reicht. Sie wird berechnet nach:

$$RZ = \frac{k}{v \cdot C_0} (V^*) - Qh.$$

Hierin ist k die Kapazitätskonstante, die die maximale Menge Giftgas angibt, welche 1 ccm Kohlekörner aufnehmen, v die Luftmenge in Liter, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geht, C_0 die Konz. des Giftgases im Liter Luft, V das

*) V ist im Original irrtümlich mit v bezeichnet.

Gesamtvolum des Kohlefilters, Q sein Querschnitt u. h die Dicke des toten Volums. h läßt sich aus der Vorstellung heterogener Rkk. u. unter der Voraussetzung, daß die Capillaren der Kohle alle gleich sind, berechnen. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 488—95. 1925.)
ENSZLIN.

Arno Müller, *Ein neuer Laboratoriums-Rührapparat*. Der App. (Lieferant A. PRIMAVESI, Magdeburg-N) besteht aus einem Glasgefäß mit aufgeschliffenem Deckel mit 5 Stützen mit Einheitsschliffen zur Aufnahme eines Tropftrichters, Ableitungsrohrs mit Hahn, eines Soxhletkühlers, eines Thermometers u. eines gasdichten Rührwerks. (Chem.-Ztg. 49. 807. 1925. Magdeburg.)
JUNG.

Paschen, *Prüfungsbestimmungen für den Vogel-Ossag-Zähigkeitsmesser*. Bekanntmachung der Physikal.-Techn. Reichsanstalt über Abmessungen u. Prüfung des Zähigkeitsmessers. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 891—92; Petroleum 21. 1839—40. 1925.)
JUNG.

J. Duclaux und **J. Errera**, *Laboratoriumsmittteilung. Einige Bemerkungen über Viscositätsmessungen*. (Vgl. Rev. gén. des Colloides 3. 97; C. 1925. I. 2393.) OSTWALDS Viscosimeter ergibt für sehr wenig viscosen Fl. ungenaue Zahlenwerte. Vf. beschreibt eine Vorrichtung, in der die Capillare durch eine poröse keram. Kerze, wie für die Sterilisation von Fl. gebräuchlich, ersetzt worden ist, u. die genaue Messungen in viel kürzerer Zeit gestattet. Eine Tabelle bringt die hiermit ermittelten, auf Ä. bezogenen Ausflußzeiten von Aceton, CCl_4 , Xylol u. Amylalkohol, in Gegenüberstellung zu den mit Ostwaldschen Viscosimetern erhaltenen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 202—4. 1925. Brüssel, Univ.)
K. WOLF.

Louis Marmier, *Ein automatischer Pasteurisierofen*. Die Temp. des Ofens u. die Sterilisationsdauer werden automat. reguliert. (C. r. soc. de biologie 93. 637 bis 638. 1925. Institut Pasteur.)
MEIER.

P. Lecomte du Noüy, *Eine neue auf dem Oberflächengleichgewicht kolloider Lösungen beruhende Methode zur Bestimmung gewisser Moleküldimensionen und der Zahl N*. (Journ. de Physique et le Radium [6] 6. 145—53. 272. — C. 1925. II. 957.)
K. WOLF.

W. Kopaczewski, *Elektrocapillaranalyse der Farbstoffkolloide*. Filtrierpapierstreifen 1 : 25 cm aus dem gleichen Bogen wurden in mit den Hydrosolen gefüllte Krystallisierschalen 24 Stdn. getaucht. Alle Kolloide waren in Konz. von 0,1%, Zähigkeit u. Oberflächenspannung gleich denjenigen von W., elektr. Widerstand 10000—35000 Ohm. Unter diesen Umständen ergaben sich folgende Tatsachen: 1. Das Aufsteigen der Elektrolyte in den Papierstreifen ist nicht durch ihre elektr. Ladung bedingt. — 2. Schwache Oberflächenspannung begünstigt das Aufsteigen der Kolloide u. der Elektrolyten. — 3. *Elektronegative Kolloide* zeigen Aufsteigen gleich dest. W.; die obere Zone ist fast immer stärker gefärbt. — 4. *Positive Kolloide* zeigen unbedeutendes Steigen, kaum ein wenig über dem Niveau der Eintauchlinie; diese ist gewöhnlich stärker gefärbt infolge der Koagulation des Farbstoffs, die Zone darüber mehr und mehr geschwächt. — 5. *Amphotere Kolloide* lassen jede Regelmäßigkeit im Aufsteigen vermissen; man konstatiert im Verlaufe desselben B. von Umschlagzonen, als ob damit eine B. von freien H- u. OH-Ionen verbunden ist. — Bei vorher mit dest. W. befeuchtem Filtrierpapier lassen sich diese Tatsachen nicht beobachten. Bei dem noch fortzusetzenden Studium der hier auftretenden Erscheinungen zeigten sich zunächst solche, die auf Erzeugung von elektr. Energie bei Eindringen von W. in Gele schließen lassen. — Die bisherigen Ergebnisse liefern ein äußerst schnelles u. empfindliches Verf. zur qualitativen Analyse kolloidaler Farbstoffe. Es genügt, 1 Tropfen auf Filtrierpapier zu bringen, um negative, positive u. amphotere Kolloide zu unterscheiden. Die einzige (seltene) Fehlerquelle scheint schwache Oberflächenspannung zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1530—33. 1925.)
SPIEGEL.

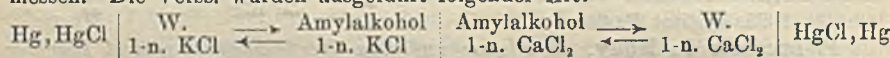
P. A. Cooper, *Ein brauchbares Instrument zur Messung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen*. Es wird eine Schaltung beschrieben, mit deren Hilfe Dielektrizitätskonstante u. Leitfähigkeit mit großer Genauigkeit gemessen werden können. (Journ. Scient. Instruments 2. 342—47. 1925. Woolwich, Research Department.) HANTKE.

J. Narbutt, *Eine einfache Versuchsanordnung für die indirekte Bestimmung der molekularen Verdampfungswärmen*. Vf. verwendet zur indirekten Best. der molekularen Verdampfungswärmen nach der Formel: $\lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$ den Beckmannschen Siedeapp. für Mol.-Gewichtsbestst. Zur genauen Messung von dp benutzt er kein Hg-Manometer, sondern ein Wassermanometer, das am oberen Ende des Kühlers angebracht wird. Das W. wird mit einer Spur Indigo gefärbt. Durch dieses Verf. wird eine große Genauigkeit erreicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 511—12. 1925. Dorpat.) ENSZLIN.

Max Trénel, *Bemerkungen zu den Mitteilungen von E. Mislowitzer „Ein neues Potentiometer“ und „Eine neue Doppelektrode in Becherglasform“*. Prioritätsansprüche gegenüber MISLOWITZER (Internat. Mitt. f. Bodenkunde 14. Heft 1. — Ztschr. f. Elektrochemie 30. 544; C. 1925. II. 840). (Biochem. Ztschr. 161. 506—7. 1925. Berlin, Geolog. Landesanst.) HESSE.

Ernst Mislowitzer, *Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen von Trénel*. (Vgl. vorst. Ref.) (Biochem. Ztschr. 161. 508—10. 1925.) HESSE.

Emil Baur, *Über die Messung einzelner Phasengrenzpotentiale*. Es wird ein allgemein anwendbares Verf. beschrieben, das gestattet, Phasengrenzpotentiale zu messen. Die Verss. wurden ausgeführt folgender Art:



Hierbei sind Diffusionspotential d u. Phasengrenzpotential g unbekannt. Zur Messung des letzteren wurde das störende Diffusionspotential beseitigt, u. zwar erwies sich Zwischenschaltung von gut leitender HCl als zweckmäßig. Derartige Zwischenschaltungen sind dann zulässig, wenn die angrenzenden Lsgg. gleiche Leitfähigkeiten besitzen. Die Wanderungsgeschwindigkeiten im Zwischenelektrolyten könnten dann ganz verschieden sein. Die Messungen ergaben bei 1-n. Lsg. 26 Millivolt, bei 0,1-n. Lsg. 22 Millivolt, nach Zwischenschaltung von 1-n. HCl-Lsg. in beiden Fällen sank die EK. auf Null. Es ist somit das Phasengrenzpotential g auf der CaCl_2 -Seite als Null anzusehen, ebenso wie dies schon früher für die KCl-Seite nachgewiesen war. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 514—17. 1925.) SITTING.

D. Fehér und St. Vági, *Über die Verwendung des Benzidins zum Nachweis der Verholzung*. Eine für mkr. Arbeiten gut brauchbare, lange Zeit haltbare Benzidinlsg. erhält man aus 0,2 g Benzidin, 200 ccm W. u. 100 ccm Eg. Die Schnitte werden 2—3 Min. in der Lsg. belassen, bis intensive Gelbfärbung eintritt, in dest. W. ausgewaschen u. in einem Tropfen W. auf dem Objektträger untersucht. Zusammen mit HNO_3 u. HNO_2 darf das Benzidin nicht verwendet werden, weil mit diesen Säuren auch im verd. Zustand ein gelber Nd. entsteht. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 164—65. 1925. K. Ungar. Hochschule. Sopron.) BÖTTGER.

Chr. van Gelderen, *Wie stellt man das färbische Verhalten kleinster Teilchen eines beliebigen Fremdkörpers fest?* Um die Färbbarkeit kleinster Teilchen einer beliebigen Fremdkörpersubstanz unter Verhältnissen feststellen zu können, die etwaigen im tier. Gewebe liegenden Teilchen nahezu entsprechen, hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, bei dem die Teilchen in einer bei Zimmertemp. erstarrenden gelatineartigen Substanz, in der sie nicht l. sind, suspendiert werden. Die Substanz wird dann unl. im W. gemacht (fixiert), worauf ein Stückchen davon in gewöhnlicher Weise mikrotechn. weiter bearbeitet wird. Wegen der Einzelheiten des Verf., welches

für feste, festfl. oder fl. Stoffe etwas verschieden ist, wird auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 177—79. 1925. Amsterdam.) BÖTTGER.

B. Ostertag, *Über Imprägnieren und Abschwächen zur Erzielung gleichmäßiger Präparate bei der Silberimprägnation am Gewebestück*. Folgende Vorschrift wird gegeben: Gut fixiertes Material wird nach 3tägiger Pyridinbehandlung mindestens 8 Tage lang in 3%ig. AgNO₃-Lsg. im Brutschrank imprägniert, dann nach der Bielschowskyfärbung mit dem ammoniakal. Ag behandelt, reduziert, in Paraffin eingebettet u. geschnitten. Man kann sehr stark imprägnieren, muß dann aber nach gutem Vergolden die Schnitte recht lange in der üblichen Fixiernatronlsg., zu der einige Tropfen der 20%ig. Lsg. von K₃Fe(CN)₆ gefügt sind, liegen lassen. Vorsicht ist jedoch hierbei geboten, damit der Schnitt nicht vollständig entsilbert wird. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 182—83. 1925. Tübingen.) BÖTTGER.

Hans Fortner, *Eine einfache Methode zur Färbung der Bakterien und der Kerne von Leukocyten und Epithelien in Sputumausstrichen*. Vf. benutzt die durch NH₃ alkal. gemachten Lsgg. von Methylenblau u. beschreibt im einzelnen das Verf. bei der Färbung von Sputum- u. von Blutausstrichen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 134—37. 1925. Prag.) BÖTTGER.

Hans Fortner, *Über die Anwendung von Kaliumcyanid als Fixierungsmittel bei Protozoen*. Nach Verss. an *Paramecium caudatum* Ehrbg. u. *Colpoda cucullus* Ehrbg. werden die Anforderungen, die an ein für Protozoen brauchbares Fixierungs- u. Konservierungsmittel zu stellen sind (möglichst große Giftwrkg., annähernde Isotonie mit dem Zellenhalt, reizende Wrkg. auf das Plasma, nicht zu hoher p_H, da sonst leicht das Potential zwischen Lsg. u. Plasma zu hoch wird u. Kataphoreseerscheinungen eintreten), von den beiden Lösungsgemischen: 5%ig. KCN-Lsg. mit dem gleichen Vol. der gesätt. Lsg. von K₂Cr₂O₇ oder mit dem gleichen Vol. der 1%ig. Lsg. von PtCl₄ erfüllt. Weniger gute Resultate ergibt das Gemisch von gleichen Voll. 5%ig. Lsg. von KCN mit 5%ig. AuCl₃-Lsg. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 129—33. 1925. Prag.) BÖTTGER.

A. Antonow, *Ein einfacher Auswaschapparat für histologische Zwecke*. Oberhalb des Hahns der Wasserleitung ruht in einem Metall- (am besten Zn-)Ring das Gefäß eines Trichters, dessen Rohr durch einen Gummischlauch mit dem Hahn der Leitung verbunden wird. Man füllt das Gefäß bis zum Rande mit W., legt die Präparate in das W., bindet die Trichtermündung mit Musselin zu u. öffnet den Hahn so weit, daß ein stetiger Strom W. von geeigneter Stärke den Trichter von unten nach oben durchfließt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 175—77. 1925. Saratow, Univ.) BÖTTGER.

J. Bubeňáite, *Muzinfärbung mit Ehrlichs Hämatoxylin*. Das Ehrlichsche Hämatoxylin (2,0 g kristallisiertes Hämatoxylin, 100 cem absol. A., 100 cem dest. W., 100 cem Glycerin, 2 g Kalialaun, 10 cem Eg.) liefert beim Färben der gemischten Speicheldrüsen weit schönere Präparate als das ähnlich zusammengesetzte Friedländersche u. als das Delafieldsche Hämatoxylin. Bei Anwendung des ersteren heben sich verschieden intensiv gefärbte muköse Lappchen ab u. zeigen eine andere Färbung als die serösen Lappchen u. Zellen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 181. 1925. Kannas, Univ.) BÖTTGER.

Diego D'Amico, *Histochemische Bemerkungen über die Kernfärbung mit Hämatoxylin*. Die Färbbarkeit mit Hämatoxylin ist abhängig vom Fe-Gehalt der Zellen; es färbt nur wo freies Fe vorhanden ist u. sich Fe-Hämatoxylin bilden kann. (Ann. di ottamol. e clin. oculist. 52. 726. 1924. Rom, Clin. oculist.; Ber. ges. Physiol. 31. 813—14. 1925. Ref. ASCHER.) OPPENHEIMER.

Olga von Fischer, *Zur Behandlung von Celloidinserien*. Die Nachteile des Originalverf. von WEIGERT mit Kollodiumplatten werden angegeben, u. es wird

eine Anzahl von Abänderungen zur Herst., Aufbewahrung u. Färbung von Schnittserien angegeben, deren Einzelheiten sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 171—73. 1925. Bern, Patholog. Inst.) BÖTTGER.

C. Heidermanns, *Eine Osmium-Sudan-III-Fettfärbung*. Es wird ein Verf. beschrieben, um durch Osmierung u. darauffolgende Färbung des Objektes mit *Sudan III* eine nahezu ideale Fettfärbung zu erzielen, deren Anwendungsmöglichkeit zwar auf kleine Objekte beschränkt ist, die aber eine Einbettung in Paraffin gestattet, infolgedessen dünnere Schnitte liefert, das Fett leuchtend rot darstellt u. eine scharfe Kernfärbung nach HEIDENHAIN zuläßt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 170—71. 1925. Schleiden-Eifel.) BÖTTGER.

D. Fehér und J. Szilvási, *Über einen neuen Farbstoff in der Bakteriologie und Histologie*. Der von SZILVÁSI zum Nachweis der Spirochaeta pallida eingeführte Farbstoff *Spirsil* (Klin. Wchschr. 3. Nr. 26 [1924]) eignet sich ausgezeichnet zur Färbung der Bakterien (Micrococcus, Streptococci, Spirillum, Staphylococcus, Bacillus, Actinomyces), sowie der Hyphen, Konidien u. Pilzsporen, ferner der tier. u. pflanzlichen Zellkerne u. zum raschen Nachweis der mitot. Kernfiguren, wobei die Natur des Fixiermittels ohne Einfluß u. das Beizmittel entbehrlich zu sein scheint. Auch zur polychromen Färbung läßt sich der Farbstoff benutzen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 166—69. 1925.) BÖTTGER.

H. Schulz, *Die „effektive Wellenlänge“ bei der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens*. Ableitung einer Formel zur Berechnung der effektiven Wellenlänge, d. h. derjenigen, für die (z. B. bei Halbschattenapp.) auf Intensitätsgleichheit eingestellt wird, wenn man zur Beleuchtung nicht monochromat. Licht, sondern, wie bei der Benutzung von Lichtfiltern, einen Spektralteil von endlicher Breite verwendet. Ferner wird über Verss. berichtet, die zur Prüfung der Formel ausgeführt wurden. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 45. 393—98. 1925. Berlin-Zehlendorf, Opt. Anstalt von C. P. GOERZ.) BÖTTGER.

R. L. Rutherford, *Eine bequeme Methode zur Prüfung des Brechungsexponenten einer Flüssigkeit*. Vf. bestimmt den Brechungsexponenten einer Fl. durch Einbetten von bekannten Gläsern in Pulverform von bestimmter Korngröße. Der Index eines Minerals kann dann leicht durch Vergleich mit einem Glas in der Fl. festgestellt werden. (Amer. Min. 9. 207—08. 1924; N. Jahrb. f. Mineral Abt. A. 1925. II. 28. Ref. W. EIFEL.) ENSZLIN.

G. Athanasii, *Die Empfindlichkeit von Aktinometern mit Jodsilber- und Kupferoxydelektroden*. Die Empfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen wird verglichen, wobei die Empfindlichkeit als der Quotient EK. durch aufgesandte Energie (gemessen mit einer Thermosäule) definiert ist. Bei elektrol. hergestellten AgJ-Elektroden befindet sich das Maximum der Empfindlichkeit bei $\lambda = 4046 \text{ \AA}$ der Hg-Lampe, $\lambda = 4258 \text{ \AA}$ der Nernstlampe. Bei CuO-Elektroden befindet sich ein Maximum bei $\lambda = 4046 \text{ \AA}$, ein Minimum bei $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ der Hg-Lampe. Die Form der CuO-Kurven ist unabhängig von der Darstellungsweise des CuO u. von der Natur des benutzten Elektrolyten. Dagegen sinkt die Empfindlichkeit bei Benutzung derselben Elektroden aber verschiedener Elektrolyten in folgender Reihenfolge: KCl, NaCl, NaBr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 101—03. 1925.) LESZ.

J. E. Moss und A. W. Knapp, *Eine chemische Methode für die Standardisierung des ultravioletten Lichtes*. Von verschiedenen Autoren ist gefunden worden, daß eine Lsg. von Oxalsäure in Ggw. von Uransalzen durch kurzwellige Strahlung proportional zur U-Konz. in CO_2 , CO, HCOOH u. H_2O zers. wird. Diese Eigenschaft der Oxalsäure benutzen Vf., um die *ultraviolette Strahlung* von Quarzquecksilberlampen relativ zu bestimmen. Auf einem rotierenden Tisch befindet sich in einem Gefäß eine Mischung von 20 ccm einer 2%ig. Oxalsäurelsg., 5 ccm einer 1%ig.

Uranacetatlg. u. 20 cem H_2O . Diese Lsg. wird 30 Min. bei rotierendem Tisch belichtet u. dann die unzers. Oxalsäure mit Permanganat titriert. Der Prozentsatz der zers. Oxalsäure wird als „Uroxameter“-Wert bezeichnet. Die Übereinstimmung der Messungen erreicht 0,5%. Bei der Messung des Absorptionsspektrums der untersuchten Lsg. ergibt sich bei einem Vergleich zwischen mehreren Lampen, daß ihre Uroxameterwerte mit den von ihnen hervorgerufenen Absorptionseffekten parallel laufen. Nach dieser chem. Methode wird auch die Abnahme der Stärke einer Quarzquecksilberlampe im Verlauf ihrer Benutzungszeit kontrolliert. Weiter werden Verss. angestellt, die die Notwendigkeit des Lichtes u. des Katalysators für den Ablauf der Rk. bestätigen, u. der Einfluß von Temp. u. U-Konz. untersucht. Der Temp.-Koeffizient der Rk. ist sehr klein, während die Variation der U-Konz. dieselben Ergebnisse zeitigt, wie sie frühere Autoren fanden. Weitere Verss. beschäftigen sich mit dem Einfluß der Farbe der Gefäßwände, der Entfernung der Lampe vom Reaktionsgemisch u. der Rotationsgeschwindigkeit des Tisches. Mit Hilfe der Uroxametermethode werden auch einige Gläser auf ihre opt. Eigenschaften untersucht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 453—56. 1925. Bourville, Research Laboratory.)

HANTKE.

Léon Counson, *Neues Verfahren der Anwendung des Jaminschen Refraktometers*. Die für das Interferentialrefraktometer geltende Formel $(n' - n)l = N \cdot \lambda$, in der l die Länge einer jeden der beiden von monochromat. Licht von der Wellenlänge λ durchsetzten Flüssigkeitsschichten ist, deren eine den ursprünglichen Brechungsquotienten n beibehält, während derjenige der andern langsam in n' übergeht, wobei N Interferenzstreifen am Nullpunkt des Mikrometers vorübergehen, läßt sich auf Lsgg. von veränderlicher Konz. oder selbst auf Gasgemische, deren Zus. veränderlich ist, nicht anwenden, weil sich dann N nicht mehr bestimmen läßt. In diesem Fall kann man das Refraktometer benutzen, wenn man eine Zwischenbeobachtung im weißen Licht ausführt, in dem einer der Interferenzstreifen nicht farbig (schwarz, weiß oder von mittlerer Intensität) ist, u. aus dessen Lagenveränderung man den Wert von N ableiten kann. Vf. gibt ein Verf. an, um die Lage des achromat. Streifens mit größter Genauigkeit aufzufinden u. die dabei nötigen Manipulationen zu vereinfachen. Die wesentlich mathemat. Erörterungen gestatten keine ausgasweise Wiedergabe. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 7. 187—95. 1925.)

BÖTTGER.

Helmut Naumann, *Ein spektrales Weißlichtfilter*. Mit Hilfe der Formel für die schwarze Strahlung werden für die nachzunehmende u. die anzupassende Lichtquelle Kurven ermittelt, die die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge angeben. Die anzupassende Lichtquelle muß so intensiv gemacht werden, daß sich die beiden Kurven schneiden. Es ergibt sich, daß nach längeren Wellenlängen vom Schnittpunkt aus gerechnet die Möglichkeit besteht, mit Hilfe selektiver Absorption eines Filters die anzupassende in die nachzunehmende Strahlung überzuführen. Aus dem Intensitätsunterschied bei einer bestimmten Wellenlänge wird die Filterdichte berechnet. Als besonders geeigneten Farbstoff bezeichnet Vf. das Toluidinblau. Zur Absorption kürzerer Wellen dienen Methylenblau, Krystallviolett, Filterviolett, Echtröt D, Rapidfilterrot I, Orange II u. Tartrazin. Durch geschickte Wahl der einzelnen Farbstoffe gelingt es, die Absorptionskurve des Filters an die geforderte Kurve anzunähern. Die Absorptionsmessungen werden mit einem Spektralphotometer durchgeführt, das besonders für diese Messungen hergerichtet wird. Vf. gibt ein Rezept zu einem Filter für eine Osram-Punktlicht-Wolfram-Lampe an. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 303—19. 1925.)

KELLERMANN.

Fritz Löwe, *Die vereinfachte „quantitative“ Spektralanalyse*. Grundzüge der VIII 1.

Spektralanalyse u. ihre Anwendung in der Mineralogie u. Metallurgie. (Umschau 29. 774—76. 1925.) JOSEPHY.

E. Wychgram, *Ein neues universelles photographisches Instrumentarium*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung eines von den opt. Werkstätten C. REICHERT in Wien hergestellten App., welcher die sämtlichen in der wissenschaftlichen Laboratoriumsarbeit vorkommenden Arten des Photographierens (Mikrophotographie im auffallenden u. im durchfallenden Licht bei horizontaler u. bei vertikaler Mikroskop- u. Photoachse; Mikrokinematographie; Herst. gleich großer, verkleinerter u. vergrößerter Photographien von körperlichen oder flächenhaften, dunklen oder durchscheinenden Objekten) auszuführen gestattet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 42. 138—45. 1925. Edevecht in Oldenburg.) BÖTTGER.

Edward S. Hopkins, *Dauerstandardlösungen als mögliche Fehlerquelle bei Eisenbestimmungen*. Exakte Verss. ergaben, daß bei colorimetr. Bestst. die Form, vor allem die Höhe des Colorimeters von ausschlaggebendem Einfluß auf den Ausfall der Best. sind. (Ind. and Engin. Chem. 17. 832. 1925. Baltimore [Md.]) GRIMME.

Erich Schmidt, *Über Wasserstoffionenkonzentration und Titration*. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1193—95. 1925. Mthlberg a. E.) RÜHLE.

C. Weygand, *Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse von Lavoisier bis Pregl*. Vf. behandelt die Geschichte der organ. Elementaranalyse u. die Bedeutung der Mikroelementaranalyse. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 881—85. 1925. Leipzig.) JUNG.

J. S. G. Thomas, *Fortschritte in der Gascolorimetrie*. Da für die städt. Gaswerke ständige Kontrolle des Heizwerks vorgeschrieben ist u. das meist benutzte Calorimeter von C. V. BOYS zu teuer u. umständlich ist, hat BOYS einen einfacheren Typ angegeben. Das Calorimeterwasser kann leicht wieder in das obere Gefäß gepumpt werden, der Zufluß ins Calorimeter wird durch einen Schwimmer kontrolliert, die Gasmenge wird durch einen Glockenmesser (Abb. im Original) schnell u. sicher angezeigt, die Flamme ist von einem oben u. unten offenen Quarzrohr umgeben; Messung der Temp.-Differenz des ein- u. ausströmenden W. nach 15 Min. Brenndauer. Für kleine Werke wird eine einfache Methode vorgeschlagen, ein Gas von mittlerer Zus. aufzufangen. (Nature 116. 375—76. 1925.) W. A. ROTH.

M. Hahn und J. Hirsch, *Studien zur Verkehrshygiene*. I. *Eine Methode zur Bestimmung kohlenstoffhaltiger Gase in der Luft*. Die hygien. Bewertung der Autobil- auspuffgase kann nur auf der Menge der nicht oder unvollkommen verbrannten C-Verbb. basieren. Diese werden nach dem Prinzip der organ. C-Elementaranalyse, indem abgemessene Luftproben über CuO verbrannt u. die verbrennbaren Gase als CO₂ gemessen werden, bestimmt. Die Apparatur ist so eingerichtet, daß die Menge des oxydierbaren C einerseits, die Menge der ursprünglich vorhandenen CO₂ andererseits festgestellt werden kann u. aus der Differenz der beiden Bestst. die Menge des unvollkommen oxydierten, gasförmigen C sich ergab. Genaue Beschreibung der Apparatur, des Gangs der Analyse, der Ergebnisse von an verkehrsreichen Straßen oder innerhalb der „Autobusse“ entnommenen Luftproben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 165—80. 1925. Berlin, Hyg. Inst.) OPPENHEIMER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Colani, *Angriff einiger Phosphate durch Natriumcarbonat*. Man empfiehlt in der qualitativen Analyse, die Fe(OH)₃, Al(OH)₃- u. Cr(OH)₃-Ndd. von mitgefällten Phosphaten durch Kochen mit Sodalg. zu reinigen. Vf. untersuchte die Löslichkeit der durch NH₄OH + NH₄Cl-Gemisch gefällten Metallphosphate in der sd. wss. Na₂CO₃. Nach halbst. Kochen mit 15 g Na₂CO₃ in ca. 100 g W. bleiben im Nd. aus den ursprünglichen 125 mg P₂O₅ im Falle des Fe⁺⁺⁺ 5 mg, Cr 58 mg, Mn 91 mg,

Ba 4 mg, Ca 118 mg, Sr 17 mg, Mg 55 mg. Das Verf. ist also recht mangelhaft. Ndd. mit ähnlichem Gehalt an P_2O_5 erhält man, wenn man Metallsalzlsgg. mit Na_2HPO_4 u. darauf mit viel Na_2CO_3 oder mit viel Na_2CO_3 u. darauf mit Na_2HPO_4 fällt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 937—40. 1925.) BIKERMAN.

Georg Wittig, *Ein einfacher Apparat zur Kohlendioxydbestimmung*. Der im Original abgebildete, sehr einfach konstruierte App. soll den üblichen App. vorzuziehen sein. Die CO_2 wird nach Zers. mit HCl durch Evakuieren bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, Erwärmen ist unnötig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1925. 1925. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

O. Tomiček, *Die potentiometrische Bestimmung von Cerium*. (Vgl. auch Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 775; C. 1925. I. 130.) Es wird eine *potentiometrische Methode für die Titration von Ce* (als Sulfat oder Chlorid) angegeben, die auf der Gleichung $2K_3Fe(CN)_6 + K_2CO_3 \cdot Ce_2(CO_3)_3 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2Ce(CO_3)_2$ beruht. Das in H_2O gel. Ce-Salz wird mit einer konz. K_2CO_3 -Lsg. versetzt u. dann mit 0,1—0,05-n. $K_3Fe(CN)_6$ titriert bis $\frac{da}{dc}$ (a = Potential, c = Konz.) sein Maximum

erreicht. Die Methode hat eine Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ u. ist für weite Ce-Konzbereiche zu benutzen. Die Methode gibt auch in Ggw. von anderen Ce-Erden, Th u. Fe^{+++} gute Resultate. Es wird je ein Mineral u. eine Legierung mit dieser Methode analysiert, u. die dafür erhaltenen Werte werden angegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 410—15. 1925. Prag, Chem. Pharm. Inst. der Karls-Univ.) HTK.

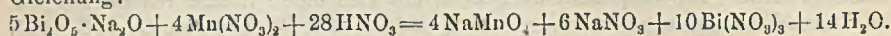
J. Štěrba-Boehm und **V. Matula**, *Studie über die volumetrische Bestimmung des Ceriums*. Zur *titrimetr. Best.* von Ce in Ggw. von anderen seltenen Erden u. Th wird die Substanz mit $K_2S_2O_8$ in alkal. Lsg. unter gewissen Vorsichtsmaßregeln oxydiert ($2Ce^{++} + S_2O_8^{--} = 2Ce^{+++} + 2SO_4^{--}$). Das 4-wertige Ce wird in saurer Lsg. mit KJ behandelt u. scheidet J aus, welches mit Thiosulfat titriert wird. Vf. arbeitet mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg., deren Titer infolge seiner Veränderlichkeit häufig durch $K_2Cr_2O_7$ -Titration kontrolliert werden muß. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, wird erst eine Orientierungsanalyse gemacht, die auf $\pm 2\%$ genau ist. Je nach der Menge des vorhandenen Ce werden nun die Konz. der zuzusetzenden Lsgg. (z. B. NaOH, damit die Lsg. genügend aber nicht zu stark alkal. ist; $K_2S_2O_8$ usw.) berechnet u. die Dauer des Kochens (größer bei größerer Ce-Konz.) bestimmt u. die Analyse wiederholt, die nun sehr gute Resultate liefert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 400—9. 1925. Prag, Inst. f. pharm. Chemie der KARLS-UNIV.) HTKE.

Henry Křepelka und **William Podroužek**, *Die Fällung von Ferrisalzen mit Ammoniumsulfid*. Beim Versetzen von *Ferrisalzlsgg.* mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein Nd., über dessen Zus. einander widersprechende Angaben gemacht worden sind. Vf. benutzen als Fe^{+++} -Salz *Ferriammoniumsulfat* bzw. *Ferrichlorid* u. bestimmen nach der Fällung mit $(NH_4)_2S$ das Verhältnis Fe:S; es ist stets größer als 2:3. Da aber auch noch freier S im Nd. vorhanden ist, wird dieser mit Benzol extrahiert u. im Rückstand wieder das Verhältnis Fe:S festgestellt. Aus den erhaltenen Daten schließen Vf., daß in neutralem Medium die Rk. $Fe_2S_3 = FeS + FeS_2$ statthät. Um die tatsächliche Zus. des Originalnd. zu erhalten, wird er in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ mit einer ammoniakal. Lsg. von $Cd(OH)_2$ behandelt. Dabei wird das 3-wertige Fe als Hydroxyd gefällt, während Fe^{++} in Lsg. bleibt u. mit $KMnO_4$ titriert wird. Die Menge des gefundenen Fe^{++} ist abhängig von der Geschwindigkeit des $(NH_4)_2S$ -Zusatzes. Es wird der Einfluß der Konz. der Reagentien auf die Zus. des Nd. geprüft u. gefunden, daß nur in Grenzfällen der Nd. aus einer Mischung von FeS u. S, bzw. aus reinem Fe_2S_3 besteht, meist aber beide Sulfide gemischt sind. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Zus. der Reaktionsprodd. von der Konz. der $[H]$ abhängt u. widerspricht der Ansicht von MECKLENBURG u. RODT (Ztschr.

f. anorg. u. allg. Ch. 102. 130; C. 1918. I. 1136), daß es sich hier um die B. einer Verb. von der Form $\text{FeS}(\text{NH}_4)_2\text{S}$ aq. handelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 416—24. 1925. Prag, Chem. Inst. d. Univ.)

HANTKE.

Luis Hurtado Acera, *Die quantitative Bestimmung von Mangan in Stahl und Gußeisen*. Zur Best. des Mn in Stahl u. Gußeisen wird das als Mn^{++} vorliegende Metall mit Bi_2O_3 oder $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ zum Permanganat oxydiert entsprechend der Gleichung:



Für die Mn-Best. eignet sich das Na-Wismutat besser als das Tetroxyd, da es eine größere Oxydationswrkg. hat u. Bi_2O_3 auch häufig Cl enthält, was auf das Resultat störend wirkt. Der Gang der Best. ist der, daß der Mn-haltige Stahl in HNO_3 (D. 1,20) gel. wird, dann werden in der Hitze die kohlenstoffhaltigen Bestandteile mit wenig Wismutat bis zum Auftreten einer durch die Zers. des gebildeten Permanganats hervorgerufenen Trübung oxydiert, die dann in der Kälte durch die Reduktionswrkg. von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, H_2O_2 oder SO_2 wieder aufgehoben wird. Durch Kochen wird der Überschuß des Reduktionsmittels zerstört, in der Kälte noch einmal Na-Wismutat zugesetzt u. das entstandene NaMnO_4 mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ titriert. Bei Eisen, das viel Graphit enthält, muß der C nach der Auflösung des Metalls abfiltriert werden. Falls Cr, W, V, Mo in der Analysesubstanz vorhanden sind, so müssen sie vorher entfernt werden. (Quimica e Industria 2. 197—99. 1925. San Fernando.)

HANTKE.

Miguel Cardelús, *Quantitative Analyse von kohlenstoffhaltigen Eisen und Stählen. Bestimmung des Kohlenstoffs*. (Vgl. Quimica e Industria 2. 120; C. 1925. II. 1544.) Vf. beschreibt die Methode von SÄRNSTRÖM, die zur Best. des C im Eisen dient u. im Prinzip darauf beruht, daß die Analysesubstanz in Chromschwefelsäure gel. wird, wobei der im Eisen enthaltene Kohlenstoff zu CO_2 oxydiert wird. Durch einen CO_2 -freien Luftstrom wird dieses durch ein Geislersches Absorptionsgefäß geleitet, das mit KOH gefüllt ist. (Quimica e Industria 2. 200—202. 1925.)

HANTKE.

S. Ramachandran, *Eine Bemerkung über die Fällung von Wismuttrisulfid aus saurem Medium*. Aus einer Lsg. von 0,5 g Bi_2O_3 in 5 cem konz. HCl wird Bi in der Kälte durch H_2S nicht gefällt; bei Verd. der Säure mit W. im Verhältnis 1:3 beginnt Braunfärbung der Lsg., erst bei einer Verd. von 1:5 findet vollständige Abscheidung statt. Bi_2S_3 löst sich leicht in konz. HCl, selbst bei einer Verd. der Säure mit 3 Teilen W. ist die Auflsg. des Sulfids fast vollständig. (Chem. News 131. 135. 1925. Anantapur [Madras Presidency], Ceded Districts Coll.)

HERTER.

P. F. Keer, *Die Bestimmung von opaken Erzmineralien durch X-Strahlenspektrogramme*. Die nach der Pulvermethode erhaltenen Röntgenspektrogramme werden vom Vf. zur Identifizierung von Erzen verwandt. Er gibt die Spektren verschiedener Mineralien an u. ist auch imstande, bei der Kenntnis der Einzelspektrogramme binäre Gemenge bis zu einem Verhältnis von 93:7 zu bestimmen. (Econ. Geol. 19. 1—34. 1924; N. Jahrb. f. Mineral Abt. A. 1925. II. 74—75. Ref. H. SCHNEIDERHÖHN.)

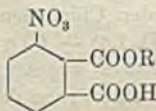
ENSZLIN.

Organische Substanzen.

F. H. Rhodes, M. L. Nichols und C. W. Morse, *Untersuchung über die Höchstprobe zur Bestimmung von Anthracen*. Die Höchst-Methode zur Best. von Anthracen kann zu fehlerhaften Resultaten führen, daß unter gewissen Bedingungen das durch CrO_3 -Behandlung gebildete Anthrachinon weiter oxydiert werden kann. Vf. arbeiten deshalb wie folgt: 1 g Substanz werden im 500 cem-Kolben unter Rückfluß mit mit 45 cem Eg. bis zur Lsg. gekocht, tropfenweise Zugabe von einer Lsg. von 300 g CrO_3 in 400 cem 50%ig. Essigsäure bis zur bleibenden Braunfärbung unter be-

ständigem Kochen. Weitere 2 Stdn. kochen. $\frac{1}{4}$ Stde. an der Luft abkühlen, darauf 1 Stde. in Eiswasser, verd. mit 400 ccm W. u. $\frac{1}{2}$ Stde. stehen lassen. Über gehärtetes Filter durch Goochtiegel filtrieren, bis zum farblosen Filtrat mit W., darauf mit 500 ccm sd. 1%ig. NaOH, schließlich mit 500 ccm h. W. auswaschen. Anthrachinon mit wenig W. in flache Porzellanschale spülen u. auf dem Dampfbade zur Trockne verdampfen. Zugeben von 10 ccm rauchender H_2SO_4 (von mindestens 10% SO_3 -Überschuß), 10 Minuten erhitzen, darauf 12 Stdn. über h. W. im angewärmten Exsiccator stehen lassen. Zugeben von 200 ccm W. u. durch Asbest filtrieren. Auswaschen wie oben mit W., 1%ig. NaOH u. h. W. Bei 110° bis zur Gewichtskonstanz trocknen u. wägen. Sublimieren durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 350° im Sublimierofen u. Zurückwiegen von Tiegel u. Rückstand. Zum Gewichtsverlust 0,0004 g zuschlagen u. mit Faktor 0,8558 auf Anthracen umrechnen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 839—42. 1925. Ithaca [N. Y.] GRIMME.

Ben H. Nicolet und Jacob Sacks, 3-Nitrophthalsäureanhydrid als Reagens auf Alkohole. 3-Nitrophthalsäureanhydrid eignet sich zur Identifizierung von Alkoholen. Es entstehen kristallisierte Verbb., die sich auch in geringen Mengen aus h. W. gut umkrystallisieren lassen. Die entstehenden 3-Nitrophthalsäure-2-monooalkylester von nebensteh. Konst. enthalten noch eine freie Carboxylgruppe, so daß sich die Äquivalentgewichte von unbekanntem Radikalen leicht durch Titration bestimmen lassen. Die Darst. der Ester erfolgt durch 5—10 Min. langes Erhitzen des Gemisches von 3-Nitrophthalsäureanhydrid mit ungefähr der halben Gewichtsmenge Alkohol, bis das Gemisch fl. wird.



Das Prod. wird in h. W. gel. u. der Krystallisation überlassen. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisieren aus h. W. ist der F. konstant. Dialkylester entstehen nur in geringer Menge; diese werden durch die Umkrystallisation entfernt. Mit W. reagiert das Anhydrid ebenso schnell, wie mit Alkoholen; bei Verwendung von 50%ig. A. entstehen nur 29—36% Monoäthylester, gemischt mit 3-Nitrophthalsäure. Die Trennung dieses Gemisches ist nicht zu empfehlen; zweckmäßiger ist es, den wasserhaltigen Alkohol vorher mit K_2CO_3 auszusalzen, die alkoh. Schicht abzuheben u. diese zur Unters. zu verwenden. So wurden noch mit 2 ccm einer 10%ig. alkoh. Lsg. gute Resultate erhalten. — Folgende Ester wurden dargestellt (die Zahl hinter dem F. gibt an, wieviel g Substanz sich bei 20° in 100 g W. lösen): 3-Nitrophthalsäure-2-monomethylester (Monohydrat), F. unter 100° , 0,200; (wasserfrei) F. 152—153°, 0,185. — Äthylester, F. 156—157°, 0,290. — n-Propylester, F. 141 bis 142° , 0,114. — i-Propylester, F. 152—153°, 0,082. — n-Butylester, F. 146—147°, 0,051. — i-Butylester, F. 182—183°, 0,024. — i-Amylester, F. 165—166°, 0,024. — akt. Amylester, F. 157—158°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2348—50. 1925. Chicago [Ill.], Univ.) ZANDER.

L. Ekkert, Eine neue Farbenreaktion des Amylenhydrats. Vermischt man 0,5 ccm einer 5%ig. alkoh. Lsg. von Amylenhydrat mit 5 ccm H_2SO_4 u. schiebt auf die warme gelbliche Lsg. eine 5%ig. Weinsäurelsg., so entsteht zuerst an der Berührungsfäche der Fl. eine rosenrote Färbung, u. allmählich färbt sich die ganze obere Flüssigkeitsschicht schon rosenrot. Anstatt Weinsäure kann man auch Guajacol, K-Sulfogujacolat oder Resorcin verwenden. Die Anwendung von Weinsäure gibt die stärkste Rk., sie tritt schon nach einigen Sekunden ein, um in einigen Min. ihren Höhepunkt zu erreichen. Verwendet man nur 1 Tropfen der 5%ig. Lsg. des Amylenhydrats, d. i. ca. 3 mg, so färbt sich die obere Fl. noch deutlich rosenrot. (Pharm. Zentralhalle 66. 599. 1925. Budapest, Chem. Inst. Pázmány PÉTER-UNIV.) DIETZE.

Günther Gorr und Joachim Wagner, Über eine neue Methode zur Trennung des Äthylalkohols von Acetaldehyd und Aceton. Die Methode beruht auf der Tat-

sache, daß Acetaldehyd bereits in neutraler oder schwach alkal. Lsg. mit HgO reagiert, während A. nur in stark bas. Lsg. — vermutlich soweit er zu Aldehyd oxydiert wird — von HgO angegriffen wird. Das gleiche Verhalten wie Aldehyd zeigt Aceton. — Zur Ausführung des Verf. ermittelt man zunächst durch Titration den Gehalt der Lsg. an Carbonylverb. u. kocht dann mit frischem HgO (3—4 Mole auf 1 Mol Aldehyd) in Abwesenheit von Lauge 4—5 Stdn. am Rückflußkühler; der Kolben steht dabei in einem Babotrichter. Der A. wird dann durch Dest. aus der Lsg. entfernt (etwa mit übergegangenem Hg wird durch Filtration beseitigt); im Destillat bestimmt man den A. nach anreichernder Rektifikation pyknometr. Bei großem Überschuß an Aldehyd muß man das Destillat zunächst noch einmal mit HgO behandeln. (Biochem. Ztschr. 161. 488—91. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

S. Takagi und M. Tanaka, *Untersuchung über Halogenphenole. I. Trennung und quantitative Bestimmung des 2- und 4-Chlorphenols im Gemisch.* Nitriert man 2- u. 4-Chlorphenol bei tiefer Temp., so liefert ersteres 2-Chlor-4-nitrophenol u. 2-Chlor-6-nitrophenol (I), letzteres nur 4-Chlor-2-nitrophenol (II), u. zwar mit 76,3% Ausbeute. Nur I u. II sind mit Wasserdampf flüchtig. Das Na-Salz von I ist in k. gesätt. Sodalsg. l., das von II darin prakt. unl. Daraus ergibt sich folgende annähernd quantitative Best.-Methode für ein Gemisch der beiden Chlorphenole: 30 g Gemisch werden unter Kühlung mit W. in 29,3 g HNO₃ (D. 1,4) + 60 g W. eingetragen, nach 24 Stdn. bei Zimmertemp. überschüssiges Na-Acetat zugesetzt u. mit Dampf dest. Aus dem Destillat erhält man I + II = G. Eine Probe davon wird in der 30-fachen Menge h., gesätt. Sodalsg. gel., auf 30° gekühlt, aus dem ausgefallenen Na-Salz II abgeschieden u. auf G umgerechnet. Daraus ergibt sich N = Ausbeute an II in %, bezogen auf 30 g Gemisch, u. schließlich:

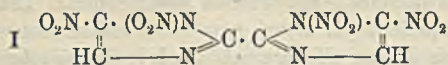
$$\% \text{ 4-Chlorphenol} = \frac{100 \cdot N}{76,3}; \quad \% \text{ 2-Chlorphenol} = 100 - \frac{100 \cdot N}{76,3}.$$

Die Vers. zeigten, daß beim Chlorieren des Phenols, unabhängig von der Temp., fast gleiche Mengen 2- u. 4-Chlorphenol entstehen, in Übereinstimmung mit HOLLEMAN u. RINKES (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 67 [1910]). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 517. 15—17.) LB.

S. Takagi und S. Ishimasa, *Untersuchung über Halogenphenole. II. Trennung und Identifizierung der chlorierten Phenole.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei direkter Chlorierung des Phenols entstehen 2- u. 4-Chlorphenol (I u. II), 2,4- u. 2,6-Dichlorphenol (III u. IV) u. 2,4,6-Trichlorphenol (V). In Ggw. von 1 Mol. NaOH sind I u. II mit Wasserdampf flüchtig, III, IV u. V nicht flüchtig; in Ggw. von überschüssigem PbCO₃ sind I, II u. III flüchtig, IV u. V nicht flüchtig. Daraus ergibt sich folgendes Trennungsverf.: Unter Zusatz von 1 Mol. NaOH mit Dampf dest. Destillat liefert I u. II, die nach vorst. Ref. weiter behandelt werden. Rückstand ansäuern, Überschuß von PbCO₃ zusetzen, mit Dampf dest. Destillat liefert III. Rückstand nitrieren u. mit Dampf dest. Destillat liefert V, Rückstand 4-Nitroderiv. von IV. — Die Bromphenole verhalten sich ähnlich. Da aber 2- u. 4-Bromphenol in Ggw. von NaOH sehr schwer destillierbar sind, ist die Trennung fast unmöglich. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 517. 17—18.) LINDENBAUM.

Kurt Lehmstedt und Otto Zumstein, *Die quantitative Bestimmung von Nitramin- und Nitrimingruppen.* N-Nitrogruppen lassen sich von C-Nitrogruppen durch ihre Reduktionsfähigkeit zu Aminogruppen u. NO gegenüber FeCl₂ + HCl (SCHULZE-TIEMANN) bezw. Hg + H₂SO₄ (LUNGE) unterscheiden. Die FeCl₂-Methode ist allgemeiner, auch bei empfindlicheren Nitraminen, anwendbar. Die Isolierung des Restkörpers ist dagegen bei Red. nach LUNGE einfacher, sofern das Ausgangsmaterial nicht zu kernnitrierten Prodd. umgelagert wird, wie Pyridyl-2-nitramin-

Das entwickelte NO wurde als rein befunden, so daß daraus der Nitramin- bzw. Nitriminstickstoff zu berechnen ist.



Versuche. Die Methode bewährte sich an 1,1',5,5'-Tetranitro-[2,2'-diimidazolyl], $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8\text{N}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ (I), u. 1,5,5'-Trinitro-[2,2'-diimidazo-

lyl], $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_7) + 3\text{H}_2\text{O}$. Aus Pyridyl-2-nitramin konnte nach Red. mit FeCl_2 , Pyridyl-2-amin isoliert werden (87% Ausbeute). Pikrat: F. 218—219°. [5-Nitropyridyl-2]-nitramin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)(\text{NH}\cdot\text{NO}_2)$, vom Zers.-Punkt 158—159°, gab, nach LUNGE reduziert, Amino-2-nitro-5-pyridin bei 87% Ausbeute, F. 188°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2024—27. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) HARMES.

Giovanni Romeo, Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. 1 ccm Formaldehyd wird nach Zugabe von 8 Tropfen 2%ig. Rosolsäurelsg. u. eventueller Neutralisierung mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH mit 50 ccm Sulfit-Disulfitlsg. (60 g KHSO_3 u. 200 g $\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Liter) $\frac{1}{4}$ Stde. unter Verschluss stehen gelassen, darauf titrieren mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH auf Rot. Blinderversuch ohne Formaldehyd. Verbrauchte ccm $\times 0,015 = g$ Formaldehyd. Zur Unters. von Trioxymethylen erwärmt man vor der Titration 0,3—0,4 g mit dem Reagenz 10 Min. gelinde. (Annali Chim. Appl. 15. 300—4. 1925. Messina.) GRIMME.

R. Fosse und A. Hieulle, Über die Identifizierung der Glyoxylsäure durch Hydrazin und Xanthidrol als Glyoxylsäuredixanthylhydraton. Da die Farbrk. von SCHRÏYVER keine spezif. Rk. darstellt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 637; C. 1925. I. 136), haben Vf. nach einer auch für biolog. Unters. hinreichend empfindlichen Rk. auf Glyoxylsäure gesucht u. diese in der Einw. von Xanthidrol auf ein Gemisch der Säure mit Hydrazin gefunden, da sie die Erkennung von 0,01 g in 1 l gestattet. Dabei bildet sich Glyoxylsäuredixanthylhydraton, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{N}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]_2$, zugleich ein Beweis, daß das bisher unbekannte Glyoxylsäurehydraton in der Lsg. der Komponenten existiert. Zu einer Lsg. von 0,2 g Glyoxylsäure u. 5 Tropfen 50%ig. N_2H_4 -Hydrat in 200 ccm W. gibt man allmählich 1 g Xanthidrol in 200 ccm Eg., fällt mit W. völlig aus, rührt den abgepreßten Nd. mit A. an, macht mit n. alkoh. NaOH schwach alkal. u. zentrifugiert. Krystalle aus Chlf. + PAe., mit 1 H_2O . Ag-Salz, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$. — Aus der alkoh. alkal. Mutterlauge fällt Essigsäure Trixanthylhydratin, $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]_2$. Darst. für sich durch Fällen eines Gemisches von 2 g Xanthidrol, 0,5 ccm 50%ig. N_2H_4 -Hydrat, 40 ccm absol. A., 20 ccm W. mit 6 ccm Eg. Krystalle aus Chlf. + A. mit 1 H_2O , F. 159—162° unter Gasentw., nach Wiedererstarren 167—175°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 286—88. 1925.) LINDENB.

Henry Leffmann und Max Trumper, Studien über Prüfungen auf Phthalsäurediäthylester. Die verschiedenen Rkk. werden besprochen. Es wurde geprüft, ob Hydrochinon, Brenzkatechin u. Pyrogallol brauchbar sind; diese färben sich in alkal. Lsg. dunkel; die Schwierigkeit tritt in Mischung mit H_2SO_4 nicht ein, es tritt aber Fluorescenz auf, auch wenn der Ester nicht vorhanden ist. Im Hinblick auf die Beobachtung von HANDY u. HOYT, daß zeitweise Fluorescenz eintritt, wenn Phthalat nicht zugegen ist, wurde geprüft, ob eine der gewöhnlichen Verunreinigungen des rohen A. dies verursacht. Bei Aceton ist dies nicht der Fall, wohl aber bei Acetaldehyd u. bei höherer Temp. Es wurde keine Wrkg. beobachtet, wenn die von ANDREW angegebene niedere Temp. innegehalten wird. (Amer. Journ. Pharm. 97. 507—10. 1925.) DIETZE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Wm. H. Gesell und M. A. Dittmar, Mikrochemie als technisches Hilfsmittel. Vergleichende Bestst. ergaben, daß mikrochem. Verff. ohne Beeinträchtigung der

Genauigkeit der Resultate sehr gut zur *Best. der Asche in Drogen*, zu *Gehaltsbest.* organ. Salze, zur N-Best. nach KJELDAHL u. zur *Best. des Estergehaltes von äther. Ölen* herangezogen werden können. Die nötigen App. werden beschrieben. (Ind. and Engin. Chem. 17. 808—9. 1925. Bloomfield [N. J.]) GRIMME.

Phebe K. Thompson, *Der Nachweis kleiner Mengen von Zink in biologischem Materiale durch Veraschen*. Solches Material, wie Urin, Fäces, Muskel, Blut, kann bei 450° verascht werden, ohne daß dabei Verlust an Zn auftritt. Die Asche wird dann in HCl aufgenommen, vorhandenes Fe abgeschieden (als Phosphat, wiederholte Umfällung) u. das Zn mit K-Ferrocyanid nephelometr. bestimmt. (Journ. Ind. Hygiene 7. 358—70. 1925. Boston [Mass.]) RÜHLE.

Ernst Komm, *Eine einfache Mikromethode zur Blutzuckerbestimmung*. Die Entweißung von 0,4 cem Blut, welches mit 1,6 cem dest. W. verdünnt wird, geschieht mit Natriumwolframat-Schwefelsäure. Nach scharfem Zentrifugieren werden 2 cem abpipettiert, mit 1 cem Fehlingscher Lösung versetzt u. $\frac{1}{2}$ Minute lang zum Sieden erhitzt. Das entstandene Kupferoxydul wird nach Erkalten abzentrifugiert, in Salpetersäure gel., Ammoniaklsg. hinzugesetzt, u. im Autenriethkolorimeter gegen eine Vergleichsstandardlsg. von Kupfersulfat in wss. Ammoniaklsg. kolorimetriert. (Münch. med. Wchschr. 72. 1602—03. 1925. Dresden-Weißer Hirsch, Physiolog. Labor.) HÜCKEL.

D. G. Cohen Tervaert, *Einige Einzelheiten in der Blutzuckerbestimmung*. Es wird zunächst auf die Bedeutung des Hilfsmittels von SANDER (Auffangen des Blutes in 1 mg Thymol u. 10 mg NaF pro cem) zur Hintanhaltung der Glykolyse hingewiesen für die Fälle, in denen die Best. des Zuckers nicht unmittelbar nach der Entnahme stattfinden kann. Ferner wird zur Ermittlung der Menge Glucose aus der Menge von reduziertem Cu eine Reduktions- u. eine Interpolationstabelle gegeben, die für die Praxis geeigneter sind als die früher (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. II. 857; C. 1921. IV. 772) gegebene Kurve. Für sehr geringe Blutzuckerwerte, wie sie jetzt bei Gebrauch von Insulin zuweilen auftreten, ist die früher (l. c.) beschriebene Methode zu ungenau, es muß dann doppelt so viel Blut verwendet werden. Benutzt man zum Auffangen die Bangsche Methode, so kann man das Verf. des Vfs. trotzdem anwenden; man muß dann das Papier mit 7 cem der Phosphorwolframsäurelsg. ausziehen (Verwendung von 2 Streifen) u. filtrieren. Aus der Cu-Lsg. kann das Oxalat fortgelassen werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 1110—12. 1925. Utrecht.) SPIEGEL.

Dirk Gerald Cohen Tervaert, *Zuckerbestimmung in kleinen Blutmengen*. (Vgl. vorst. Ref.) Lsg. I. Phosphorwolframsäure 5 g, Na₂SO₄ (pro analysi) 20 g, H₂SO₄ (rein) 2 g, W. ad 1000 cem. Lsg. II CuSO₄ (Krystalle) 1,5 g. Weinsäure 3,75 g, Na₂CO₃ (anhydr.) 40,0 g, KJ 2,0 g, KJO₃ 0,2 g, W. ad 1000 cem. Für einen Blutzuckergehalt zwischen 0,07 u. 0,20% nimmt man 6,8 cem Lsg. I auf 0,2 cem Blut. Bei höheren Konz. Verdopplung der Lsg. I. Bei zu erwartenden kleineren entsprechend mehr Blut. Blut u. Lsg. I werden gemischt. Hämatin setzt sich in wenigen Min. ab. Durch ein stärkefreies, gut gehärtetes Filter filtrieren. 5 cem Filtrat in ein Probierglas von 23 mm Durchmesser; Zusatz von 5 cem Lsg. II. Gut bedeckt kommt das Glas in ein kochendes Wasserbad für 15 Min. (genau). 5 cem H₂SO₄ werden dann mit dem Inhalt gut vermischt, mehrfach in Abstand von 2 Min. Schütteln, dann Titration mit 0,08-n. Thiosulfat. Umrechnung des verbrauchten Thiosulfats auf mg reduzierten Cu. Die Glucosemenge wird von einer der Arbeit beigegebenen Reduktionstafel abgelesen. (Biochemical Journ. 19. 541—43. 1925. Utrecht, Labor. f. Physiol. Chem.) OPPENHEIMER.

E. Sluiter, *Capillaranalyse von Blut*. (Vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. I. 2515; C. 1925. II. 676.) Die Steighöhe des Blutes, bei verschiedenen Tiersorten wechselnd, ist bei derselben Art ziemlich konstant, nicht immer parallel der

Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen; Einflüsse, die diese verändern, können auf jene in gleichem Sinne (Gelatine, Glucose), aber auch in entgegengesetztem (3% NaCl) wirken. Sie geht auch der Viscosität u. der Oberflächenspannung nicht parallel (Erhöhung bei erhöhter Tropfenzahl u. gesteigerter Viscosität bei Glucose, Gelatine u. NaCl, Erniedrigung trotz Erhöhung von Tropfenzahl u. Viscosität bei Cholat u. hämolyt. Blut). Die Temp. ist von Einfluß. Die Ursachen dieser durch Abb. erläuterten Erscheinungen werden erörtert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 221—36. 1924. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Erwin Becher und Elfriede Herrmann, *Kolorimetrische Mikromethoden der Blutuntersuchung*. Beschreibung von kolorimetr. Mikromethoden zur Best. von Harnsäure, Cholesterin, Aminosäuren, Bilirubin u. Indikan im Blut, deren Prinzip den jeweiligen bekannten Makromethoden entspricht. (Münch. med. Wchschr. 72. 1601 bis 1602. 1925. Halle, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

A. H. Roffo, *Cholesterin und Hämolyse*. Bestst. des Cholesterins u. der übrigen Lipide in Seren von Ratten verschiedenen Alters zeigen, daß die Restlipide ziemlich gleichmäßig bei ca. 4%₀₀ verbleiben, das Cholesterin aber durchschnittlich mit zunehmendem Alter ansteigt, wie dies auch bzgl. der hämolyt. Kraft des Serums gegenüber bestimmten Blutkörperchen der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1529—30. 1925.) SPIEGEL.

Wm. C. Thro, *Änderungen am Sahli-Hämoglobinometer*. Vergleichs- u. Prüfungs-röhrchen näher aneinander gerückt, Abstand nur 1 mm. Nur ein kleiner Röhrenabschnitt bleibt sichtbar. Vergleichsfl. aus 1 cem Oxalatblut, 30 cem. 1/10-n. HCl, 69 cem Glycerin behält im Dunkeln die Farbe 4 Jahre lang. (Journ. of laborat. a. clin. med. 10. 491—93. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 855. 1925. Ref. BORGER.) OPP.

F. S. Fowweather, *Die Bestimmung des Harnstoffs in Blut mit der Hypobromitmethode*. Es wird der App. von VAN SLYKE zur Best. von CO₂ im Plasma benutzt. Hypobromit-Lsg. in 2 Teilen hergestellt. 1. Br 12,5 g, Na-Bromit 12,5 g, W. ad 100, 2. NaOH 28 g, W. ad 100. Gleiche Teile der Lsgg. zum Gebrauch gemischt. Eiweiß aus Oxalatblut durch Zusatz gleicher Menge 20% Trichloressigsäure gefällt, filtriert. 3—4 cem Hypobromitlsg. in den App., nachspülen des im oberen Ansatz befindlichen Rests mit ca. 1 cem W. Auswaschen des Aufsatzes mit W., füllen mit 2—6 cem Blutfiltrat, überführen in den App., nachspülen mit 1 bis 2 cem W. Unterer Hahn bleibt während dieser Operationen offen, Hg-Reservoir muß tiefer stehen als unterer Hahn. Wenn alle Fl. im App., Schließen des Hahns, Herausnehmen des App., in horizontaler Lage schütteln. N entwickelt sich infolge Unterdrucks vollständig. Nach wiederholtem Durchschütteln, einstellen in üblicher Weise. Korrektur des abgelesenen Vol. nach Druck u. Temp. Methode für klin. Zwecke genau. N aus Kretaninin, Harnsäure, Hippursäure u. Aminosäuren spielt keine Rolle. (Journ. of pathol. u. bacteriol. 28. 165—69. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 856. 1925. Ref. PINCUSSEN.) OPPENHEIMER.

A. T. Weathers und H. C. Sweany, *Der Harnsäurespiegel im Blut bei Mensch und Tieren*. Vergleich u. Kritik der Harnsäurebestimmungsmethoden. N. Harnsäurespiegel 1—3 mg in 100 cem Blut. (Journ. of laborat. a. med. clin. 10. 480—85. 1925. Chicago, Laborat. municip. tubercul. sanit.; Ber. ges. Physiol. 31. 856. 1925. Ref. BARKAN.) OPPENHEIMER.

Elizabeth Herdman Lepper und Charles James Martin, *Eine Mikromethode zur Titration des Bicarbonats im Plasma*. (Biochemical Journ. 19. 573—80. 1925. London, LISTER-Inst.) OPPENHEIMER.

R. Legendre, *Prinzip einer Methode zur Bestimmung der Veränderungen der gelösten Kohlensäure*. Die bisherigen Verff. zu dieser für Ermittlung des Stoffwechsels von Wassertieren wichtigen Best. scheinen dem Vf. unbefriedigend. Gangbar dürfte folgender Weg sein: Man leitet in die Fl. einen CO₂-freien Luftstrom,

sammelt u. titriert das entbundene u. mitgerissene CO_2 u. bestimmt pH der so behandelten Fl., um ihre Beständigkeit im Gehalte nicht flüchtiger Ionen zu kontrollieren. Werden gleichzeitig 2 Bestst. an ident. Fl. ausgeführt, in deren einer ein Lebewesen bestimmte Zeit geweilt hat, so kann man den Stoffaustausch dieses Wesens mit seiner Umgebung sehr genau bestimmen. Diese Methoden sind mit geringen Abweichungen für alle biolog. Fl. (*Blut, Harn usw.*) wie auch für Süß- u. Meerwasser verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1527—29. 1925.) Sr.

B. J. Collingwood und D. Levi, *Einige Schwierigkeiten, welche sich bei der Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure in alkalischen Lösungen erheben*. Mit Kohlensäure gesätt. NaHCO_3 -Lsg. wird unter Zusatz von Phenolrot in 5 mm weite Glasrohre gefüllt. Nach 24 Stdn. ist die vorher gleichmäßige Farbe des Indicators am oberen u. unteren Ende in verschiedene Farbe umgeschlagen, die in entgegengesetzter Richtung von der Rk. der Anfangsfarbe abweichende Rk. anzeigt. (Journ. of Physiol. 60. XLV. 1925.) MEIER.

F. v. Bruchhausen, *Die Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten auf maß-analytischem Wege und die Wertbestimmung von Ferrum carb. sacchar.* Empfohlen wird ein App., der aus einer Saugflasche *a* besteht, deren Saugstutzen einen Präzisionsglashahn *B* besitzt u. einen Scheidetrichter *C* eingeschliffen trägt, an dessen unteres Abflußrohr ein kleines Glasröhrchen *b* aufgehängt ist. (App. ist von O. E. KOBE, Marburg, zu beziehen). In das Röhrchen *b* wägt man ca. 0,1 g des zu untersuchenden Carbonats ein u. befeuchtet die Probe mit 2—3 ccm W. In die Saugflasche *a* gibt man einen gemessenen Überschuß Barytwasser (10 ccm = ca. 25 bis 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, genau titriert). In den Scheidetrichter gibt man 5%ig. HCl. Man evakuiert bei geschlossenem Hahn *A* u. geöffnetem Hahn *B*, bis aus dem Barytwasser Luftblasen aussteigen, schließt Hahn *B* u. öffnet vorsichtig Hahn *A*, so daß nur 1 Tropfen HCl zu der Carbonataufschwemmung gelangt. Dann läßt man den 2. Tropfen zufließen u. so fort, bis die Zers. vollendet ist. Der App. bleibt 2 Stdn. unter öfterem Umschwenken stehen. Die Absorption der CO_2 ist vollständig u. man kann durch Hahn *B* CO_2 -freie Luft einströmen lassen. Man titriert nun sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Phenolphthalein das unverbrauchte Barytwasser ohne Umfüllen. — *Ferr. carbonicum saccharatum* soll theoret. 19,7—20,8% FeCO_3 enthalten; meistens enthält es weniger. Bestst. von Präparaten aus einer Apotheke u. ein Examenspräparat gaben 16,6—16,88, bezw. 18,2—18,8% FeCO_3 , ein älteres nur 8,9% FeCO_3 (Apoth.-Ztg. 40. 938—39. 1925.) DIETZE.

L. Beltz und E. Kaufmann, *Interferometrische Untersuchungen. II. Bestimmung des Serumeiweißgehaltes bei Tuberkulose mit dem Zeißschen Flüssigkeits-Interferometer*. (Köln, AUGUSTA-Hosp., Ztschr. f. Tuberk. 41. 315—20. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 857. 1925. Ref. SCHMITZ.) OPFENHEIMER.

K. Samson, *Eine titrimetrische Mikrophosphorsäurebestimmung*. Nach Ent-eiweißung des Serums wird die anorganische Phosphorsäure mit Ammoniumnitrat, Salpetersäure u. Ammoniumolybdat in der Hitze als Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Der Nd. wird nach mehrmaligen Waschen in 1,0 ccm 25-n. Natronlauge gel. u. mit Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{25}$ -n. Salzsäure rücktitriert. (Dtsch. med. Wochschr. 51. 1571—72. 1925. Dortmund, Kinderklinik.) HÜCKEL.

Henry Lutigneaux, *Bestimmung eines graphischen Schemas, welches den tatsächlichen Wert feuchten Stickstoffs als Harnstoff ausgedrückt ergibt*. Angabe eines Schemas, aus dem der einem ccm Stickstoff entsprechende Harnstoffwert bei verschiedener Temp. u. verschiedenem Druck abgelesen werden kann. (C. r. soc. de biologie 93. 629—31. 1925. Lille, Hospital Saint Sauveur.) MEIER.

A. Florence, *Aufsuchung von Eiweiß in trüben Harnen*. Der Nachweis von Albumin in Harnen, welche sich weder durch bestes Filtrierpapier noch durch die

Zentrifuge klären lassen, ist äußerst schwierig. Vf. macht einige Vorschläge zur Prüfung. Man kann nur dann behaupten, daß ein Harn keine Eiweißstoffe enthält, wenn man sowohl den Nd., wie die Fl. untersucht hat. (Journ. Pharm. et Chim. [8.] 2. 97—102. 1925.)

DIETZE.

Heinz Kalk und Bernhard Kugelmann, *Titration, Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und „Titration des Indicators“ im Magensaft*. Während bei Verwendung eiweiß- u. salzreicher Probefrühstücke die Methode der Titration des Indicators u. die der Titration mit Dimethylamidoazobenzol zur Best. der Acidität ausreichen, lassen sich bei Verwendung eiweißreicher Probemahlzeiten, im nüchternen Magensaft, bei Beimengung von Blut u. Schleim zum Magensaft, bei Vorhandensein von Milchsäure Beziehungen zwischen der aktuellen Acidität u. der Titration mit Dimethylamidoazobenzol nicht aufstellen. Hier ist die Titration des Indicators nach SAHLI (Schweiz. med. Wechschr. 1924. 1; C. 1924. I. 2192) oder Best. der [H⁺] auszuführen. (Klin. Wechschr. 4. 1806—10. 1925. Frankfurt, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

H. W. van Urk, *Verhalten verschiedener aromatischer Körper bei der Vitalischen Reaktion*. Durch die vorliegende Unters. an den verschiedensten Stoffen wurde gefunden, daß viele Stoffe bei der genannten Rk. ausgesprochene Färbungen liefern, wovon viele mit der bei *Atropin* auftretenden Färbung verwechselt werden können. Die Rk. ist aber als Identitätsrk. bei der *analyt. u. toxikolog. Unters.* zur Feststellung der An- oder Abwesenheit einer Anzahl von Heilmitteln aus den arom. Reihen wertvoll, zumal nur eine Spur Substanz nötig ist. Man achte dabei auch stets auf die mit HNO₃ allein auftretenden Färbungen. Die Färbung bei *Atropin* muß zweifellos der Tropasäurekomponente zugeschrieben werden, wobei diese Färbung durch den Tropinrest beständiger wird. — Das Verb. der verschiedenen Stoffe im einzelnen bringen eine ausführliche tabellar. Übersicht u. weitere Einzelheiten in der Quelle. (Pharm. Weekblad 62. 926—32. 1925.)

GROSZFELD.

René Fabre und E. Parinaud, *Untersuchung über die Dissoziation der Narkotinsalze und über die optimalen Bedingungen der Extraktion dieses Alkaloids in der Toxikologie*. Narkotin-Chlorhydrat ist bei gleicher Konz. stärker dissoziiert als das Sulfat. Chlf. ist für Narkotin-Chlorhydrat ein besseres Lösungsm. als Ä. u. Benzol. Die Verwend. der Weinsäure, um wie in dem Stas-Otto-Verf. das Alkaloid als Tartrat zu gewinnen, ist unzumutbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2077 bis 2079. 1925.)

OPPENHEIMER.

E. O. Eaton und A. G. Murray, *Studien über die analytische Chemie von Arzneimitteln. II. Modifiziertes Verfahren zur Prüfung von Alkaloidtabletten*. (I. vgl. PALKIN u. WATKINS, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 691; C. 1924. II. 2070.) Tabletten (ca. 65 mg Alkaloid oder Salz), werden in wenig W. im Scheidetrichter gel., ein Überschuß NaHCO₃ oder Na₂CO₃ wird zugefügt, eine genügende Menge Lösungsm. (25 ccm) u. geschüttelt. Nachdem sich zwei Schichten vollständig abgeschieden, wird die untere in einen zweiten Scheidetrichter abgezogen u. wiederholt mit kleinen Mengen (5 ccm) frischem Lösungsm. vom Alkaloid befreit. Die vereinigten Lsgg. werden dreimal mit geringen Mengen W. gewaschen, das sammelt u. mit wenig frischem Lösungsm. extrahiert wird. Der wss. Anteil wird beseitigt, das Lösungsm. einmal mit W. gewaschen. Zu der Alkaloidlsg. im Scheidetrichter gibt man einen gemessenen Überschuß 0,02-n. H₂SO₄, schüttelt die Mischung durch u. zieht die wss. Schicht in eine Flasche oder ein Becherglas ab. Das Lösungsm. wird zweimal mit kleinen Mengen W. gewaschen, welche der sauren Fl. zusetzt werden. Schließlich wird der Säureüberschuß mit 0,02-n. NaOH titriert. Von Apomorphin wurden 98,1—98,7%, von Cocain 98,4% gefunden. NaHCO₃ eignet sich als Alkali hauptsächlich für Apomorphin, Cocain oder Diacetylmorphin, Na₂CO₃ besonders für Kodein, Emetin, Homatropin, Hyoscain, Hyoscyamin, Physo-

stigmin, Procaïn u. Chinin. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 572 bis 574. 1925.) DIETZE.

F. L. Elliott, *Bericht über die Trennung von Chinin und Strychnin*. Man extrahiert 50 cem des mit Citronensäure angesäuerten, Chinin, Strychnin u. Fe enthaltenden Elixiers zweimal mit 15 cem Ä., um ölige Stoffe zu entfernen, macht die wss. Lsg. mit NH_3 alkal. u. extrahiert die Alkaloide mit Chlf. u. Ä. Die Auszüge bringt man im Erlenmeyer zur Trockne, setzt etwas Ä. zu, verdampft wieder, trocknet 1 Stde. im Wasserbade u. wägt. Die Alkaloide löst man in 50 cem 10%ig. H_2SO_4 , setzt 5 cem 4%ig. K_4FeCy_6 tropfenweise zu u. läßt über Nacht absetzen. Nd. wird auf kleinem (7 cm) Filter gesammelt u. dreimal mit 3 cem 5%ig. H_2SO_4 gewaschen. Filtrat dient zur Best. des Chinins. Der Nd. wird gewaschen u. dreimal mit 3 cem NH_3 u. einer geringen Menge Chlf. geschüttelt. Man extrahiert die Lsg. im Separator mit 20, 10, 10 u. 5 cem Chlf., sammelt die Chlf.-Lsgg. in anderem Scheidetrichter u. extrahiert mit 25, 10, 10 u. 5 cem 20%ig. H_2SO_4 . Verdampft das Chlf.; gegen Ende setzt man etwas Ä. zu u. wägt den Strychninrückstand nach 1std. Trocknen bei 100°. — Die chininhaltigen Filtrate macht man mit NH_3 alkal., u. extrahiert mit einer Mischung von 2 Teilen Chlf. u. 1 Teil Ä., wäscht zweimal mit je 5 cem W., verdampft zur Trockne, gibt ein paar cem Ä. zu, verdampft wieder, trocknet bei 100° u. wägt. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 547—50. 1925. Boston [Mass.], Food and Drug Inspect. Stat.) DIETZE.

Günther Brann, *Beitrag zur Wirkung der Röntgen-, Radium- und Ultraviolettrahlen auf die Komponenten der Wassermannschen Reaktion*. Röntgenbestrahlung der einzelnen Komponenten ist im allgemeinen ohne Einfluß auf den Ausfall der Rk. Nur ausnahmsweise wirkt sie auf positive Sera u. auf Komplement im Sinne einer Abschwächung. Ra-Bestrahlung wirkt dagegen auf Meerschweinchen Serum (Komplement) manchmal abschwächend, manchmal völlig zerstörend. Quarzlampenbestrahlung wirkt auf inaktive positive Sera auch in 1 1/2 Stdn. nicht abschwächend, zerstört Komplement, bleibt aber wirkungslos gegenüber negativen menschlichen Seren u. cholesterinierten Extrakten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 44. 27—32. 1925. Rostock, Univ.) SPIEGEL.

E. Merck, *Die Untersuchung des Narkosechloroforms*. Die Best. des Kp. nach dem D. A. B. ist für Chlf. unbrauchbar, die Verff. von PAUL u. SCHANTZ, sowie von RUPP genügen besser; ebenso kann der Kp. bestimmt werden, wenn man das Siedekölbchen in eine mit einem kreisrunden Ausschnitt versehene Asbestplatte einsetzt u. den Kahlbaumschen Siedeaufsatz verwendet. Empfohlen werden noch die Prüfungsverff. von ENZ in modifizierter Form (5 cem Chlf. + 5 cem W. + 3 Tropfen NESSLERS Reagens), mit Formaldehydschwefelsäure, von BUDE (mit Benzidin) u. auf HCl von VORLÄNDER: man versetzt 10 cem Narkose-Chlf. mit 1 Tropfen der Lsg. von 0.01 g Dimethylamidoazobenzol in 10 cem säurefreiem Chlf.; bei Ggw. geringster Spuren HCl sofort eine deutlich violettrote Färbung. (Städttsch. Apoth.-Ztg. 65. Sonder-Nr. 44—46. 1925. Darmstadt, Kontroll-Lab.) DIE.

F. Dietze, *Svenska Farmakopén 1925. Pharmacopoea svecica Ed. X.* (Apoth.-Ztg. 40. 911—12. 944—45. 963—64. 981—82. 997. 1012—13. 1028. 1042—43. 1052. 1078—79. 1091—92. 1925.) DIETZE.

R. Eder und W. Schneiter, *Bestimmung des Santonins in Pastilli Santonini (c. saccharo)*. (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 405; C. 1925. II. 1783.) Vier mit Seesand sehr fein zerriebene Pastillen werden in einer 75-g Arzneiflasche mit 50 g Chlf. während 5 Min. geschüttelt. Nach Zugabe von 20 Tropfen W. wird während 1/2 Min. nochmals tüchtig umgeschüttelt. Dann filtriert man 45 g in ein tariertes Kölbchen, dest. das Chlf. auf dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand 1 Stde. bei 100°, läßt im Exsiccator erkalten u. wägt. Der Rückstand betrage nicht weniger als 0,085 g u. nicht mehr als 0,095 g, was einem Gehalte von 0,024 g bis 0,026 g San-

tonin pro Pastille entspricht. Zur Identifizierung des Santonins ist der F. zu bestimmen (170°). (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 557—60. 1925.) DIETZE.

J. Gadamer und **E. Neuhoﬀ**, *Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen*. Aus einer alkoh. Lsg. läßt sich der A. durch Zugabe von K_2CO_3 aussalzen; nach N. CH. NAG u. P. LAL setzt sich das abgeschiedene A.-Hydrat nach $4C_2H_5OH \cdot H_2O$, bezw. 91,089 Gew.-% A. zusammen. Eine direkte Best. des A.-Gehaltes ist bei Tinkturen nicht möglich; eine Dest. ist nicht zu vermeiden. Hierzu läßt sich der von PAUL zur Best. des Kp. vorgeschlagene App. nach kleinen Änderungen gut verwenden. Der App. setzt sich aus einem Siedegefüß, das aus einem starkwandigen Probierrohr besteht von ca. 180 mm Höhe u. 20 mm lichter Weite, u. dem Siedeaufsatz zusammen. Dieser besteht aus einem Dampfrohr von 11 mm lichter Weite u. ca. 210 mm Höhe, dessen oberer Teil von dem angeschmolzenen Dampfmantel von etwa 20 mm lichter Weite u. 140 mm Länge umgeben ist. Das obere, etwas verjüngte Ende des Dampfmantels ist mit einem Korken verschlossen. An dem unteren Ende ist ein Abzugsrohr angebracht, über das ein kleiner Kühler zur Kondensation der Dämpfe geschoben wird. An das untere Ende des Abzugsrohres ist ein Vorstoß angebracht. Zur Dest. wird eine Mischung von 10 g Tinktur u. 5 g W. in das Siedegefüß gebracht. Das Destillat wird in einem graduierten Glaszylinder von 20—25 ccm Inhalt aufgefangen. Für die Gehaltsbest. von Tinkturen erzielt man durch eine Einteilung in $\frac{1}{2}$ ccm eine ausreichende Genauigkeit. Zur Abscheidung des A.-Hydrats versetzt man das Destillat mit einer ausreichenden Menge K_2CO_3 u. schüttelt kräftig um, wobei eine mindestens 0,5 ccm hohe Schicht ungelöst bleiben muß. Bei mit Spirit. dilutus bereiteten Tinkturen sind 5—6 g, bei mit Spiritus bereiteten 3—4 g K_2CO_3 erforderlich. Man setzt nach beendeter Dest. den Zylinder $\frac{1}{2}$ Stde. in W. von 20° u. liest dann das Vol. der A.-Hydratschicht ab. Die abgelesene Anzahl ccm A.-Hydrat ergibt, außer bei äther. Tinkturen, nach Multiplikation mit 7,43 die Gew.-% A. der Tinktur. — Einige Tinkturen (Catechu, Cinnamom., Quillajae, Ratanh., Tormentill., Jodi) sind einer Vorbehandlung zu unterwerfen, die beschrieben wird. Die A.-Hydratschicht eignet sich auch zur Prüfung auf Aceton u. Methylalkohol. (Apoth.-Ztg. 40. 936—38. 1925.) DIETZE.

E. O. Eaton, *Bericht über Verfahren zur Prüfung von Silberproteinaten*. (Vgl. Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 49; C. 1924. II. 2542.) Zur Best. des gesamten Ag wurde ein einfacheres Verf. an Stelle des im Vorjahre angegebenen angewendet; 1 g wird im Kjeldahl von 500 ccm mit 15 ccm H_2SO_4 u. 10 ccm HNO_3 im Dampfbad gekocht, bis weiße Dämpfe entstehen; dann wird mehr HNO_3 zugesetzt u. erhitzt bis zur klaren Lsg. Nach dem Abkühlen setzt man 100 ccm dest. W. zu, kocht frei von nitrogenen Oxyden, kühlt ab, verd. auf 300 ccm, setzt 5 ccm HNO_3 u. 5 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. zu u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. KCNS. — Ein Verf. zur Best. der ionisierbaren Ag-Komponenten wird beschrieben. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 551—52. 1925. San Francisco [Calif.]) DIETZE.

Picon, *Über die Analyse der Stickstoffverbindungen des Wismuts*. Es empfiehlt sich, das Subnitrat des Codex 1908 durch das Produkt von 1884 zu ersetzen, das leichter darzustellen ist. Diese Verb. enthält nach gutem Waschen keine saure Mutterlauge u. kann nach dem Trocknen keine nitrosen Dämpfe in Berührung mit organ. Stoffen wie Papier oder Holz entwickeln. Es hat die Formel $9N_2O_6 \cdot 10Bi_2O_3 \cdot 7H_2O$ u. ist gut kristallisiert. Es ist nötig, die Best. des W. wegzulassen u. die Analyse des Subnitrats auf zwei Bestst. zu beschränken, die des Oxyds u. die der Säure. Letztere kann durch eine volumetr. Best. mittels einer schwefelsauren Lsg. von titriertem Fe-Sulfat ersetzt werden. Man bestimmt das Verhältnis

$\frac{Bi_2O_3}{N_2O_5}$, das keinesfalls höher sein darf als 5,2. — Das Prod. enthält 6 Moll. Kon-

stitutionswasser, die nicht durch HNO_3 ersetzt werden dürfen. Einw. von Wärme

(100°) entfernt nur einen Teil des W. u. der Säure sehr langsam. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 132—40. 1925. Paris.) DIETZE.

Alfred Hirsch, *Über ein wertvolles Reagens zur Erkennung nicht einwandfreien Neosalvarsans*. Nur das Salvarsan oder Neosalvarsan, an dem sich bereits Oxydationsvorgänge abgespielt haben, gibt mit Strontium eine Trübung. (Münch. med. Wchschr. 72. 1549—50. 1925. Frankfurt, Chem. Lab. O. WEIL.) HÜCKEL.

Alfred Braun, *Zur Auswertung von Mutterkornpräparaten*. Die Wertbestimmungsmethode benutzt die Aufhebung der Adrenalinwrkg. am Kaninchenuterus durch Ergotamin u. fußt auf der Beobachtung, daß die Dauer der Aufhebung eine Funktion nicht allein der Ergotaminkonz., die auf das Präparat eingewirkt hat, ist, sondern daß die Einwirkungszeit ebenso maßgebend ist. Der Ergotamineinfluß ist bei einer bestimmten Menge u. Zeit z. B. der gleiche, wie der des 10. Teils dieser Menge, wenn sie die 10-fache Zeit einwirkt. Die graduelle Abnahme der Adrenalinwrkg. bei fortgesetzter Ergotamineinwrkg. läßt sich kurvenmäßig darstellen, u. daraus eine schnelle orientierende Wertbestimmung ablesen. Methodische Einzelheiten (Apparatur) u. Art der Berechnung sind im Original angegeben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 108. 96—105. 1925. Leipzig, Pharmak. Inst.) OPPENH.

B. Lange, *Beiträge zur Methodik der Desinfektionsmittelpfprüfung*. III. Die Prüfung des Desinfektionserfolges durch Kultur und Tierversuch. Verss. mit Sublimat, Kresol u. Trypaflavin an Septicämieerregern. Besprechung der Prüfungsmethoden u. deren prakt. Bedeutung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 105. 214—40. 1925. Berlin, Inst. ROB. KOCH.) OPPENHEIMER.

R. M. Thomson, *Eine Methode zur Feststellung des Staubes in der Alveolarluft*. Es werden 3 App. zur Feststellung des Staubes in der Alveolarluft beschrieben. (Journ. Ind. Hygiene 7. 385—90. 1925. Boston, HAWARD-Schule für öffentl. Gesundheit.) HÜCKEL.

Kosuke Kashiwagi, Bofu-cho, Japan, *Herstellung von Thermometern*, dad. gek., daß eine Anzahl von Temperaturskalen mit geringen Längenunterschieden für die Gradeinheit in leicht abdruckbarer Weise auf entsprechend vorbehandelte Papierstreifen gedruckt wird, u. daß die Skala durch Offsetdruck von dem passend ausgewählten Originalstreifen auf den Körper des halbfertigen Thermometers abgedruckt wird. — Das Verf. ist besonders für Thermometer bestimmt, bei denen eine Skalenplatte nicht direkt an dem Thermometerkörper angebracht werden kann. (D. R. P. 418357 Kl. 42i vom 30/7. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KÜHLING.

R. Roberts, Liverpool, *Viscosimeter*. Ein heizbarer Flüssigkeitsbehälter besitzt 2 kreisrunde Bodenöffnungen, in welche 2 Zylinder flüssigkeitsdicht eingesetzt werden, die je eine mittlere enge Bodenöffnung haben. In diese Zylinder wird je ein im übrigen zylindr. Behälter für die Öle, deren Viscosität gemessen werden soll, eingesetzt, deren Böden konisch gestaltet sind u. an der Kegelspitze Öffnungen besitzen, welche mit den Bodenöffnungen der vorerwähnten völlig zylindr. Gefäße zusammenfallen. Diese Öffnungen der Ölbehälter sind durch gleichzeitig bewegliche Kugelventile verschlossen. Zur Viscositätsbestimmung werden die äußeren Behälter mit einer Heizflüssigkeit gefüllt, diese auf passende Temp. erhitzt, die Kugelventile gehoben u. die Ausflußzeit gemessener Mengen des zu untersuchenden Öls bestimmt. (E. P. 232070 vom 5/6. 1924, ausg. 7/5. 1925.) KÜHLING.

Kurt Stöckicht, Charlottenburg, *Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung insbesondere von Staub u. dgl.* (D. R. P. 414760 Kl. 42h vom 10/8. 1924, ausg. 6/6. 1925.) PFLÜCKE.

Svenska Aktiebolaget Mono, Stockholm (Erfinder: O. Rohde und N. Wener), *Gasanalyse*. (Schwed. P. 57497 vom 16/1. 1920, ausg. 16/9. 1924. — C. 1921. II. 953.) KÜHLING.

Emil Renkewitz, Berlin, *Vorrichtung zur Gasanalyse, bestehend aus einem Ausdehnungsdraht und einem diesen erhitzenden, von einem elektrischen Heizdraht erwärmten Katalysator*, dad. gek., daß dieser auf Hülsen oder Überzüge aus hitzebeständigem, elektr. nicht leitendem Material aufgebracht ist, welche den auf das Zeigerwerk einwirkenden Ausdehnungsdraht umgeben. — Die Vorr. dient zur Unters. von Rauch- oder Verbrennungsgasen. Die Zeigerausschläge geben mit für die Praxis genügender Genauigkeit den Gehalt an brennbaren Gasbestandteilen an. (D. R. P. 418399 Kl. 421 vom 2/3. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Pressit-Deckel-Verschluß*. Der Verschluß (D. R. P., Generalvertrieb BRUNO FALK, Berlin S 42, Ritterstr. 92) besteht aus einem Metalldeckel mit Dichtungseinlage, der durch einen Druck mit dem Finger auf den Rand befestigt u. durch Druck auf die Mitte des Deckels gel. werden kann. (Chem.-Ztg. 49. 817. 1925.) JUNG.

G. Bruhns, *Über Auslaugvorrichtungen*. Vf. erörtert die Anforderungen, die an eine solche Vorr. zu stellen sind, bespricht die Nachteile des SOXHLETSCHEN App. u. eine seit langem von WINTER ersonnene, fast ganz unbekannt Vorr., die allen diesen Anforderungen genügt. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1221—22. 1925. Charlottenburg.) RÜHLE.

Georg Schapring, *Elektrische Gasreinigung*. Vf. setzt die Vorteile der elektr. Gasreinigung auseinander u. ihre Anwendung in der Industrie. (Montan. Rundsch. 17. 592—95. 1925. Wien.) JUNG.

L. Pierre, *Studie über industrielle Trockenmethoden*. Beschreibung der in der Industrie üblichen Trockenapp. u. Berechnung der für verschiedene Fälle erforderlichen Mengen Trockenluft u. Heizstoff. (Chaleur et Ind. 6. 327—35. 380—83. 425—28. 1925.) BÖRNSTEIN.

Percy A. Houseman und Clement K. Swift, *Kontinuierlicher Extraktionsapparat*. Vf. beschreiben einen ganz aus Cu hergestellten Extraktionsapp. für große Mengen Extraktionsgut, bei dem die Extraktionsfl. in einem besonderen Erhitzer außerhalb des Systems verdampft wird. Näheres zeigt die Fig. des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 17. 830—31. 1925. Camden [N. J.]) GRIMME.

W. L. McCabe und E. W. Thiele, *Graphische Darstellung von Fraktionierkolonnen*. Graphische Tabellen zur schnellen Feststellung der Wirksamkeit der verschiedensten Kolonnensysteme. (Ind. and Engin. Chem. 17. 605—11. 1925. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

D. H. Killeffer, *Katalysatorprobe*. — *Die Basis neuer Industrien*. Sammelberichte über die Verwendung von Katalysatoren in der Großindustrie. (Ind. and Engin. Chem. 17. 789—92. 1925. New York [N. Y.]) GRIMME.

E. Ott, *Über das Kieselsäure-Gel*. Die Verwendung des *Kieselsäuregels* (Herstellerin in Deutschland: Elektro-Osmoseges. Berlin) als Adsorptionsmittel. (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 5. 259—61. 1925.) JUNG.

J. E. Nyrop, Kopenhagen, *Emulgieren und Zerstäuben*. Die zu zerstäubenden Fl. werden dem Mittelteil eines sich schnell drehenden, aus 2 horizontalen Platten mit Zwischenraum bestehenden Körpers zugeführt. Der Zwischenraum ist gefüllt bis auf einen mittleren Teil mit Drahtnetz, Glaswolle oder gekörntem Bimsstein. (E. P. 237325 vom 3/4. 1924, ausg. 21/8. 1925.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft für chemische Produkte, vorm. H. Scheidemandel, Albert Obersohn, Wilhelm Wachtel, Berlin, und Daniel Sakom, Wiesbaden, *Erstarrenlassen flüssiger kolloidaler Massen in Tropfenform*. (D. R. P. 418865 Kl. 12g vom 28/1. 1923, ausg. 15/9. 1925. — C. 1925. II. 80.) KAUSCH.

Hallesche Maschinen- und Dampfkessel-Armaturen-Fabrik Dicker & Werneburg G. m. b. H., Halle a. S., *Selbsttätige Zumischvorrichtung für Flüssigkeiten* bei der die Zusatzmenge durch den Flüssigkeitsstand im Mischgefäß bedingt u. durch Tauchglocke mit Druckgas hinübergefördert wird, dad. gek., 1. daß die Querschnitte des Mischgefäßes u. der Tauchglocke in bestimmtem Verhältnis zueinander stehen. 2. daß die entsprechenden Querschnitte der Tauchglocke zum Mischgefäß veränderlich regelbar einstellbar sind. 3. daß der Flüssigkeitsstand im Überlaufgefäß selbsttätig auf einer Höhe gehalten wird. 4. daß mit einer Tauchvorrichtung mehrere Druckgefäße nacheinander oder gleichzeitig verbunden werden können. (D. R. P. 418386 Kl. 12f vom 18/12. 1924, ausg. 5/9. 1923.) KAUSCH.

Fritz Pollak und Kurt Ripper, Wien, *Entfernung der Flüssigkeit aus Emulsionen*. (Can. P. 246458 vom 22/5. 1924, ausg. 27/1. 1925. — C. 1925. I. 1776.) KAUSCH.

Fried. Krupp Akt.-Ges. (Erfinder: **August Schmücking**) Essen, Ruhr, *Zum Klären von Flüssigkeiten dienende Schleudertrommel*, dad. gek., daß die Trommel aus einer an ihrem Umfange mit Auslaßöffnungen versehenen Klärtrommel u. einer an ihrem Umfange geschlossenen Vorreinigungstrommel besteht, aus der die vorgereinigte Fl. unmittelbar in die Klärtrommel gelangt. (D. R. P. 418384 Kl. 12d vom 30/8. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KAUSCH.

Henry Selby Hele-Shaw, London, *Filtervorrichtung, deren Filterelemente aus einem Stapel zusammengepreßter, an sich undurchlässiger Blätter oder Platten mit unebener Oberfläche bestehen* u. mit Bohrungen versehen sind, 1. dad. gek., daß der Blattstapel 2 Gruppen von Bohrungen hat, die Zu- u. Abführungskanäle bilden, derart, daß die Fl. von der einen Kanalgruppe zwischen den Blättern nach der zweiten Gruppe überströmt. — 2. dad. gek., daß die beiden Loch- oder Kanalgruppen in abwechselnden Reihen angeordnet sind u. die eine Kanalgruppe mit der Zuführungsöffnung für die Fl. in dem einen Preßkopf u. die andere Kanalgruppe mit der Abflußöffnung in dem anderen Preßkopf in Verb. steht. (D. R. P. 418491 Kl. 12d vom 1/5. 1923, ausg. 12/9. 1925. E. Prior. 19/7. 1922.) KAUSCH.

Henry Selby Hele-Shaw, London, *Filtervorrichtung, deren Filterelemente aus einem Stapel zusammengepreßter, an sich undurchlässiger Blätter oder Platten mit unebener Oberfläche bestehen*, 1. dad. gek., daß die Blätter oder Platten aus flüssigkeitundurchlässigem Papier oder einem ähnlichen nachgiebigen Faserstoff bestehen. — 2. bei welcher die zwischen den einzelnen Blättern vorhandenen Kanäle durch Aufrauen der Oberfläche gebildet sind, dad. gek., daß nur jedes zweite Blatt des Papierstapels geraut ist. (D. R. P. 418492 Kl. 12d vom 1/5. 1923, ausg. 9/9. 1925. E. Prior. 19/7. 1922.) KAUSCH.

Carl A. Hartung, Berlin, *Filter mit körnigem Filtermaterial* u. mit einem an die Abflußleitung angeschlossenen Siebkörper, der von einem durchlochtem, das Filtermaterial zurückhaltenden Schutzrohr umgeben ist, dad. gek., daß das Schutzrohr nur an seinem unteren Ende durchlocht ist. (D. R. P. 418493 Kl. 12d vom 13/12. 1921, ausg. 11/9. 1925.) KAUSCH.

Celite Company, Los Angeles, übert. von: **Harry S. Thatcher**, Los Angeles, Californien, *Filtermittel*. (Can. P. 245939 vom 19/1. 1924, ausg. 6/1. 1925. — C. 1924. II. 1968.) KAUSCH.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankr., *Filtermasse*, bestehend aus Quarzkörnern, die miteinander verbunden u. durch eine therm. Behandlung amorph gemacht worden sind. (F. P. 592769 vom 30/1. 1925; ausg. 10/8. 1925. A. Prior. 31/1. 1924.) KAUSCH.

Hermann Rabe, Charlottenburg, *Verfahren und Vorrichtung zur selbsttätigen Regelung der Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen und Flüssigkeiten*. 1. Verf.

aus Behältern mit wechselnder Füllung, dad. gek., daß zwischen dem Behälter u. der Verbrauchsstelle ein Raum eingeschaltet wird, der ständig unter einem genau einstellbaren Minderdruck gegenüber dem Behälterdruck gehalten wird. — 2. Vorr., dad. gek., daß der konstante Minderdruck gegenüber dem Behälterdruck vermittels eines Gabelrohres bewirkt wird, dessen eine Seite in die dem Behälterdruck entsprechende Flüssigkeitssäule eintaucht u. dessen andere Seite mit dem Einschalteraum in Verb. steht. — 3. dad. gek., daß der Einschalteraum mit einem Eintauchrohr in Verb. steht, das den Flüssigkeitsdruck des Behälters auf den Einschalteraum überträgt. — 4. für Gase, dad. gek., daß der Behälterdruck auf ein Manometer übertragen wird, durch dessen Flüssigkeitssäule das Gas aus dem Behälter hindurchtritt. — 5. dad. gek., daß das Druckgasventil u. das Entnahmeventil des Behälters derart miteinander gekuppelt werden, daß das letztere erst nach Öffnung des ersteren geöffnet werden kann. — 6. dad. gek., daß das Druckgasventil mit einer größeren Bohrung für die Inbetriebsetzung u. einer kleineren für den Betrieb selbst versehen wird. — 7. dad. gek., daß die Regelung der Ablaufmenge durch Verstellung der Eintauchtiefe des Gabelrohres oder durch Verstellung der Höhenlage des Einschalteraumes bewirkt wird. — 8. dad. gek., daß das Eintauchrohr in das Flüssigkeitsstandrohr des Behälters verlegt wird, das vorteilhaft mit einer Erweiterung oben versehen wird, um Verspritzung zu verhüten. (D. R. P. 418716 Kl. 12f vom 19/2. 1924, ausg. 14/9. 1925.) KAUSCH.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, und Hugo Andriessens, Zürich, Endothermische Gasreaktionen. (A. P. 1547714 vom 16/2. 1922, ausg. 28/7. 1925. — C. 1923. II. 560 [Schwz. P. 92398 (ANDRIESSENS)].) KAUSCH.

International Precipitation Co., Los Angeles, Californien, übert. von: Ewald Anderson, Alhambra, Californien, Elektrische Abscheidung von in Gasen suspendierten festen Teilchen. Man unterwirft den Gasstrom der Einw. einer Reihe von elektr. Feldern, deren jedes durch einen besonderen Satz von Entlade- u. Sammелеlektroden gebildet wird. Die Elektroden jedes Satzes werden unabhängig von den anderen Sätzen ohne Unterbrechung des Gasstroms gereinigt. (A. P. 1551724 vom 31/5. 1922, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Humphreys & Glasgow, Ltd., Westminster, übert. von: W. H. Fulweiler, Wallingford, Pennsylv., Gasreinigung. Man behandelt das zu reinigende Gas mit einer Lsg. eines Salzes, das H₂S unter B. eines Sulphydrats absorbiert, oxydiert letzteres zu dem Ausgangssalz unter Freimachen von S, indem man fein verteilte Luft durch eine Säule dieser Lsg. hindurchleitet. (E. P. 237920 vom 31/7. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 1/8. 1924.) KAUSCH.

Hugo Szamatolski und Albert Blohm, Deutschland, Abscheidung fester und flüssiger Bestandteile aus Gasen oder Dämpfen. Man führt die Gase durch einandergereichte Trennkammern, in denen parallele Wände angeordnet sind. (F. P. 593083 vom 7/2. 1925, ausg. 17/8. 1925. D. Prior. 12/2. 1924.) KAUSCH.

Marcel Fourment, Frankr., Behandlung von Gas bei hoher Temperatur. Das Gas wird einer Erhitzung unterworfen, die durch einen Induktionsstrom hoher Frequenz erzeugt wird, der einen Induktionsstrom entwickelt u. einen leitenden Körper, in den man das zu behandelnde Gas einströmen läßt, rasch auf eine hohe u. gleichmäßige Temp. bringt. (F. P. 593298 vom 22/12. 1924, ausg. 20/8. 1925.) KAUSCH.

S. P. Szezepanowski, Tustanowice, Polen, Trennung von Gasgemischen. Man zerlegt Gasgemische in Fraktionen von verschiedenen Molekulargewichten, indem man die Schwere auf die Molekularmasse wirken läßt, so daß sie sich in Zonen oder Lagen verschiedener D. trennen. (E. P. 237617 vom 22/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1924.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, übert. von: **Auguste Jean Marie le Rouge**, Paris, *Trennung von Gasgemischen*. (Can. P. 244406 vom 27/3. 1923, ausg. 11/11. 1924. — C. 1925. I. 876.) KAUSCH.

Fritz Sieghelm, Deutschland, *Dewargefäße mit doppeltem Glasmantel*. Man bringt zuerst durch Blasen ein Glasgefäß mit einer Kappe hervor, läßt alsdann letztere sich gegen das Innere senken u. füllt sie mit fl. Glas, dessen Menge ausreicht, um das Innengefäß daraus zu bilden. (F. P. 593264 vom 13/2. 1925, ausg. 20/8. 1925.) KAUSCH.

Paul Charles Lemale, Frankr., *Trennung von Dämpfen durch Absorption*. Man saugt z. B. zu entwässernde Alkoholdämpfe durch eine Absorptionsfl., die durch eine sich sehr schnell drehende Turbine in sehr viele u. feine Strahlen in einer Kammer zerstäubt wird. Diese Ströme gelangen alsdann in einen Ejektor u. bewirken beim Durchströmen der Mischkammer das die Gase ansaugende Vakuum. Sie mischen sich innig damit u. führen sie in eine daneben befindliche Kammer. (F. P. 592959 vom 2/12. 1923, ausg. 23/8. 1925.) KAUSCH.

Peter Wassenberg, Neuß a. Rh., *Laugen- und Säureverdampfer* mit durch Eisenrohre umgebenen Bleirohren, die in Kammern münden, dad. gek., daß die Bleirohre über die schmiedeeisernen Heizrohre hinausragen. (D. R. P. 418385 Kl. 12f. vom 2/8. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KAUSCH.

Société Anonyme des Appareils et Evaporateurs Kestner, Lille, Frankr., *Apparat zur Konzentrierung von Säuren*. (D. R. P. 418390 Kl. 12i vom 7/3. 1923, ausg. 7/9. 1925. Belg. Prior. 24/3. 1922. — C. 1923. IV. 90.) KAUSCH.

Gulf Refining Company, Pittsburgh, übert. von: **Karl P. Mc Elroy**, Washington, *Kondensationsapparat*. Man hält einen Kreislauf einer Gasmasse aufrecht durch einen Kondensations- u. Kühlraum u. führt in dem Kondensationsraum $AlCl_3$ -Dämpfe in das Gas ein. (Can. P. 246288 vom 5/4. 1924, ausg. 20/1. 1925.) KA.

Dr. Kalberer & Mezger, Wädenswil, Schweiz, *Gewinnung von Destillaten bestimmter Konzentrationen aus Flüssigkeitgemischen*. Um Destillate bestimmter Konz. unter Verwendung einer Rektifizierkolonne mit Dephlegmator zu gewinnen, wird letzterer mit einer Fl. beschießt, deren Kp. bei dem Druck, dem sie beim Betrieb unterworfen ist, gleich dem Kp. des gewünschten Destillats ist. (Schwz. P. 107387 vom 4/2. 1924, ausg. 2/3. 1925.) KAUSCH.

August Stengel, München, *Vorrichtung zum Kühlen von Flüssigkeiten* zur Vorkühlung mit W. zur Nachkühlung mit Eis, dad. gek., daß ein doppelwandiger, ringförmiger Eisbehälter unten in einer Trichterform endigt, die auf der inneren Seite mit den bekannten Schraubenrinnen ausgestattet ist, u. daß oberhalb dieses Teiles ein kegelförmiger, hohler, mit W. gekühlter Einsatzkörper mit ebensolchen Schraubenrinnen angeordnet ist, über dem der Milchbehälter mit den Verteilerdüsen sich befindet. (D. R. P. 414602 Kl. 17f vom 17/9. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

Silica Gel Corporation, Baltimore, V. St. A., übert. von: **E. B. Miller** und **A. Benzon**, Baltimore, *Kühlverfahren*. Bei Verff., in denen man Wasserdampf, Lauge oder eine andere Fl. in einem Verdampfer durch feinporiges Material (Silicagel) oder in Ggw. von Wasserdampf aktivierter Cocosnußkohle erbitzt, wird das feste Adsorptionsmittel zwischen einer Adsorptionskammer u. einer Konzentrations- oder Aktivierungskammer zirkulieren gelassen, während der in letzterer ausgetriebene Dampf in einer anderen Kammer verdichtet u. durch ein Rohr dem Verdampfer wieder zugeführt wird. Adsorptionskammer u. Verdampfer stehen dabei unter Vakuum. (E. P. 237551 vom 6/1. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1921.) KAUSCH.

„Kristalco“ **Glasfaser-Verwertungs G. m. b. H.**, Deutschland, *Wärmeisoliermasse*, bestehend aus einem weichen Schlauch aus natürlichen oder künstlichen Textilfasern, gefüllt mit Glaswolle. (F. P. 593135 vom 10/2. 1925, ausg. 7/8. 1925. D. Prior. 26/5. 1924.) KAUSCH.

Kuno Wolf, Charlottenburg, *Herstellung hochwertiger Katalysatoren*, dad. gek., daß unl. poröse Träger mit Lsgg. der Salze von Katalysatormetallen, unter Zusatz von Lsgg. kolloidaler Substanzen getränkt, bei langsam ansteigender, möglichst niedriger Temp. getrocknet u. hierauf schwach geglüht werden, u. zwar unter Oxydation oder-Reduktion, je nachdem der Katalysator aus dem Metall oder dessen Oxyd bestehen soll. (D. R. P. 418724 Kl. 12g vom 30/7. 1921, ausg. 12/9. 1925.) KAUSCH.

Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H. und Oscar Martiensen, Kiel, *Katalysator*, dad. gek., daß er statt aus reinem Pt aus einer Legierung von Pt u. Ru besteht. (D. R. P. 418868 Kl. 12g vom 11/10. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Bruno Müller, *Die Bildung von Elektrizität beim Durchströmen flüssiger Brennstoffe durch Rohrleitungen*. Vf. berichtet über die Verss. von DOLEZALEK über die B. von Elektrizität beim Durchpressen von Bzn. durch Rohrleitungen u. Düsen u. die daraus für die sichere Lagerung zu ziehenden Folgerungen. (Chem.-Ztg. 49. 773—74. 1925. Kiel-Friedrichsort.) JUNG.

Arthur Sellers, *Ein Beitrag zum Studium der basophilen Tüpfelung bei Bleiarbeitern*. Der Grad der basophilen Tüpfelung der Erythrocyten geht konform den absorbierten Bleimengen. Sie fehlt bisweilen nur intermittierend. Ihre Feststellung ist die beste Methode zum Nachweis absorbierten Bleis. (Journ. Ind. Hygiene 7. 145—54. 1925.) HÜCKEL.

William B. Castle, Katherine B. Drinker und Cecil K. Drinker, *Kiefernekrose bei Arbeitern, die mit der Verwendung radiumhaltiger Leuchtfarben beschäftigt waren*. Die Leuchtfarbe enthält keinen P; sie besteht aus Leucht-ZnS mit Spuren von Cu u. kleinen Mengen Ra-Bromid, das wahrscheinlich später in Ra-Sulfat übergeht. Es werden 5 Krankheitsbilder beschrieben u. die möglichen Ursachen für die Entstehung der nekrot. Erscheinungen erörtert. Am wahrscheinlichsten ist es, daß die Nekrose infolge der Einw. des Ra entstanden ist. (Journ. Ind. Hygiene 7. 371—82. 1925. Boston [Mass.]) RÜHLE.

Cramer, *Der Glasmacherstar und seine Verhütung*. Ursache des Stars ist die Einw. der strahlenden Energie der glühenden Glasmasse, der Ofenwände u. des durchschlagenden Feuers u. zwar der ultraviolette Anteil der von diesen Quellen ausgehenden Strahlen. Zur Vermeidung dieser Wrkg. muß die Öffnung des Ofens nach Möglichkeit mit Euphosglas verschlossen werden u. jeder Bläser Brillen aus solchem Glas tragen. (Glastechn. Berichte 3. 117—21. 1925. Sep.) WECKE.

Th. E. Blasweiler, *Unfälle und Unfallverhütung in den Zellstoff- und Papierfabriken*. Beispiele von Unglücksfällen u. Beschreibung verschiedener Schutzvorrichtungen. (Papierfabr. 23. 557—59. 1925. Berlin.) SÜVERN.

S. H. Katz, *Die Kohlenoxyd Gefahr für Staat und Industrie*. Sammelbericht über Vergiftungsgefahren durch CO in den verschiedensten Industrien, Nachweis von CO u. Vorbeugungs- u. Rettungsmittel gegen CO-Vergiftungen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 555—57. 1925. Pittsburgh [PA.]) GRIMME.

Lührig, *Wieder eine tödliche Vergiftung durch Kieselfluornatrium*. (Vgl. Chem.-Ztg. 48. 613; C. 1924. II. 2412.) Vf. berichtet über einen weiteren Vergiftungsfall u. mahnt dringend, die *Silicofluoride* in die Gift-Polizeiverordnung einzubeziehen. (Chem.-Ztg. 49. 805—06. 1925.) JUNG.

D. H. Killeffer, *Industrielle Vergiftung durch aromatische Verbindungen*. Sammelbericht über Betriebsvergiftungen in der organischen Großtechnik u. Winke zu ihrer Vermeidung. (Ind. and Engin. Chem. 17. 820—22. 1925. New York [N. Y.]) GR.

O. Crouzon, *Die gewerblichen Nervenkrankheiten*. Aufzählung einer großen Zahl von Stoffen, die bei gewerblicher Verarbeitung Schädigungen des Nervensystems hervorrufen können, vom prakt. Standpunkt aus. (Vierde Internationaal Congress voor Ongevallengeneeskunde en beroepsziekten. 1925. 58. Sep. Paris, Salpêtrière.) HÜCKEL.

P. Martell, *Gewerbehygienische Einrichtungen in Fabriken*. Vf. beschreibt die Einrichtungen, die zur Verhütung von Krankheiten in Fabrikbetrieben getroffen werden, wobei in erster Linie die App. der „Daqua“-Gesellschaft erwähnt werden: Lüftungs-, Heizungs-, Entstaubungs-, Entnebelungs-, Rauch- u. Dunstabsaugungsanlagen. (Der prakt. Desinfektor 17. 205—12. 1925.) NEIDHARDT.

Georg Wolff, *Werkstatt- und Fabrikhygiene*. (Zusammenfassende Besprechung der Hygiene der Fabrikanlagen, Beseitigung der Abgase u. Abwässer, Feuersicherheit u. Löschvorrichtungen, Beleuchtung, Heizung, Lüftung, Wasch- u. Aborteinrichtungen, Unfallverhütung u. Unfallhäufigkeit. (Chem.-Ztg. 49. 745—47. 814—15. 1925.) JUNG.

Robert C. Frederick, *Ein Apparat zur Entdeckung von Luftbewegungen*. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze den bereits früher erwähnten App. (Analyst 50. 213; C. 1925. II. 678) zur Entdeckung sehr schwacher Luftströmungen, der hauptsächlich Luftbewegung in einem Raume, sowie des Ein- u. Austrittes der Luft u. der ungefähren Schnelligkeit dieser Bewegungen. (Analyst 50. 399—400. 1925. Greenwich, S. E. 10.) RÜHLE.

Philip Drinker und Robert M. Thomson, *Eine verbesserte Form des Staubsammlers von Drinker und Thomson*. Der früher (Journ. Ind. Hygiene 5. 19) beschriebene App. zur Best. des Staubes in Luft ist seitdem abgeändert u. verbessert worden u. wird an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung nochmals beschrieben. Der App. ist besonders geeignet für raschen Durchgang (bis zu 300 l in der Minute) der zu untersuchenden Luft, wobei die Wirksamkeit des App. immer noch 95% oder mehr beträgt. (Journ. Ind. Hygiene 7. 352—57. 1925. Boston [Mass.]) RÜHLE.

III. Elektrotechnik.

A. Gyemant, *Durchschlagsmechanismus feuchter Isolierflüssigkeiten*. Vf. behandelt theoret. die zum elektr. Durchschlag feuchter Isolierflüssigkeiten führenden Erscheinungen auf Grund der Annahme, daß der Durchschlag in Emulsionen von leitenden Teilchen (z. B. W.) in fl. Dielektriken (z. B. Öl) dadurch entsteht, daß die ursprünglich kugelförmigen Teilchen durch das hohe elektr. Feld zu länglichen Teilchen (Rotationsellipsoiden) ausgezogen werden, welche bei einer bestimmten Feldstärke einen leitenden Kanal bilden, der den Durchschlag herbeiführt. Der betreffende Ansatz wird mathemat. ausgeführt u. der sich ergebende zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Durchschlagsspannung u. Wassergehalt von feuchten Transformatorölen an einer diesbezüglichen Experimentalarbeit von R. FRIESE (Wissensch. Veröff. d. SIEMENS-Konzerns 1. 41 [1921]) verifiziert. Es wird ferner angedeutet, wie die Theorie in entsprechend abgeänderter Weise auch auf homogene fl. Dielektriken ausgedehnt werden könnte. (Ztschr. f. Physik 33. 789—800. 1925. SIEMENS-SCHUCKERT-Werke, Berlin-Siemensstadt.) FRANKENBURGER.

Max Knobel, *Poröse Elektrode für Oxidationen und Reduktionen*. Poröse hohle Graphitelektroden werden unter Durchleiten von Luft von 0,25—0,5 Atm. Druck elektrolyt. mit den gewünschten Metallüberzügen (Pb, Cu, Zn, Ni, Fe u. Ag) überzogen. Die ständig durchgepreßte Luft gewährleistet die Erhaltung der Porosität. (Ind. and Engin. Chem. 17. 826. 1925. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Norwegen, *Elektrothermisches Verfahren*. Das Erhitzen der elektr. Öfen bezw. der Reaktionsm. geschieht mittels Elektroden von höherem elektr. Widerstand als dem von Kohlelektroden. Derartige Elektroden werden z. B. erhalten durch Vermischen von Kohle u. dgl. u. die Elektrizität schlecht leitenden Stoffen unter Mitverwendung eines Bindemittels. Die Stromzufuhr erfolgt zweckmäßig durch metall. Rippen. Die Reaktionsm. wird um die Elektroden herum geschichtet. Die Elektroden können aber auch aus der Reaktionsm. selbst hergestellt sein, z. B. aus Kohle einerseits u. Eisen- oder Zinkzr andererseits (+ Bindemittel) u. dann beträchtliche Ausdehnung besitzen, z. B. 2 m dick sein. (F. P. 592 045 vom 23/1. 1925, ausg. 22/7. 1925. N. Prior. 8/2. 1924.) KÜHLING.

Primo Joseph Arena, Frankr., *Ozonisator*. Der App. bringt einen Hochspannungsstrom hervor, der Funken erzeugt, die hindurchgeführte Luft ozonisieren. (F. P. 592 644 vom 8/11. 1924, ausg. 6/8. 1925.) KAUSCH.

P. Hausmeister, Göppingen, Württ., *Elektrolyse*. Man erhält gleichzeitig durch Elektrolyse bei erhöhtem Druck zwei Gase, die man durch Erhaltung des Druckes vor Vermischung miteinander schützt, indem man die Lsg. in dem Elektrolyten verändert u. hierauf vermindert. (E. P. 228 231 vom 23/10. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KAUSCH.

E. Liebreich, Berlin-Charlottenburg, *Elektrolyse*. Durch elektrolyt. Red. einer Lsg. von H_2CrO_4 in W., in der die Menge von freier H_2SO_4 zu Cr_2O_3 nicht größer als 1,2 Gewichts-% ist, erhält man einen Elektrolyten für Cr-Ndd. (E. P. 237 288 vom 20/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 21/7. 1924.) KAUSCH.

B. Pechkranz, Genf, *Elektrolyse*. Bei App. für die elektrolyt. Zers. von W. usw. von der Filterpresstypen werden die Verbindungsstücke eingehüllt mit Isoliermaterial, das mit einer halbf. oder fl. Paste von KW-stoffen oder Mischungen dieser imprägniert oder überzogen ist. (E. P. 237 903 vom 23/7. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 2/8. 1924.) KAUSCH.

Thomas William Stainer Hutchins, England, *Elektrolytische Abscheidung von Metallen*. Das Elektrolysiergefäß ist durch ein senkrecht angeordnetes, zylindr. Diaphragma in eine mittlere Kammer, welche die drohbare Kathode enthält, u. in eine den Kathodenraum umgebende, mit Metallstückchen gefüllte Kammer geteilt, deren Innenwände mit Pb oder einem anderen vom Elektrolyten nicht angreifbaren Metall ausgekleidet sind, das als Anode dient. Der Elektrolyt befindet sich in ständigem Umlauf. Er steigt im Kathodenraum auf, fließt von den oberen Teilen des letzteren in den Anodenraum u. von der Unterseite dieses Raumes durch eine Reihe von Behältern u. eine Pumpe, durch die er unter Luftabschluß u. gegebenenfalls Red. mittels Metallstückchen u. Filtration zum Elektrolysiergefäß zurückgeführt wird. (F. P. 293 41 vom 27/8. 1924, ausg. 24/7. 1925. E. Prior. 4/3. 1924. Zus. zu F. P. 561 872.) KÜHLING.

Wireless Specialty Apparatus Company, Boston, übert. von: **Greenleaf Whittier Pickard**, Newton Center, und **Walter J. Henry**, Jamaica Plain, *Plastische Massen*. Kurzfasrige Stoffe, wie Baumwolle oder Leinen, Zuckerrohr-rückstände, Glaswolle, Schlackenwolle oder vorzugsweise kurze Asbestfasern werden mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes an Schellack, natürlichem oder künstlichem Gummi oder Harz oder vorzugsweise geschmolzenem Schwefel gemischt u. die Mischung einem sehr hohen Druck ausgesetzt, wobei der Überschuß des Bindemittels abfließt, u. der Druck bis zum Erstarren des Bindemittels aufrecht erhalten. Die MM. sind durch hohe Isolationsfähigkeit für Elektrizität u. Wärme ausgezeichnet. (A. P. 1547 666 vom 30/1. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

Berthold Redlich, Feldkirchen b. München, *Herstellung von Kohlenelektroden* für restlosen Verbrauch u. zur Bündelung, 1. dad. gek., daß, nachdem in die ge-

formte, noch plast. Elektrode eine größere Anzahl kleiner Metallstifte u. dgl. eingeführt sind u. darauf die Kohlenelektrode gebrannt ist, auf die etwas vorstehenden Kontaktstücke Bleche oder Stäbe aufgeschweißt u. die Bleche oder Stäbe benachbarter Elektroden miteinander verschweißt werden. — 2. gek. durch Vereinigung der aufgeschweißten Bleche zu einem Schutzmantel. — Die Elektroden können ohne Präzisionsbearbeitung elektr. u. mechan. einwandfrei beliebig verbunden werden. (D. R. P. 417 497 Kl. 21 b vom 15/2. 1923, ausg. 22/8. 1925.) KÜHLING.

Adolf Plath, Bad Nauheim, *Regenerieren gebrauchter Braunkohlenscheitel-elektroden* durch Ladung, 1. dad. gek., daß dieselben mit einer festen Umhüllung aus tier. Membran oder pflanzlicher Membran versehen u. dann geladen werden. — 2. dad. gek., daß als Elektrolyt eine 0,05—1,5% ig. Lsg. von KCl mit oder ohne Zusatz von H₂O₂ benutzt wird. — Durch die Umhüllung wird die Elektrode so widerstandsfähig, daß sie viele, selbst mit hoher Spannung ausgeführte elektr. Aufladungen u. auch Überladungen aushalten kann. (D. R. P. 418 075 Kl. 21 b vom 10/3. 1922, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

John Ferreol Monnot, Frankreich, *Elektroden für alkalische Sammler*. Die fein verteilte akt. M., z. B. Cd(OH)₂, wird mit etwa 2% Asbest u. W. zu einem Brei verrührt, die Mischung zu Platten geformt, getrocknet u. gepreßt. Die Elektroden behalten ihre Fähigkeit zur Stromaufspeicherung lange Zeit unverändert. (F. P. 591251 vom 30/12. 1924, ausg. 1/7. 1925. E. Prior. 13/6. 1924.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Company, V. St. A., *Herstellung von Glühfäden*. In bekannter Weise hergestelltes WO₃ wird mit dem Oxyd eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder einem geeigneten Salz, z. B. dem Nitrat eines dieser Metalle oder Gemischen der Oxyde oder Salze vermischt, die Mischung im Strom von trockenem H₂ geglüht u. das Erzeugnis in üblicher Weise zu Fäden verarbeitet. Die Zusätze begünstigen die Entstehung großer Krystalle von metall. W, die Form der letzteren ist je nach den metall. Bestandteilen der Zusätze verschieden, aber unabhängig von der Art der elektronegativen Bestandteile der zugesetzten Verbb. Die Entstehung großer Krystalle bewirkt größere Formbeständigkeit der Fäden beim Gebrauch in Glühlampen, so daß das Durchhängen u. Verdrehen prakt. vollständig verschwindet, welches beim Gebrauch von Glühfäden eintritt, die aus reinem, ohne Zusätze der erwähnten Art hergestelltem W. gebildet sind. (F. P. 592484 vom 9/1. 1925, ausg. 3/8. 1925.) KÜHLING.

International General Electric Co. Inc., Schenectady, V. St. A., *Eisenhaltige Glühfäden für elektrische Glühlampen*. Die sorgfältig gereinigten Wolframfäden werden als Kathoden durch einen aus einem Eisensalz bestehenden Elektrolyten gezogen. Als Anoden dienen Fe, Kohle o. dgl. Elektrolysiert wird mit Stromdichten von etwa 0,003 Amp. je qcm. Die entstandenen, sehr dünnen Eisenüberzüge werden durch zweckmäßig elektr. Erhitzen der Fäden auf mehr als 1500°, aber nicht bis zur Verdampfungstemp. des Fe mit dem Wolfram legiert. Die Fäden sind in Glühlampen mit niedrigem Wattverbrauch ohne Schwärzung verwendbar. (Oe. P. 99905 vom 29/9. 1921, ausg. 11/5. 1925.) KÜHLING.

Paul Brosius, Neukölln, *Verfahren zum Füllen und Reinigen galvanischer Trockenelemente*, dad. gek., daß der Elektrolyt in breiiger Form durch eine hohle Elektrode von unten aufsteigend in den Elektrolytraum zwischen den Elektroden eingepreßt wird. (D. R. P. 404420 Kl. 21 b vom 4/7. 1923, ausg. 20/10. 1924.) MAI.

Otto Gergacsevic, Berlin-Steglitz, *Elektrischer Sammler oder Element aus bipolaren durch Isolierringe voneinander getrennten Elektroden*, dad. gek., daß der untere, nicht akt. Teil der Elektrode durch die zwischen Elektroden u. Isolierlingen liegenden Dichtungsringe abgedeckt ist, um Kurzschluß durch abfallende M. zu verhindern u. einer raschen Selbstentladung vorzubeugen. (D. R. P. 418330 Kl. 21 b vom 5/3. 1925, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Wolframglühfäden*. Zu WO_3 wird das Alkalisalz einer Chrom- oder Mangansauerstoffverb., z. B. ein Chromat, Bichromat, Manganat oder ein Gemisch dieser Stoffe in wss. Lsg. zugesetzt, die Mischung eingedampft, getrocknet u. bei einer solchen Temp. im Strome von H_2 reduziert, daß das Erzeugnis beim nachfolgenden Sintern 0,005 bis höchstens 0,1% an der Chrom- bezw. Mangansauerstoffverb. zurückhält. Die aus diesem Erzeugnis gezogenen schraubenförmig gewundenen Glühfäden hängen beim Brennen nicht durch. Die Menge der vom W beim Sintern zurückgehaltenen Chrom- bezw. Mangansauerstoffverb. ist von der Korngröße des W u. diese von der Reduktionstemp. abhängig. (Oe. P. 99931 vom 3/5. 1924, ausg. 11/5. 1925. Holl. Prior. 17/5. 1923.)

KÜHLING.

Rudolf Jahoda und Leon Lilienfeld, Wien, *Fluoreszenzschirme für Röntgenstrahlen*. Metall. Zn wird mit einer zur völligen Lsg. unzureichenden Menge Säure behandelt, aus der Lsg. ZnS gefällt, letzteres mit einer kleinen Menge eines Schwermetallsalzes, z. B. eines Salzes des Ag, Bi, W o. dgl. oder mehrerer deraartiger Salze gemischt u. unter Luftabschluß geglüht. Das Erzeugnis wird zweckmäßig im Röntgenlicht in stärker u. schwächer fluoreszierende Anteile zerlegt, die ersteren durch Schlämmen von gröbereren Teilen befreit u. mittels Bindemittel auf einem geeigneten Träger befestigt. Die erhaltenen Schirme leuchten nicht merklich nach u. liefern kräftigere Bilder als mit anderen phosphoreszierenden Stoffen hergestellte Fluoreszenzschirme. (Oe. P. 99844 vom 29/7. 1922, ausg. 25/4. 1925.)

KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

W. K. Lewis und E. D. Ries, *Einfluß des Reaktionsverlaufes auf die Arbeitsbedingungen im Schwefelsäurekontaktverfahren*. Die Oxydation von SO_2 zu SO_3 mit Pt als Kontakt steigt mit der Temp., um bei 525° das Optimum zu erreichen. Vff. beschreiben an Figg. 2 App. für den Großbetrieb, welche diesen Forderungen entsprechen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 593—98. 1925. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

J. A. Almquist, V. L. Gaddy und J. M. Braham, *Rückgewinnung von Stickoxyden aus Gasmischungen durch Adsorption mit Silicagel*. Silicagel ist ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Stickoxyde. Beste Arbeitstemp. ca. 100° . Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß bei feuchten Gasmischungen zwischen W. u. den N-Verbb. Rkk. stattfinden, wodurch wss. HNO_3 in den Gelporen zurückgehalten wird. Da jedoch W. bedeutend schneller absorbiert wird als Stickoxyde, läßt man ersteres mit Vorteil in einem Turme mit granuliertem Gel zunächst absorbieren u. schaltet einen zweiten Turm mit gepulvertem Gel zur Absorption der N-Verbb. dahinter. (Ind. and Engin. Chem. 17. 599—603. 1925. Washington [D. C.]) GRI.

F. A. Ernst, F. C. Reed und W. L. Edwards, *Einrichtung zur direkten Herstellung von synthetischem Ammoniak*. Beschreibung einer Anlage zur täglichen Herst. von 3 Tonnen NH_3 an der Hand zahlreicher Figg. (Ind. and Engin. Chem. 17. 775—88. 1925. Washington [D. C.]) GRIMME.

K. D. Jacob, *Die Entwicklung von Verflüchtigungsmethoden zur Herstellung von Phosphorsäure*. Vff. weist auf die Bedeutung des Phosphors in der Landwirtschaft hin, besonders auf die Wichtigkeit der Herst. konz. Düngemittel. Außer der bekannten Darst. der Phosphorsäure bespricht Vff. die Gewinnung im elektr. Ofen bei 1600° aus Phosphatgestein, Sand u. Koks. Das hierbei entstehende P_2O_5 wird nach dem Verf. von COTTBELL niedergeschlagen. Durch geeignete Wahl der Mischung kann man die Temp. bis auf 1200° erniedrigen, wodurch es möglich wird, Öfen mit Ölfeuerung zu benutzen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 9 Seiten. 1925. Sep. New York, Columbia Univ.)

HAASE.

R. Jahn, *Das Antimon und seine Verhüttung*. Geschichtlicher Überblick über die Gewinnung u. Verarbeitung von Sb. Es wird ein Röst-Reduktionsofen beschrieben, der gestattet 5—20% Erze zu mahlen u. einer verflüchtigenden Röstung zu unterwerfen, an welche sich sofort die Red. anschließt. Die letztere geschieht durch H₂, Wassergas, Leuchtgas, Steinkohlengas oder Generatorgas. Das Sb fällt als Pulver zu Boden u. liefert umgeschmolzen 96,63—98,4% ig. Sb. Es kann bei Ausschaltung der Red. auch sehr reines Sb₂O₃ gewonnen werden. (Montan. Rundsch. 17. 565—68. 1925. Wien.)

ENSZLIN.

Piero Ginori Conti, *Die Gewinnung von Borsäure in Toskana*. Beschreibung der Gewinnung von Borsäure aus Dampf- u. Gasquellen („soffioni“) im Gebiet südlich von Pisa. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 343—45. 1925.)

JUNG.

Alfredo Mayer, *Über das Natriumsilicofluorid*. Bei der techn. Superphosphatdarst. entsteht u. a. auch *Siliciumtetrafluorid*. Zur quantitativen Gewinnung dieses Gases wird es durch mehrere Wasserbehälter geleitet u. reagiert dort mit H₂O unter B. von Kieselflußsäure H₂SiF₆. Über das Gefäßmaterial, die Anlage der Apparatur u. a. macht Vf. genaue Angaben. Die Kieselflußsäure wird mit wss. NaCl-Lsg. behandelt zur Darst. von Natriumsilicofluorid: $H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl$. Das Salz wird durch Zentrifugieren abgetrennt u. gereinigt. Es findet ausgedehnte Verwendung in der keramischen Industrie. Zum Schluß werden einige Angaben über die Analysierung von H₂SiF₆ u. Na₂SiF₆ gemacht. H₂SiF₆ wird gravimetrisch durch Fällung als K₂SiF₆, titrimetrisch durch Versetzen mit KCl u. Titration der entstandenen HCl bestimmt. Na₂SiF₆ kann nach Versetzen mit Na₂CO₃ in der Hitze u. CaCl₂ als CaF₂ gravimetr. bestimmt werden. Weiterhin werden noch einige Titrationsmethoden angegeben, die im Prinzip der H₂SiF₆-Titration gleich sind (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2609 u. 3693 (1906)). (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 372—79. 1925. Salamanca, Lab. d. Fabrik „Hijos de Mirat“.)

HANTKE.

R. Deckert, *Die Fabrikation des Dicalciumphosphates*. Vf. beschreibt die Herst. aus Ca₃(PO₄)₂ durch Behandlung mit HCl u. Fällen der Lsg. mit Ca(OH)₂. (Chem.-Ztg. 49. 789—90. 1925. München.)

JUNG.

Robert Hazard, *Die Darstellung von Chlorbarium*. Zusammenfassende Erörterung der verschiedenen Verff., es auf nassem oder trockenem Wege herzustellen. (Rev. de chimie ind. 34. 210—12. 243—46. 1925.)

RÜHLE.

Hevea Corporation, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, und **Horace E. Stump**, Brooklyn, N. Y., *Kolloidaler Schwefel*. Man gibt S zu einer Alkalisulfidlsg. u. ein Schutzkolloid, worauf man fällt u. den Nd. abtrennt. (A. P. 1549886 vom 26/4. 1923, ausg. 18/8. 1925.)

KAUSCH.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffman Kobbé**, New York, *Schwefel enthaltende Mischung*, bestehend aus mit S imprägnierter Kieselgur. Die M. dient als Isoliermittel. (A. P. 1551573 vom 30/6. 1922, ausg. 1/9. 1925.)

KAUSCH.

Union Sulphur Company, New Jersey, übert. von: **Carl Marx**, Wyoming, N. J., *Schwefelreinigung*. S wird unter stark vermindertem Druck erhitzt u. die dabei gebildeten Dämpfe verdichtet. (A. P. 1552217 vom 22/8. 1922, ausg. 1/9. 1925.)

KAUSCH.

T. Chmura, Lwów, Galizien, Polen, *Schwefeloxydationsprodukte*. Man verbrennt S-Erze in Luft bei atmosphär. oder höherem Druck u. trennt die gebildete SO₂ u. SO₃ gegebenenfalls im Gemisch mit S bei einem Druck von schließlich 1000 at. ab. (E. P. 237257 vom 14/7. 1925, Auszug veröff. 9/9. 1925. Prior. 15/7. 1924.)

KAU.

Salzwerk Heilbronn A.-G., **Theodor Lichtenberger** und **Konrad Flor**, Heilbronn a. N., *Gewinnung reiner Salzsäure*, dad. gek., daß Erdalkalisulfate in go-

schmolzenem Erdalkalichlorid gel. werden u. die erhaltene Schmelze mit Wasserdampf behandelt wird. (D. R. P. 418389 Kl. 12i vom 7/2. 1925, ausg. 4/9. 1925.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Komplexe Fluoride*, wie Natrium-Titanfluorid, wird erhalten durch Ersatz der Si- oder B-Verb. durch ein anderes komplexes Salz (z. B. MgF₂, NaCl u. TiF₄ läßt man in Ggw. sehr verd. HCl miteinander reagieren). (E. P. 237615 vom 31/7. 1924, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 20/12. 1923.) KA.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Komplexe Fluoride*. Komplexe Fluoride, wie Silicofluoride, Borfluoride, Titanfluoride, werden erhalten, indem man ein Fluorid, eine Säure u. ein Salz oder Oxyd zusammen reagieren läßt (z. B. KF, SiO₂ u. HCl). (E. P. 237616 vom 31/7. 1924, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 20/12. 1923.) KA.

Nikodem Caro, Berlin, und **Albert R. Frank**, Berlin-Halensee, *Herstellung von reinem Stickstoff* aus Verbrennungsgasen durch Überleiten letzterer über metall. bzw. metalloxyd. Katalysatoren, 1. dad. gek., daß Gemische von Cu, Co, Cr, Fe, Ur sowie anderen Schwer- u. Edelmetallen u. deren verschiedene Oxyde, u. zwar in wechselnden Mengen, als Katalysatoren benutzt werden u. die gebildete CO₂ vom N₂ in bekannter Weise durch Absorption getrennt wird. — 2. dad. gek., daß Kontaktkörper Verwendung finden, die dadurch erhalten werden, daß die unter 1. erwähnten Metalle bzw. deren Oxyde aus ihren zersetzbaren Metallsgg. gleichzeitig in Form von festen Lsgg. auf indifferente poröse u. mechan. widerstandsfähige Kontaktträger niedergeschlagen werden. (D. R. P. 418495 Kl. 12i vom 14/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Albert T. Otto & Sons, New York, übert. von: **Hans Harter**, Würzburg, *Ammoniaksynthese*. (A. P. 1550806 vom 29/8. 1921, ausg. 25/8. 1925. — C. 1923. IV. 578. [Oe. P. 92551].) KÜHLING.

Hans Harter, Deutschland, *Ammoniaksynthese*. Die Mischung von H₂ u. N₂ wird in 2 Ströme geteilt, von denen der eine unter hohem, 600 Atm. betragendem, der andere unter niedrigerem, etwa 300 Atm. betragendem Druck durch je einen Kontaktraum geführt wird. Hierbei umgibt zweckmäßig der Kontaktraum für niedrigeren Druck den Kontaktraum für höheren Druck, wobei die Abhite des Hochdruckraums zum Erwärmen des Niederdruckraums dient u. der in letzterem herrschende Druck dem auf die Innenwände des Hochdruckraums ausgeübten Druck entgegenwirkt. Die aus beiden Räumen austretenden Gase werden vereinigt, auf 300 Atmosphären entspannt, zwecks Abscheidung des NH₃ abgekühlt, gegebenenfalls nach Zufuhr frischen Gases von neuem stärker verdichtet u. wie vorher katalysiert. Man kann auch eine Anzahl solcher Kontaktsysteme parallel schalten, den katalysierten u. vereinigten Gasströmen das NH₃ entziehen u. sie dann einer weiteren Batterie von Kontaktsystemen zuführen, deren Menge aber um so viel geringer ist als das der ersten Batterie, als sich das Gasvol. durch die Entziehung des NH₃ verringert hat. (F. P. 590966 vom 26/12. 1924, ausg. 26/6. 1925.) KÜHLING.

Camille Deguide, Frankreich, *Ammoniakherstellung*. Gemische von BaCO₃, Kohle u. zweckmäßig Ba₂SiO₄ werden in einem ummantelten Drehrohren bei 1200—1300° einem Strom von N₂ entgegengeleitet. Die Heizung erfolgt durch CO, welches bei der Umsetzung von BaCO₃, C u. N₂ zu Ba(CN)₂ als Nebenerzeugnis entsteht u. in dem Mantel des Drehrohrofens verbrannt wird. Das Ba(CN)₂ wird in einem zweiten ummantelten Drehrohren durch überhitzten Wasserdampf zu BaCO₃, NH₃, CO u. H₂ zersetzt, wobei die erforderliche Temp. von 300—500° durch Verbrennen des als Nebenerzeugnisse entstehenden CO u. H₂ im Mantelraum erzeugt wird. Um das Eindringen von CO in den Reaktionsraum des ersten Drehrohrofens zu verhüten, ist dieser aus wenig durchlässigem Stoff, zweckmäßig Carborundum, gefertigt u. wird unter einem höheren Druck gehalten als der Heizmantel. (F. P. 591019 vom 3/3. 1924, ausg. 26/6. 1925.) KÜHLING.

Albert T. Otto & Sons, New York, übert. von: **Hans Harter**, Würzburg, *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. (A. P. 1550805 vom 29/8. 1921, ausg. 25/8. 1925. — C. 1923. IV. 579. [Oe. P. 91783]) KÜHLING.

Giacomo Carrara, Italien, *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. Die katalytischen Stoffe werden selbst zu Netzen verarbeitet oder sie werden in Pulverform auf netzförmigen Trägern angeordnet. In beiden Fällen können die Netze zu zylindr. Körpern aufgewickelt werden. Die Berührung der zu synthetisierenden Gase mit dem Katalysator soll inniger sein als bei den gebräuchlichen Katalysatorformen. (F. P. 591384 vom 5/1. 1925, ausg. 3/7. 1925. It. Prior. 7/1. 1924.) KÜH.

Luigi Casale, Rom, *Eisenkatalysator für die Ammoniaksynthese*. Fe wird im Strom von O₂ unter solchen Bedingungen erhitzt, daß die M. in lebhaftes Sieden gerät u. die der Synthese schädlichen Verunreinigungen verdampfen; es werden durch H₂ nicht reduzierbare Oxyde, wie Oxyde der Alkalien, Erdalkalien, des Mg oder Al, in solchen Mengen zugefügt, daß der Katalysator mindestens 10% davon enthält u. es wird der Vorgang in einem Tiegel ausgeführt, dessen Wandungen dieselbe Zus. besitzen, welche der Katalysator haben soll. (Oe. P. 99920 vom 23/10. 1923, ausg. 11/5. 1925. Zus. zu Oe. P. 97665; C. 1925. I. 1002.) KÜHLING.

Werner Siebert, Rhina, Baden, und **Ernst Unger**, Murg, Baden, *Verbrennen von Ammoniak mit Sauerstoff*. Vorrichtung zum Verbrennen von NH₃ mit O₂ für Heiz- u. Leuchtzwecke, 1. dad. gek., daß die Gase in beliebigen Mischungsverhältnissen u. unter beliebigem Druck in einem aus getrennten Zuleitungsrohren, einer Mischkammer mit oder ohne Düse u. einem mit Capillaren oder Stäben beliebiger Form vollständig oder zum größten Teil ausgefüllten Brennerrohr bestehenden Brenner verbrannt werden. — 2. dad. gek., daß die Capillaren des Brennerrohres konzentrisch Stäbe aus gleichem oder ähnlichem Material tragen. (D. R. P. 418622 Kl. 12i vom 21/10. 1924, ausg. 10/9. 1925.) KAUSCH.

Soc. d'Études Minières & Industrielles, Paris, *Stickstoffperoxyd*. Man läßt ein Gemisch von NH₃ u. Luft oder mit O₂ gemischter Luft über Rhodium-Schwarz strömen. (E. P. 237762 vom 4/10. 1924, ausg. 21/8. 1925. Prior. 18/9. 1924.) KA.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Christoph Beck** und **Otto Balz**), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung reiner konzentrierter Salpetersäure* aus HNO₃, die höhersd. Beinengungen enthält, dad. gek., daß man diese in Dampfform mit sd. h. konz. HNO₃ wäscht. (D. R. P. 418428 Kl. 12i vom 16/12. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KAUSCH.

Charles William Cuno, Webster Groves, Missouri, *Salpetersäure*. Man läßt einen Luftstrom durch ein erhitztes Gemisch von Nitraten u. H₂SO₄ hindurchgehen. (A. P. 1552117 vom 24/4. 1925, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, N. Y., übert. von: **James A. Rafferty**, N. Y. und **Harold E. Tompson**, Clendenin, West-Virginia, *Helium*. (Can. P. 245588 vom 12/5. 1924, ausg. 23/12. 1924. — C. 1925. I. 2502.) KAUSCH.

V. C. Works, Chicago, übert. von: **H. A. Brassert**, **W. H. Waggaman** und **H. W. Easterwood**, Chicago, *Phosphorsäure und Phosphor*. Bei der Red. von Phosphaten bei hoher Temp. zur Erzeugung von P₂O₅ u. P weisen die einzelnen Teile der Anlage (Ofen, Leitungen, Staubfänger usw.) Öffnungen u. Häbne auf, durch die Luft oder oxyd. Gase zu dem gebildeten P zugeführt werden können. (E. P. 228185 vom 23/1. 1925, Auszug veröff. 25/3. 1925. Prior. 23/1. 1924.) KAUSCH.

J. G. Williams, West-Bridgfort, Nottinghamshire und **J. T. Millar**, London, *Lösliche Phosphate*. Saures Calciumphosphat insbesondere Ca₂H₂(PO₄)₂ wird mit H₂SO₄ oder H₃PO₄ u. einem Alkali- oder NH₄- Sulfat oder -Bisulfat behandelt. (E. P. 228220 vom 28/9. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KAUSCH.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Frankreich, *Neutralisieren durch hydrolytische Fällung von Titansulfat gewonnener Titansäure.* Die frisch gefällte Titansäure wird mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder mit einer Lsg. von Natriumaluminat oder -zinkat behandelt. Dabei wird vorhandene H_2SO_4 in l. Sulfat verwandelt, das durch Auswaschen entfernt wird. Eine kleine Menge $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wird in der Titansäure zurückgehalten, sie neutralisiert Spuren von Säure, welche dem Auswaschen entgangen sind. (F. P. 590743 vom 15/2. 1924, ausg. 22/6. 1925.) KÜHLING.

Silica Gel Corporation, Baltimore, V. St. A., Gels. (Oe. P. 100191 vom 10/4. 1922, ausg. 10/6. 1925. A. Prior. 7/12. 1918. — C. 1921. IV. 1169 [E. P. 136543].) KAU.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Heinz Thienemann, Leverkusen, Hochaktive Kohle.** (A. P. 1551074 u. 1551075 vom 15/3. 1923, ausg. 25/8. 1925. — C. 1923. IV. 93.) KAUSCH.

J. N. A. Sauer, Amsterdam, Aktive Kohle. Man verwendet eine transportable Retorte, die mit Vorr. zum Einblasen von Gas versehen ist u. deren Boden mit Rädern ausgestattet ist. (E. P. 236984 vom 5/4. 1924, ausg. 14/8. 1925.) KAUSCH.

Canadian Carbonate Limited, Montreal, Quebec, übert. von: Arthur A. Backhaus, Baltimore, V. St. A., Regenerieren aktivierter Holzkohle mittels Dampf, den man durch eine Lage der M. hindurchgehen läßt. Letztere wird dann mit einem h. Gas getrocknet. (Can. P. 246730 vom 17/9. 1924, ausg. 10/2. 1925.) KAU.

Canadian Carbonate Limited, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Arthur A. Backhaus, Baltimore, V. St. A., Apparat zum Regenerieren aktivierter Holzkohle mit Dampf einlaß u. Vorr. zur Regelung der Temp. des Behälters. (Can. P. 246731 vom 17/9. 1924, ausg. 10/2. 1925.) KAUSCH.

Phosphorus Hydrogen Company, New York, übert. von: Franz Georg Liljenroth, Stocksund, und Markus Larsson, Stockholm, Wasserstoff. (Can. P. 246431 vom 24/9. 1923, ausg. 27/1. 1925. — C. 1924. I. 2625.) KAUSCH.

Naamlooze Vennootschap Matechu Maatschappij Tot Exploitate van Chemische Uitvindingen, Haag, Holl., übert. von: M. Krüger, Halle a. S., S. R. Unkel und Amalia van Solmsstraat, Haag, Holl., Kochsals. Seesalz wird gereinigt durch abschnittsweise Behandlung mit W. oder Salzlauge. (E. P. 237867 vom 18/4. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 2/8. 1924.) KAUSCH.

Max Krüger und Siegfried R. Unkel, Holland, Kochsals für Speise- und Industriezwecke verwendbar zu machen. Man befreit unreines NaCl durch wiederholtes Laugen u. Waschen mit W. oder einer mehr oder weniger gesätt. Mutterlauge im Gegenstrom von seinen Verunreinigungen. (F. P. 593279 vom 12/8. 1924, ausg. 20/8. 1925. Holl. Prior. 2/8. 1924.) KAUSCH.

Charles E. Hite, Philadelphia, Harte Masse, bestehend aus einem mechan. Gemisch aus höchstens 25% S u. 75% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (A. P. 1551307 vom 28/8. 1923, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

A. C. Bathelle, Chicago, übert. von: William H. Alton, New York, Amorphes künstliches Calciumcarbonat. Man mischt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20 g) u. eine Lsg. von Na_2CO_3 (500 cem, $14\frac{1}{2}$ -20° Bé.), rührt das Gemisch, erhitzt es 3 Stdn. auf nicht über 200° F., wäscht u. trocknet es. (A. P. 1552024 vom 21/10. 1919, ausg. 1/9. 1925.) KA.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Gustav Pistor, Griesheim a. M.), Trocknen von Calciumhypochloritverbindungen unter Verwendung von wasserbindenden Salzen, Oxyden u. dgl., 1. dad. gek., daß man die Hypochlorite durch Wärmebehandlung mit oder ohne Vakuum bis auf wenige Prozent Wassergehalt vortrocknet u. erst dann mit den wasserbindenden Stoffen mischt. — 2. dad. gek., daß die wasserbindenden Stoffe dem Calciumhypochlorit in der Wärme zugemischt werden. (D. R. P. 418494 Kl. 12i vom 16/4. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **G. Pistor**, **H. S. Schultze** und **H. Reitz**), *Basische Calciumhypochloritverbindungen*. (Schwed. P. 57664 vom 5/10. 1922, ausg. 14/10. 1924. D. Prior. 8/11. 1921. — C. 1923. II. 672.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Company, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Bariumchlorid*. (D. R. P. 418343 Kl. 12m vom 25/4. 1923, ausg. 10/9. 1925. — C. 1924. II. 1503.) KAUSCH.

Camille Deguide, Frankreich, *Bariumsulfid aus Bariumsulfat*. Man erhitzt BaSO_4 in Ggw. eines red. Gases, dessen Verbrennung die erforderliche Wärme erzeugt, ohne daß die Flamme mit dem BaSO_4 in Berührung kommt. (F. P. 592805 vom 4/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

K. Ebers, Ahrensburg, Holstein, *Bariumsulfat*. Rohes BaSO_4 wird gebleicht durch Erhitzen mit H_2SO_4 in Ggw. von CaF_2 . (E. P. 237268 vom 16/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925, Prior. 17/7. 1924.) KAUSCH.

E. G. Dawson und **J. F. Rolland**, Teddington, Middle-Essex, *Natrium-Magnesiumsulfat*. Man schm. Na_2SO_4 u. MgSO_4 in ihrem Krystallwasser u. hält die Mischung auf etwa 70°. Sobald sich ein Kuchen bildet, wird er in ein anderes Gefäß gebracht, zerbrochen u. mit Fl. überschichtet. Diese Operation wird wiederholt, bis eine klare Fl. erhalten wird. (E. P. 228319 vom 3/1. 1924, ausg. 26/2. 1925.) KAUSCH.

T. R. Haglund, Stockholm, *Tonerde*. Bauxit wird in einem elektr. Ofen im Gemisch mit red. Stoffen u. einem Sulfid über solches enthaltenden Stoffen geschmolzen. Aus der Al_2S_3 enthaltenden Schmelze wird Al_2O_3 gewonnen. (E. P. 234830 vom 28/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925, Prior. 2/6. 1924.) KAUSCH.

American Lurgi Corporation, New York, übert. von: **Heinrich Specketer**, **Gustav Münch** und **Fritz Rossteutscher**, Griesheim a. M., *Reine Tonerde*. (Can. P. 244932 vom 15/5. 1924, ausg. 2/12. 1924. — C. 1924. II. 1383 [H. SPECKETER].) KAUSCH.

Texas Company, New York, übert. von: **Frank W. Hall**, Port Arthur, Texas, *Aluminiumchlorid*. Man erhitzt ein Gemisch von Bauxit u. Säureschlamm von der Öltreinigung u. führt Cl_2 zu. (A. P. 1549766 vom 1/3. 1920, ausg. 18/8. 1925.) KAUSCH.

Henry Cruse, Hyde, Cheshire, England, *Herstellung von Aluminiumacetat*. Metall. Al wird in einer Elektrolysezelle der anod. Oxydation unterworfen, wobei $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ als Elektrolyt dient. — Die Elektroden bestehen aus Al. Die Al-Anode wird bei der Elektrolyse allmählich zers. u. das Al geht als Al-Acetat in Lsg. Bei Verwendung von reiner $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ als Elektrolyt wird eine reine Al-Acetatlg. gewonnen, die in üblicher Weise in das feste Salz umgewandelt werden kann. Das Verf. ist wesentlich einfacher als die Herst. des Salzes auf chem. Wege durch doppelte Umsetzung von Ca-Acetat mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (hierzu vgl. auch Dr. ALEXANDER WACKER, Ges. für elektrochem. Ind. G. m. b. H., Schwz. P. 106775; C. 1925. I. 1130). (E. P. 213088 vom 26/2. 1923, ausg. 17/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

New Jersey Zinc Company, New York (Erfinder: **F. G. Breyer**, **A. E. Hall** und **G. R. Waltz**), *Oxyde und andere Verbindungen flüchtiger Metalle*. (Schwed. P. 57634 vom 29/12. 1919, ausg. 7/10. 1924. A. Prior. 12/7. 1919. — C. 1922. II. 941.) KÜHLING.

R. Jacobson, Kageröd, Schweden, *Metalloxyde*. Man erhitzt Sulfate ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$, $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$, Alaun usw.) im Vakuum. (E. P. 237243 vom 9/7. 1925, Auszug veröff. 9/9. 1925, Prior. 16/7. 1924.) KAUSCH.

W. S. Millar, London, *Magnetisches Eisenoxyd und Schwefel*. Schwefeleisenerze (z. B. Eisenpyrite) werden mit SO_2 bei einer allmählich steigenden Temp. (nicht über 950°) entschwefelt. (E. P. 236256 vom 7/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) KAUSCH.

W. T. Gidden, Smethwick, Staffordshire, **W. G. Rapp**, Harborne, Birmingham und **Chance & Hunt, Ltd.**, Oldbury, *Zinkoxyd*. Man löst rohes ZnO oder ZnCO_3

in NH₃ oder (NH₄)₂CO₃, trennt das unl. gebliebene ab u. reinigt die Lsg. durch Hindurchblasen von Luft, setzt ein Alkalicarbonat oder ein Alkali zu, entfernt die anderen Metalle (Pb, Cu, Cd u. Co) durch (NH₄)₂S oder Zn. Die gereinigte Lsg. wird verd. u. destilliert. (E. P. 228244 vom 29/10. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KA.

S. C. Smith und Chemical & Metallurgical Corporation Ltd., London, *Zinkcarbonat und Salzsäure*. Aus mit HCl aus Zn enthaltenden Erzen gewonnene ZnCl₂-Lsg. wird mit BaCO₃ behandelt. Das gebildete BaCl₂ wird mit H₂SO₄ zers. (E. P. 237306 vom 22/1. 1924, ausg. 21/8. 1925.) KAUSCH.

Aktiebolaget Oskarshamns Kopparverk, Oskarshamn, *Behandlung von Zinksulfatlösungen*. Chloridhaltige Zinksulfatlgg. werden zwecks elektrolyt. Gewinnung von metall. Zn mit Zementkupfer, CuSO₄ u. einem Reduktionsmittel oder Cu₂O behandelt, wobei das vorhandene Cl in Form von CuCl₂ abgeschieden wird. (Schwed. P. 57951 vom 19/1. 1922, ausg. 9/12. 1924.) KÜHLING.

Friedrich Kleinmann, Bonn a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallsulfatlösungen*. 1. Verf. zur Herst. von Metallsulfatlgg., z. B. von CuSO₄-Lsg., 1. dad. gek., daß die betreffenden Metalle mit Stickstoffsauerstoffverb. enthaltender H₂SO₄ derart behandelt werden, daß die während der Sulfatbildung entstehenden Reduktionsprodd. beständig durch Zuführung von Luft u. Wasserdampf reoxydiert werden. — 2. dad. gek., daß die H₂SO₄ bzw. das Luftwasserdampfgemisch im Gegenstrom zueinander durch das möglichst zerkleinerte Metall geführt werden. — 3. dad. gek., daß die Temp. des zugeführten Luftwasserdampfgemisches z. B. durch Verwendung überhitzten Wasserdampfes derart eingestellt bzw. geregelt wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem ganzen von der H₂SO₄ durchflossenen Raum sich nicht vermindert bzw. bis zum Ausfluß der Sulfatlg. steigt. — 4. dad. gek., daß die von den Krystallen abgetrennte Mutterlauge ständig mit frischer H₂SO₄ vermischt u. zum Auflösen neuer Cu-Mengen verwendet wird. — 5. Vorr., bestehend in einem turmartigen Reaktionsgefäß, das mit Berieselungsvorr. u. Abfluß für die gebildete CuSO₄-Lsg. sowie mit Organen für die Zuführung des Luftwasserdampfgemisches, z. B. mit einer Dampfstrahlwasserpumpe, u. einem regelbaren Auslaß für die Abführung der Gase bzw. Dämpfe versehen ist. — 6. Vorr., dad. gek., daß der in dem Reaktionsgefäß z. B. durch Drosseln der Gasaustrittsöffnung erzeugte Überdruck dazu verwendet wird, die CuSO₄-Lsg. durch ein im unteren Teil des Reaktionsbehälters angeordnetes Filter hindurchzupressen. (D. E. P. 418723 Kl. 12n vom 24/6. 1923, ausg. 11/9. 1925.) KAUSCH.

San José Spray Mfg. Co., San José, Californien, übert. von: **Lester A. Bunds**, Santa Clara, Californien, *Pulveriges Kupfersulfat*. Man mahlt einen inerten Stoff feiner als das zu verarbeitende CuSO₄ u. bläst beide Pulver durch ein Rohr. (A. P. 1551867 vom 17/12. 1923, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

William N. Kohlins, Newark, N. Y., *Nickelsalz*. Man löst käufliches metall. Ni in H₂SO₄, unterwirft die erhaltene Lsg. der Einw. eines Oxydationsmittels, um die Fe^{II}-Salze in Fe^{III}-Salze überzuführen, setzt NiCO₃ zu der Lsg., filtriert diese u. konz. sie bis zur Krystallisation. (Can. P. 244129 vom 6/6. 1923, ausg. 4/11. 1924.) KAUSCH.

Celite Company, Los Angeles, übert. von: **Robert Calvert**, Lompoc, Karl L. Dern, San Francisco, und **Gordon A. Alles**, Ore Grande, Californien, *Kieselgurmasse*. (Can. P. 245938 vom 19/1. 1924, ausg. 6/1. 1925. — C. 1924. II. 1968.) KAUSCH.

Permutit Co., N. Y., *Behandlung von Glaukonit*. Man behandelt Glaukonit mit einer Lsg. von Alkaliliclit u. einer verd. sauer reagierenden (am besten Al₂[SO₄]₃ enthaltenden) Lsg., nachdem man ihn abwechselnd mit W. u. einer Lsg. von NaCl gewaschen hat. (E. P. 228380 vom 17/3. 1924, ausg. 26/2. 1925.) KAUSCH.

Nordiske Natrolith Aktieselskab, Kopenhagen, *Basenaustauschende Stoffe*. Gekörnter Ton wird bei 500—700° gegläht u. mit einer Lsg. von Alkalihydrat oder -carbonat behandelt. Das Prod. ist geeignet zur Entfernung von Fe, Mn, Ca u. Mg aus W. (E. P. 237 626 vom 25/7. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Zus. zu E. P. 227 631; C. 1925. I. 3028.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Friedrich Rinne, *Die Nutzbarkeit der Röntgenographie für die Keramik*. (Keram. Rdsch. 33. 427; C. 1925. II. 1378). Vergleich der Röntgenogramme krystalliner u. amorpher Stoffe. Beispiele krystallinen Feinbaues. Die allgemeine feingebauliche Natur der Materie. Physikal. Eingriffe in das Gefüge der Stoffe. Röntgenograph. Stoffanalysen. (Keram. Rdsch. 33. 459—60. 525—27. 1925. Leipzig.) WE.

Mauder, *Das Reduktionsverfahren*. Vorschrift für Matt- u. Hellbad; Vorbehandlung; Auftrag; Trocknen; Reduktionsmuffel; Brand. (Keram. Rdsch. 33. 527—29. 1925. Zwiesel.) WECKE.

Wolfgang Henze, *Über Kobaltunterglasurdekors*. Die Darst. guter Kobaltfarben, die Fehlerquellen bei ihrer Verwendung u. deren Vermeidung. (Keram. Rdsch. 33. 475—77. 1925. Coethen.) WECKE.

Bernhard Neumann, *Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung*. Nach Analysen von **Gertrud Kotyga**. Vf. hat die Analysen antiker Gläser aus der Literatur gesammelt u. berichtet über die Analyse von 38 Gläsern aus dem Zeitraum von 1400 v. Chr. bis etwa 600 n. Chr. (Tabellen im Original). Für einen geringen Fehlbetrag von 100% ergab sich als Ursache der Gehalt an Sulfat. Die Resultate sind in einem Dreiecksdiagramm wiedergegeben. Die antiken Gläser zeigen im Verhältnis zum SiO₂-Gehalt einen zu hohen Alkaligehalt; doch weisen neuzeitliche Thüringer Gläser u. Fenstergläser eine ähnliche Zus. auf. Daß einige trotzdem noch heute eine blanke Oberfläche besitzen, ist durch den hohen Gehalt an CaO oder MgO zu erklären. Die weiche Einstellung war durch den Mangel an Temp. des direkten Holzfeuers bedingt. Unerklärt bleibt, woher der notwendige Kalkgehalt gekommen ist, da in allen Vorschriften nur Sand u. Soda erwähnt sind. Die Unters. von Seesand von Rügen ergab nur geringen CaO-Gehalt. Möglich ist, daß er aus den Tiegeln ins Glas gekommen ist. Über die Tiegelsubstanz ist nichts bekannt. Die Färbemittel beschränken sich auf die Oxide des Cu, Pb, Sn, Mn u. Fe. Co konnte nirgends festgestellt werden, dagegen wurde SnO₂ schon bei den Tell el Amarna- u. Elephantinegläsern nachgewiesen. Unbekannt ist, wie bei den Hämationgläsern das Cu₂O durch Red. erzeugt wurde. Die weißen Verwitterungskrusten sind durch Einw. von W. u. CO₂ entstanden. Auch die beiden besten Gläser hatten eine relativ starke Irisschicht. Es wurden zweifellos noch schlechtere Gläser hergestellt. In Grabfunden in Südwestdeutschland zeigten Scherben herausgel. Risse u. Löcher. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 776—80. 857—64. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) JUNG.

Feise, *Zur Geschichte der Glasindustrie im Solling*. (Sprechsaal 58. 324—28. 339—42. 1925. Einbeck.) WECKE.

H. Schnurpfeil, *Der Bau von Glashütten in Nordamerika*. Gegenüber den Häfen europäischer Bauart sind für die amerikanischen charakteristisch: dünne Wände, dünner Boden, leichteres Gewicht, längere Haltbarkeit. Beschreibung der Herst. (Feuerfest 1. 17—18. 46—47. 1925. Karlsbad.) WECKE.

—, *Die Herstellung von Spiegelglas in der Fabrik von Chanteraine*. (La Nature 1925. 49—53.) WECKE.

Hans Jebesen, *Photographische Wiedergaben an Gläsern*. Für viele Zwecke ist das einfache photograph. Kopierverf. genügend. (Sprechsaal 58. 561—62. 1925.) WECKE.

Oscar Knapp, *Die Bestandteile der Bleigläser*. Bleiglas besteht aus einer Lsg. der höchstmöglichen SiO₂-Salze u. der eventuell vorhandenen freien Säure oder Base. (Sprechsaal 58. 424—26. 1925.) WECKE.

Hugo Hermann, *Die Silicatformel und die Bestandteile der Gläser*. Stellungnahme zu den Ausführungen KNAPPS (vgl. vorst. Ref.) (Sprechsaal 58. 546 bis 547. 1925.) WECKE.

E. Zschimmer, *Sinn und Bedeutung der Bleiglasregel für die Krystallglasindustrie und Industrie der optischen Gläser*. Kritische Ausführungen zu denen KNAPPS (vgl. vorvorst. Ref.). (Sprechsaal 58. 576—78. 1925.) WECKE.

Th. Schauer, *Die Färbung der in der Natur vorkommenden Sande*. Die Farbe des Glasrohsandes ist für die Beurteilung des Reinheitsgrades des Sandes nicht ausschlaggebend. (Sprechsaal 58. 547. 1925.) WECKE.

E. Zschimmer, **K. Hesse** und **L. Stoß**, *Über das „Rauhwerden“ des Calciumphosphatglases für Beleuchtungszwecke*. Die Ursache ist die Ausscheidung verhältnismäßig grober Calciumphosphatkrystalle bezw. Krystallskelette. Deren Entstehung wurde an verschiedenen Betriebsschmelzen mkr. untersucht. Aus dem Vergleich der Temp. u. Arbeitszeiten ergab sich, daß der Einfluß der Temperaturbedingungen auf das Rauhwerden von ausschlaggebender Bedeutung ist, während die Änderungen der chem. Zus. dagegen zurücktreten. (Sprechsaal 58. 513—17. 529—34. 1925. Karlsruhe.) WECKE.

Friedrich Späte, *Eine einfache Verwitterungsprobe an Gläsern*. Bericht über Verss., den zu untersuchenden Glasgegenstand bei Zimmertemp. einige Zeit der Einw. von einer mit W. gesätt. CO₂-Atmosphäre auszusetzen. Der so erzielte Zersetzungsvorgang — Quellung, hydrolyt. Spaltung u. Bldg. von Carbonaten — entspricht einer verstärkten Verwitterung im Freien. (Glastechn. Berichte 3. 127 bis 131. 1925. Sep.) WECKE.

Otto Graf, *Versuche über die Elastizität und Festigkeit von Glas als Baustoff*. 1. Art der geprüften Gläser; Abmessungen der Probekörper; chem. Zus. 2. Elastizität der Gläser bei Biegebelastung. 3. Druckelastizität von Krytallgas zu Verbundkonstruktionen aus Glas u. Eisenbeton. 4. Biegungsfestigkeit von Fenster-, Roh-, Spiegel-, Draht- u. Krystallglas. 5. Druckfestigkeit der Materialien unter 2. 6. Widerstandsfähigkeit der Gläser bei Beanspruchung durch Schlag. 7. Aus Beobachtungen im polarisierten Licht. 11 Zahlentafeln. (Glastechn. Berichte 3. 153 bis 194. 1925. Stuttgart.) WECKE.

Elihu Thomson, *Die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften von geschmolzener Kieselsäure*. Beschreibung der Verwendungsmöglichkeiten von Quarzglas u. seiner Vorteile gegenüber gewöhnlichem Glas. Von den mechan. Eigenschaften ist die große Elastizität, das gute Isolationsvermögen infolge der geringen Hygroskopizität u. die Beständigkeit gegen starke Säuren, von den therm. der niedrige Temp. Koeffizient der Ausdehnung, der eine Beständigkeit gegen schroffen Temp.-Wechsel bedingt u. das Quarzglas zu Thermometerglas geeignet macht, von den opt. die Fähigkeit, die ultravioletten Strahlen durchzulassen, bemerkenswert. Zur Verwendung zu Linsen, besonders astronom., eignet sich das Quarzglas infolge der geringen therm. Nachwrkkg. beim Schleifen sehr gut. — Beim Schmelzen von natürlichem Quarz tritt Volumkontraktion von 17% ein, während beim Abkühlen des Quarzglases nur $\frac{1}{15}$ % Schrumpfung eintritt. Der Temp.-Koeffizient der Ausdehnung ist bei 200° 518·10⁻⁹. Bei 1700—1800° hat die SiO₂ bereits einen beträchtlichen Dampfdruck. (Journ. Franklin Inst. 200. 313—25. 1925.) ENSZLIN.

Rudolf Pfeiffer, *Porositätsprüfung an technischem Porzellan*. (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 46. 1078; C. 1925. II. 1381.) Beschreibung einer Vorr. für Porositätsprüfungen unter hohem Druck u. ihrer Anwendung bei der Hermsdorf-Schomburg Isolatoren G. m. b. H. (Keram. Rdsch. 33. 601—03. 1925. Hermsdorf-Thür.) WECKE.

A. Otremba, *Berechnung eines Porzellanrundofens (Zweietagenofen)*. (Keram. Rdsch. 33. 507—9. 1925. Coethen.) WECKE.

Marc Larcheveque, *Die verschiedenen Rohstoffe der Porzellanindustrie: ihre Beschaffenheit, ihr Vorkommen, ihre charakteristischen Merkmale und ihre Verwendung*. (Céramique 28. 225—46. 1925.) WECKE.

E. H. Fritz und A. L. Donnenwirth, *Einige Beobachtungen über den Guß von Hochspannungsporzellanen*. Besprechung der Auswahl u. der Unters. der Tone, Bereitung der Gießmasse, Prüfung derselben u. Einzelheiten des Gießverf. Besonderer Wert wurde auf Best. von Viscosität u. D. gelegt. Die Viscosität muß innerhalb enger Grenzen gehalten werden, die D. ist ohne Belang. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 547—51. 1925.) SALMANG.

H. Salmang, *Feuerfestigkeit der Tone*. Besprechung des Verh. beim Erhitzen, der Feuerfestigkeit u. der Erweichung bei reinen u. bei mit Schamotte gemagerten Tonen. (Arch. f. Wärmewirtsch. 6. 241—42. 1925.) SALMANG.

A. Demolon, *Über die chemische Konstitution des Ziegeltons*. Es wurden aus einem Lehm durch Schlämmen 4 Fraktionen abgeschieden u. analysiert. Die molekularprozentigen Verhältnisse von SiO_2 : H_2O schwanken zwischen 1,0 u. 1,3, von SiO_2 : Al_2O_3 zwischen 2,5 u. 2,9, von SiO_2 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3) zwischen 2,0 u. 2,1 u. von SiO_2 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + K_2O) zwischen 1,40 u. 1,64. Bemerkenswert ist das vollkommene Fehlen von Sulfat trotz der Nähe pyritführender Gesteine. P_2O_5 ist nur 0,4—0,5‰ vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1518 bis 1520. 1925.) ENSZLIN.

Alois Kanka, *Tonvorkommen in Mollein (Nordmähren, Tschechoslowakei)*. Mitteilung von Bohrerergebnissen. (Feuerfest 1. 45—46. 68—70. 1925. Krönau.) WE.

—, *Neues Tonvorkommen im Westerwald*. Mitteilungen über Untersuchungsergebnisse eines Tonvorkommens bei Rodenroth, das in großer Mächtigkeit einen blauen, fetten, sehr bildsamen Bindeton hoher Feuerfestigkeit enthält. (Tonind.-Ztg. 49. 1014—15. 1925.) WECKE.

W. Schuen, *Schmelzbarkeit und chemische Zusammensetzung der Tone*. Der Ton ist um so feuerfester, je mehr Al_2O_3 er im Verhältnis zu SiO_2 enthält, je weniger Flußmittel in ihm enthalten sind. Je größer die Einzelteilchen sind, um so höher ist die Feuerfestigkeit bei schnellem Erhitzen. Ferner ist die Feuerbeständigkeit abhängig von der Art der chem. Verb. der Bestandteile untereinander. Vf. hat diese Beziehungen diagrammat. unter Berechnung der Tone nach der Richterschen Formel festgelegt. (Tonind.-Ztg. 49. 793—94. Keram. Rdsch. 33. 565—69. 1925. Mertendorf.) WECKE.

E. Tuschhoff, *Fußbodenplatten*. Beschreibung der Herst. von gebrannten Tonplatten. (Tonind.-Ztg. 49. 843—45. 1925.) WECKE.

Alexander Hasch, *Versuche mit hochwertigen Sonderportlandzementen*. Schaubildliche Wiedergabe der verschiedenen Zementprüfungsergebnisse des Wiener Stadtbauamts. (Mittel. Staatl. Techn. Versuchsamts 14. 56—61. 1925.) WECKE.

Otto Gaßner, *Zement für Salinenbauten*. Die Solkisten des Carlhaller Gradierwerkes, die vor 10 Jahren versuchsweise auf eine Länge von 65 m in Eisenbeton (Mischung 1 : 4) mit Inertolanstrich ausgeführt wurden, zeigen keinerlei Zerstörungerscheinungen. Vf. gibt eine umfassende Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Verss. über die Einw. von NaCl auf Zementmörtel. (Zement 14. 712—14. 1925.) WECKE.

H. Kayser, *Schädlicher Einfluß des Glühens auf Portlandzement*. Verss. mit Portlandzement, Eisenportlandzement u. Naturzement ergaben ausnahmslos eine starke Herabminderung ihrer Festigkeit durch Glühen; ebenso wurden sämtliche Zemente Schnellbinder. (Zement 14. 634—35. 1925. Darmstadt.) WECKE.

G. R. Shelton, *Einwirkung von Natrium- und Magnesiumsulfat auf die Bestandteile von Portlandzement*. Zur Erforschung der Vorgänge bei der Einw. von Na_2SO_4 u. MgSO_4 auf Zement wurden die Hauptbestandteile desselben (Tricalciumaluminat, β -Dicalciumsilicat u. Tricalciumsilicat) mit den Salzsgg. verschiedenster Konz. behandelt. Es ergab sich, daß in konz. Lsg. das Tricalciumaluminat sich umsetzt in Calciumsulfoaluminat u. CaSO_4 , während in verd. Lsg. das kryst. Tricalciumaluminat hydratisiert wird. Aus Tricalciumsilicat entstehen vor allem gelatinöse Überzüge aus SiO_2 neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$, welches im weiteren Verlauf in CaSO_4 übergeht. Bei β -Dicalciumsilicat liegen die Verhältnisse ähnlich, jedoch verläuft die Rk. bedeutend langsamer. (Ind. and Engin. Chem. 17. 589—92. 1925. Saskatoon [Can.] GRIMME.

A. Schmid, *Die Nutzbarmachung der Kohlensäure aus Kalkstein*. Es ist möglich, in geeigneten Öfen Abgase mit 38—40% CO_2 zu erzielen. Beschreibung einer Mannstaedt-Schachtofenanlage für Kalk, bei der mit 50000 WE. 100 kg Kalkstein gebrannt werden. (Tonind.-Ztg. 49. 994—96. 1925.) WECKE.

E. Richards, *Die feuerfesten Steine*. Die Eigenschaften der feuerfesten Steine in metallurg. betriebstechn. Hinsicht. Bautechn. Eignung. Spezif. Eigenschaften der einzelnen Steinsorten. Quarz-, Schamotte-, Magnesitsteine, Karborund. (Gießereiztg. 22. 499—504. 1925.) WECKE.

C. Preußer, *Ziegel im alten Ägypten. Wurde im alten Ägypten mit gebrannten oder mit ungebrannten Ziegeln gebaut?* Es wurde mit lufttrockenen Lehmziegeln gebaut, da das trockene Klima jahrzehntelanges Halten des Baus garantierte. Beschreibung der Herst. dieser Ziegel. (Tonind.-Ztg. 49. 960—61. 1925.) WECKE.

—, *Die Mahlbarkeit des Klinkers*. Die Wrkg. des MgO -Gehaltes auf die Mahlbarkeit: diese folgt ausnahmslos dem CaO -Gehalt; MgO kommt als Mahlbarkeitsfaktor nicht in Betracht. Auch der Silicatmodul kann nicht als solcher angesehen werden. Klinker läßt sich um so leichter vermahlen, je schürfer er gebrannt ist. Die Klinkerbehandlung ist als Mahlbarkeitsfaktor anzusprechen. Die Form u. das Material der Mahlkörper spielt keine wichtige Rolle bei der Mahlwrkg., dagegen die Größe u. das Gewicht der Körper. (Zement 14. 728—31. 1925.) WECKE.

W. Grum-Grjimažlo, *Eigenschaften feuerfester Ziegel vom Standpunkte der Metallurgie*. Die Zerstörungserscheinungen an den feuerfesten Wänden metallurg. Öfen, ihre Ursachen u. die Maßnahmen zu ihrer Vermeidung. Die chem.-physikal. Umwandlungen in Dinas- u. Schamottesteinen. Regeln für die Herst. solcher Steine. (Feuerfest. 1. 2—3. 19—20. 1925. Moskau.) WECKE.

Franz Killig, *Die Verwertung der Ölschieferlager von Degerhamn (Oeland, Schweden) zur Herstellung hydraulischer Bindemittel*. Das V. von Ölschiefer u. Kalkstein. Der Feldofenbetrieb zur Gewinnung von Kalk. Der Schneiderofenbetrieb für Kalk. Die Verwertung des Ölschiefers zur Dampfkesselheizung. Das Bergh-Larssonsche Verf. der Ölgewinnung aus den Schiefen; das Traunsche Verf. Die Verwertung der Schieferasche in der Zementherst. an Stelle von Ton. In Degerhamn wird Portlandzement aus gebranntem Kalk an Stelle von Kalkstein u. aus Schieferasche erzeugt. Beschreibung dieses mit Drehofen ausgeübten Verf. (Zement 14. 615—18. 631—34. 651—54. 670—73. 689—91. 707—10. 1925.) WE.

Thein, *Betonhärtung und -dichtung auf chemischem Wege*. (Tonind.-Ztg. 49. 810. 1925.) WECKE.

Binswanger, *Spritzen hochfeuerfester Mörtel*. Über die Anwendung des Torkret-Apparates für diesen Zweck. (Tonind.-Ztg. 49. 1010—11. 1925. Berlin.) WECKE.

W. Eitel, *Über synthetische Aluminiumsilicate*. Über die Verss. von WERNADSKY, SHEPHERD u. RANKIN, N. L. BOWEN u. J. W. GREIG, welche letztere feststellten, daß Mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, die feuerfesteste Mischung gibt. (Glastechn. Berichte 3. 122—27. 1925. Königsberg-Pr.) WECKE.

V. Bodin, *Zur Klassifizierung der feuerfesten Produkte.* (Tonind.-Ztg. 49. 821 bis 822. 1925. — C. 1925. I. 1901.) WECKE.

—, *Ein neues feuersicheres Erzeugnis.* Bericht über ein aus Gips hergestelltes feuersicheres Material „Struktolit“ der United States Gypsum Company, das gegenüber dem gewöhnlichen Gips eine bedeutende Dichte hat. (Tonind.-Ztg. 49. 1011. 1925.) WECKE.

Paul H. Sanborn, *Bereitung und Verwendung von Gießschlickern.* Die Eigenschaften von Schlickern für den Guß von großen Stücken werden besprochen. Durch Verwendung organ. Elektrolyte lassen sich schwieriger Guß u. Blasenbildung vermeiden. Der Einfluß der Änderung von D., Viscosität u. Temp. werden besprochen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 555—57. 1925.) SALMANG.

H. Schulz, *Spannungsprüfer.* Durch Beobachten im polarisierten Licht ist bei allen durchsichtigen Körpern das Vorhandensein innerer Spannungen festzustellen. Beschreibung des Verf. (Sprechsaal 58. 426. 1925.) WECKE.

W. Demuth, *Die Prüfung von Elektroporzellan.* (Sprechsaal 58. 457—60. 477 bis 479. 1925. Friedrichshagen.) WECKE.

Charles Gergonne, Berlin-Friedenau, *Herstellung von Schleifmitteln*, 1. dad. gek., daß Al_2O_3 enthaltende Schlacken, insbesondere aus aluminotherm. u. elektrotherm. Betrieben, einer besonderen Schmelzung, zweckmäßig im elektr. Lichtbogen, unterworfen u. dadurch größere Kristallisationsformen als die des Rohstoffes erzielt werden. — 2. dad. gek., daß gleichzeitig mit der Schmelzung eine Reinigung durch reduzierende Zuschläge stattfindet u. nach dem Erkalten u. Zerkleinern die reduzierten Verunreinigungen abgeschieden werden. — Die Abscheidung zu Metall reduzierter Eisenverb. erfolgt magnet., andere Verunreinigungen werden durch Auslesen, Sieben u. dgl. entfernt. (D. R. P. 417888 Kl. 80b vom 4/10. 1924, ausg. 20/8. 1925.) KÜHLING.

The Lanrentide Company Ltd., übert. von: **Herbert O. Keay**, Grand' Mére, Quebec, Canada, *Herstellung von Schleifmitteln.* Man mischt feinen Sand, harzartige Kondensationsprodd. aus Phenolen u. ClH_2O , sowie *Furfur*ol innig miteinander u. formt aus der M. Schleifsteine. (Can. P. 245798 vom 19/5. 1924, ausg. 30/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Manuel Levin, Boston, Mass., *Metallpoliermittel*, bestehend aus einem feinzerteiltem Schleifmittel, einer unl. Seife u. einer Ammoniumseife. (A. P. 1551673 vom 8/5. 1923, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Peter Joseph Lengersdorff, Berlin, *Betrieb von Gaskanalöfen*, dad. gek., daß die Feuergase u. ein Teil der Verbrennungsluft mittels im Einsatz allein ausgesparter Kanäle durch den Einsatz schlangenförmig in auf- u. absteigender sowie auch in seitlich hin- u. hergehender Richtung geführt werden. — Es sind weder Abschluß- och Scheidewände, Gurtbögen u. Umföhrungskanäle erforderlich. (D. R. P. 417969 Kl. 80c vom 14/1. 1919, ausg. 24/8. 1925.) KÜHLING.

Jos. Riedel, Polaun, Tschechoslowakei, *Einrichtung zur Herstellung von Glasröhren durch Ausziehen eines hohlen Rohrstückes*, welches in einem Heizraum auf einer Unterlage ruht, an einem nach Bedarf einer Erhitzungsvorr. zuzuschiebenden Ende, gek. durch eine Einrichtung zum Kühlen der Unterlage. — Die Einrichtung ist besonders zur Verarbeitung hochschmelzender Gläser bestimmt. (D. R. P. 417943 Kl. 32a vom 15/9. 1923, ausg. 25/8. 1925. Tschechoslow. Prior. 17/11. 1922.) KÜHL.

Hermesdorf-Schomburg-Isolatoren G. m. b. H., Sitz Berlin, *Verwaltung Hermesdorf*, Hermesdorf, Thür. (Erfinder: **O. Ballentin**, Margarethenhütte, Sa.), *Formen keramischer Gegenstände mit geringer Brennschwindigkeit*, die zum Teil aus schon gebranntem u. demnach ausgeschwundenem u. andererseits aus noch nicht

gebranntem, demnach noch schwindungsfähigem Material bestehen, dad. gek., daß das bereits gebrannte, in eine geeignete körnige Form gebrachte Material zunächst in die Form gebracht wird, wobei sich also die Körner direkt gegenseitig berühren, u. dann das noch nicht gebrannte, für die Herst. der Bindung nötige Material in Form eines Schlickers, die Hohlräume zwischen den Körnern ausfüllend, eingebracht wird. — Einige Zeit nach dem Eingießen des Schlickers sind die Gegenstände ausreichend hart u. können aus der Form entfernt werden. (D. R. P. 418419 Kl. 80b vom 17/4. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KÜHLING.

Richard Grün, Düsseldorf, *Vermahlung von Hochofenzement oder Schlacken-zement*, dad. gek., daß vor der gemeinsamen Vermahlung der Komponenten Schlacke u. Klinker der der Schlacke zur Anregung zugesetzte Portlandzementklinker oder gesinterte Kalkmergel einem Verfeinerungsprozeß unterzogen wird. — Der vorgemahlene Portlandzementklinker usw. verteilt sich in der Schlacke viel feiner als nicht vorgemahlener. Die feinere Verteilung bedingt einen höheren Wert des Erzeugnisses. (D. R. P. 418355 Kl. 80b vom 2/12. 1923, ausg. 3/9. 1925.) KÜHLING.

René Decolland, Frankreich, *Ungeschmolzene Bauxitzemente*. Bei dem Verf. bezw. der Vorr. gemäß dem Hauptpatent wird dem zu glühenden Brei eine kleine Menge NaCl o. dgl. zugesetzt, welche als Flußmittel dient, u. es wird der feste Kopf des Drehrohrofens zu einem Vorhof verlängert. (F. P. 29278 vom 29/1. 1924, ausg. 10/7. 1925. Zus. zu F. P. 573517; C. 1925. I. 752.) KÜHLING.

Louis Gabriel Patrouilleau und Soc. an. Alumine & Dérivés, Frankreich, *Aluminiumzemente*. Mischungen von Bauxit u. Kalkstein oder CaO werden unter Zusatz von freiem Schwefel oder in der Hitze Schwefel, SO₂ oder SO₃ abgebenden Stoffen, wie natürlichen oder künstlichen Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten oder Thio-sulfaten im Luftstrom geschmolzen oder es wird dem Luftstrom H₂S, SO₂, SO₃ oder H₂SO₄ beigemischt. Die erkaltete M. bildet einen schwärzlichen, glänzenden schlackefreien Klinker, der fein gemahlen u. gegebenenfalls von metall. Fe magnet. geschieden wird. (F. P. 590808 vom 19/12. 1924, ausg. 23/6. 1925.) KÜHLING.

Louis Désiré Legentil und Raymond Greffe, Frankreich, *Magnesia-Zink-zement*. Etwa 20 kg MgO werden mit etwa 2 l MgCl₂-Lsg. von 25° Bé u. etwa 5 kg ZnO mit etwa 10 l 50%ig. ZnCl₂-Lsg. gemischt, die Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz von Borax oder HCl, sowie Füllstoffen, wie Holzmehl, Sand, Marmormehl o. dgl. innig verrührt, in Formen gefüllt u. abbinden gelassen. Das Abbinden erfolgt sehr rasch u. die Erzeugnisse sind härter u. wetterfester als Sorelzement. (F. P. 591414 vom 6/1. 1925, ausg. 3/7. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. des Chaux et Ciments de Lafarge & du Teil, Frankreich, *Zemente*. Mischungen von CaO oder Kalkstein mit Titaneisenerz werden in Hoch- oder anderen Öfen reduzierend geschmolzen, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß eine fl. Schlacke mit einem Gehalt von 25—50% CaO entsteht. Diese Schlacke enthält das gesamte TiO₂, 2—10% Fe₂O₃ u. kann bis zu 5% metall. Fe einschließen. Der Rest des Fe schm. aus u. sammelt sich als sehr reines, nur Spuren Schwefel u. P enthaltendes Metall am Boden. Die Schlacke wird nach dem Erkalten gebrochen, gegebenenfalls magnet. geschieden u. zur Zementfeinheit vermahlen. Das Erzeugnis bindet sehr schnell ab, die abgebundene M. ist gegen mechan. u. chem. Einww. sehr beständig. (F. P. 591653 vom 13/1. 1925, ausg. 16/7. 1925 A. Prior. 14/1. 1924.) KÜHLING.

Fried. Krupp Grusonwerk A.-G., Deutschland, *Abkühlen und Hydratisieren der im Drehrohrofen gebrannten Zementklinker*. Am Boden des an den unteren Teil des Drehrohrofens angeschlossenen Kühlraumes ist ein rostartiger Träger für die aus dem Ofen fallenden Klinker angeordnet, der die Form eines umgekehrten Kegelstumpfes u. in der Mitte eine kreisrunde Öffnung hat; durch diese gelangt

das Gut in einen mit abnehmbarem Deckel verschlossenen Trichter. Von der Decke des Kühlraumes erhebt sich ein Röhrenkessel, dessen von W. umgebene Heizröhren von den aus dem Kühlraum entweichenden Heizgasen durchzogen werden. Der obere Teil des Röhrenkessels steht einerseits mit dem Heizraum des Drehrohrofens oder der Luft, andererseits mit einem Rohr in Verb., das an einen Ventilator angeschlossen ist. Dieser saugt mit Wasserdampf beladene Luft aus dem Röhrenkessel an, treibt sie durch den Kühlraum u. das in diesem befindliche Gut, das dabei gekühlt u. hydratisiert wird, u. in den Röhrenkessel zurück, von dem aus der Kreislauf sich wiederholt. Überschüssige Luft kann abgetrennt u. dem Heizraum des Drehrohres zugeleitet oder zu anderen Zwecken verwendet werden. (F. P. 591816 vom 21/1. 1925, ausg. 18/7. 1925. D. Priorr. 10/3. u. 3/9. 1924.) KÜHLING.

Karl Werner, Deutschland, *Gießfähige magnesiareiche Sorelzemente*. Gemischen von MgO u. konz. MgCl₂-Lsg. werden etwa 30% kolloide SiO₂ zugesetzt. Die Mischungen zerfallen im Gegensatz zu keine kolloide SiO₂ enthaltenden Mischungen von MgO u. konz. MgCl₂-Lsg. nicht während des Abbindens u. die nach dem Abbinden entstandenen Erzeugnisse sind gegen chem. Einww. widerstandsfähig. (F. P. 592297 vom 23/1. 1925, ausg. 30/7. 1925.) KÜHLING.

Léon Sindic, Belgien, *Zementherstellung*. Dem Zement werden vor oder während des Mahlens, gegebenenfalls auch nachher genau bestimmte Mengen von CaCl₂ beigefügt. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch schnelles Erhärten u., da die Geschwindigkeit des Erhärtens von der Menge des CaCl₂ abhängig ist, auch durch Gleichmäßigkeit der Erhärtungsdauer aus. (F. P. 592623 vom 4/2. 1925, ausg. 6/8. 1925.) KÜHLING.

Kurt Reintrock, Stettin, *Austreiben der Kohlensäure aus Kalkstein oder Mergel*, 1. dad. gek., daß die in einem sehr kurzen Drehofen bei Verwendung von entsäuertem Rohmehl entstehenden hochehitzten Abgase auf kürzestem Wege in einen automat. Kalkschachtofen geleitet werden, um auf diese Weise Kohle beim Brennen u. Kraft beim Mahlen zu sparen. — 2. Ofenanlage zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch einen zu einer Einheit verbundenen kurzen Drehofen für das Brennen von Klinker aus entsäuertem Rohmehl u. einen automat. Kalkschachtofen, in den die hochehitzten Abgase aus dem Drehofen unmittelbar übertreten. (D. R. P. 418197 Kl. 80b vom 15/4. 1923, ausg. 29/8. 1925.) KÜHLING.

Alfred Sommer, Berlin, *Herstellung von Mörteldichtungsmitteln* für Zement usw., 1. dad. gek., daß Portlandzement oder ähnliche hydraul. Zemente mit Säure behandelt u. dann Bitumen, Öl u. dgl. hinzugefügt werden. — 2. dad. gek., daß ein Gemisch von Kalkstein u. Ton oder Zementrohm. mit Säure behandelt wird. — 3. dad. gek., daß Zement oder Rohm. mit CaCl₂ bzw. MgCl₂ erhitzt u. dann Bitumen, Öl usw. zugemischt wird. — Die Säurebehandlung verbessert die Eigenschaften der Erzeugnisse wesentlich. (D. R. P. 406911 Kl. 80b vom 22/5. 1920, ausg. 27/8. 1925.) KÜHLING.

Allen S. Davison Company, Pittsburgh, übert. von: **Karl P. Mc Elroy**, Washington, *Feuerfester Stoff*. Dolomit wird grob zerkleinert u. gesiebt. Die zurückbleibenden Körner werden mit passenden Mengen der durchgesiebten feineren Anteile, welche die leichter schm. Anteile des Dolomits enthalten, gemischt u. die Mischung im Drehrohrofen bei etwa 1700° geglüht. Hierbei schmelzen die feineren Anteile u. überziehen die Körner. Das Glühen wird gegebenenfalls nach weiterem Zusatz feinerer Anteile wiederholt. Liegt der F. der letzteren zu hoch, so wird Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, Eisenerz o. dgl. zugesetzt. Die Erzeugnisse sollen als bas. Futter für offene Herdöfen verwendet werden. (A. P. 1551201 vom 10/6. 1922, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

Paul Jean Frédéric Kestner, Frankreich, *Feuerfeste Masse*. Schmelzzement, welcher wenigstens 30% Al_2O_3 enthält u. z. B. aus 10% SiO_2 , 10% Fe_2O_3 , 40% Al_2O_3 u. 40% CaO besteht, wird mit 1—10% bei 900—1000° gebranntem, ziemlich feinkörnigem Bauxit gemischt. Das Erzeugnis bindet innerhalb 24 Stdn. ab, erhärtet in einigen Tagen, schwindet dann nicht u. kann ohne zu schmelzen bis gegen 1700° erhitzt werden. Es kann für sich verwendet oder mit anderen feuerfesten Stoffen, wie Silex, Zirkon, aber auch mit brennbaren Stoffen wie Holzmehl, Kohle u. dgl. gemischt werden. (F. P. 592110 vom 21/3. 1924, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

United States Envelope Company, Springfield, Mass., übert. von: **Charles E. Swett**, West Roxbury, Mass., *Durchscheinende Schichten*. Man bringt auf eine Fläche eine konz. Lsg. von $CaCl_2$, die beim Verdampfen eine matte Oberfläche zeigende Schicht gibt. (A. P. 1549814 vom 11/8. 1924, ausg. 18/8. 1925.) KAUSCH.

Musag Gesellschaft für den Bau von Müll- und Schlacken-Verwertungsanlagen A.-G., Berlin, *Gewinnung eines hochhydratlichen Bindemittels aus Haus- und gewerblichem Müll* durch Niederschmelzen des Mülls, dad. gek., daß das vom Groben getrennte Feinmüll in Mischung mit Brennstoff u. CaO brikettiert dem Schmelzofen aufgegeben u. die sich ergebende stark kalkhaltige Schmelzm. nach Erstarren u. Zerkleinern gemahlen wird. — Zweckmäßig wird das feinkörnige Erzeugnis mit Portlandzementklinker gemischt u. erst diese Mischung auf Zementfeinheit gemahlen. (D. R. P. 418354 Kl. 80b vom 28/6. 1923, ausg. 2/9. 1925.) KÜHLING.

Karl Dammann, Essen, Ruhr, *Herstellung einer stampfasphaltartigen Masse* aus Mineral u. Bitumen nach Patent 362529, 1. dad. gek., daß der Grundmischung von Mineral u. klebkräftigem Bitumen Öl zugemischt wird, zu dem Zweck, die Klebkraft des Bitumens soweit aufzuheben, daß die M. erst durch starke Verdichtung wieder klebkräftig wird. — 2. dad. gek., daß der Grundmischung das Öl in Form eines weichen Bitumens zugesetzt wird. — 3. dad. gek., daß der Grundmischung außer dem Öl oder weichem Bitumen noch Mineral zugefügt wird. — Das Verf. ermöglicht die Verwendung auch solcher Mineralien, die in Mischung mit weichem Bitumen nach dem Hauptpatent sich nicht eignen, wie Quarzsand, Asche, Müllverbrennungsschlacke u. dgl. (D. R. P. 418484 Kl. 80b vom 2/10. 1923, ausg. 7/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 362529; C. 1924. II. 2786; früheres Zus.-Pat. 402000; C. 1924. II. 2786.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. B. Beaumont und **R. A. Mooney**, *Hygroskopizität und Zusammenbacken von Düngemitteln*. An mehreren Tabellen zeigen Vf. die Größe der Aufnahme von W. (Hygroskopizität) von Handelsdüngern u. den Einfluß derselben auf das Zusammenbacken. Je flacher die Lagerschicht, desto höher die Gefahr des Zusammenbackens. (Ind. and Engin. Chem. 17. 635—36. 1925. Amherst [Mass.].) GRIMME.

O. Engels, *Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse und den Wirkungswert des Kalis in verschiedenen Bodenarten*. Vf. untersucht 22 verschiedene Böden der Rheinpfalz auf ihren Gehalt an l. Kali. Er findet, daß die Löslichkeit des Kalis in schwereren Bodenarten nicht durchweg geringer ist, wie in mittleren oder leichten Böden. Löslichkeitsunterss. mit 10% HCl oder 1% Citronensäure liefern keinen Aufschluß über die Bedürftigkeit eines Bodens. Vf. empfiehlt wieder (vgl. Ernährung d. Pflanze 21. 141; C. 1925. II. 1087) die Anwendung von Neubauerverss. (Ernährung d. Pflanze 21. 172—78. 1925. Speyer.) HAASE.

Antonin Némec und **Mihovil Gračanin**, *Einfluß der Reaktion des Bodens auf die Absorption von Phosphor und Kali in Gegenwart verschiedener phosphathaltiger Düngemittel*. Vf. untersuchten mit Hilfe von Vegetationsverss. die Absorption von P u. Kali durch Roggen. Als Phosphordünger dienten Vf. Superphosphat, Con-

stantin-Mineralphosphat, welches in W. unl. ist, entleimtes Knochenmehl, Neutralphosphat (REITMEIR) u. italien. Tetrachosphat. Die Rk. der benutzten Versuchsböden betrug $p_{II} = 5,0; 6,2; 7,1$. Mit zunehmender Alkalität nahm die Absorption erheblich ab. Die Absorption von Kali wurde bei Zunahme der Alkalität bei Zugabe von Neutralphosphat, entleimtem Knochenmehl u. Tetrachosphat verstärkt, während bei dem Boden ohne Düngung, mit Superphosphat u. Constantin-Phosphat die Absorption geschwächt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 194 bis 196. 1925.) HAASE.

M. I. Wolkoff, *Die Wirkung der Eisen- und Aluminiumsalze auf die Wiedergewinnung des Phosphors aus Böden und Quarzsand, welche mit Roh- oder zweibasischem Phosphat aus Tennessee behandelt waren.* (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 391—93. 1925. — C. 1925. II. 1712.) HAASE.

Wm. G. Allan, *Wasserstoff und Sauerstoff als Nebenprodukt in Beziehung zur Stickstoffbindung und den Düngemitteln.* Vf. weist auf die Überlegenheit des Ammoniakstickstoffs über die anderen Stickstoffdünger hin. Wesentlich für den NH_3 -Prozeß ist H_2 von größter Reinheit; elektrolyt. erzeugter H_2 sei dem aus Wasser gas gewonnenen vorzuziehen. Zum Zwecke ökonom. Gewinnung hat Vf. eine Zelle konstruiert, deren Einzelheiten u. Versuchsergebnisse er mitteilt. Im wesentlichen bestehen die Elektroden aus feinem Drahtnetz u. als Diaphragma dient ein hochwertiges Asbesttuch. Die Reinheit des gewonnenen Wasserstoffs beträgt 99,95%, die des Sauerstoffs 99,8%. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 25 Seiten. 1925. Sep. Toronto, Ontario.) HAASE.

M. J. van der Spuy, *Vergleichende Untersuchungen über die Feststellung der Düngerbedürftigkeit der Böden an Phosphorsäure.* Für die Feststellung der Düngerbedürftigkeit der Böden für P_2O_5 kommt Vf. auf Grund seiner Unters. zu folgenden Schlüssen. Der Gehalt an Gesamt- P_2O_5 u. an in 10%ig. HCl l. P_2O_5 gibt allein keinen Anhaltspunkt zur Erkennung der P_2O_5 -Bedürftigkeit eines Bodens. Unter Hinzuziehung der durch die 10%ig. HCl in Lsg. gegangenen Mengen von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO u. der organ. Substanz (Glühverlust) u. derjenigen an P_2O_5 ist eine Möglichkeit der Erkennung der Bedürftigkeit des Bodens an P_2O_5 gegeben. Ein brauchbares Resultat lieferte auch die relative Löslichkeit der Gesamt- P_2O_5 zu der in 10%ig. HCl l. P_2O_5 nicht. Einen Aufschluß über den Bedarf eines Bodens an P_2O_5 gibt der %-Gehalt der in 1%ig. Citronensäure gel. Boden- P_2O_5 oder noch besser die Beziehung der relativen Löslichkeit der Gesamt- P_2O_5 zu der in 1%ig. Citronensäurelsg. l. P_2O_5 . Bei Benutzung $\frac{1}{5}$ -n. HNO_3 wurden dieselben Ergebnisse erhalten, doch mit dem Unterschied, daß die relative Löslichkeit der P_2O_5 noch bessere Resultate ergab, denn letztere steht im umgekehrten Verhältnis zur Pflanzenernte. Als bestes Lösungsm. für P_2O_5 erwies sich zur Erkennung der Düngerbedürftigkeit eines Bodens an diesem Nährstoff 0,5%ig. Citronensäure. Die Ergebnisse der nach NEUBAUER u. SCHNEIDER ausgeführten Verss. zur Erkennung der Düngerbedürftigkeit eines Bodens konnten nicht vollauf bestätigt werden, da die geforderte Mindestaufnahme von 8 mg P_2O_5 nicht mit den erhaltenen Werten übereinstimmte. Außerdem bringt auch die Methode nicht klar zum Ausdruck, wie weit der Boden an P_2O_5 bedürftig ist, während ein Teil der chem. Methoden dieser Forderung gerecht wurde. Auf Grund von Wurzelanalysen verneint Vf. die Frage, ob der Gesamtgehalt der Pflanzenwurzeln an P_2O_5 die Düngerbedürftigkeit anzuzeigen vermag. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A 5. 281—325. 1925. Göttingen.) BRAHM.

P. L. Hibbard, *Was hat mit alkalihaltigen Böden zu geschehen.* Kurze Betrachtung über das Wesen der Alkaliböden, über ihre Entstehung, Art, Wrkg., Prüfung u. Behandlung. Es wird dabei unterschieden zwischen den „weißen“

Alkalien, die aus den nicht alkal. wirkenden Na-Salzen, wie Chlorid, Sulfat, Nitrat, bestehen u. den „schwarzen“ Alkalien, den alkal. reagierenden Na-Salzen, wie Na-Dicarbonat u. Na-Carbonat. Gelegentlich können als Alkalien auch CaO u. MgO eintreten. (Sugar 27. 392—93. 1925.) RÜHLE.

A. Kölliker, *Die Ergebnisse der Prüfungen von Pflanzenschutzmitteln aus den Jahren 1921—1924.* (Chem.-Ztg. 49. 654—55. 674—75. 700—1. 774—75. 790—92. 815—17. 1925. Wiesbaden.) HAASE.

Ernst Paasch, *Fütterungsversuch an Ziegen mit Ammoniumacetat, Harnstoff und Hornmehl als Eiweißersatz.* Die Verss. ergaben im Gegensatz zu früheren Arbeiten, die Verwendungsmöglichkeit für Harnstoff, Ammoniumacetat u. Hornmehl. Die genannten Stoffe dienten Ziegen als Eiweißersatz u. wurden ihnen neben einer Grundfütterung, teils in fester Form, teils im Wasser gelöst gegeben. Es zeigte sich, daß die Ziegen, nachdem sie sich gewöhnt hatten, das Eiweiß-N bei Harnstoff zu 96,6%, bei Ammoniumacetat zu 98,6% u. bei Hornmehl-N zu 113,1% verwerteten. Bis zu 50% konnte der Ersatz durchgeführt werden u. beeinflusste das Körpergewicht, wie die Zus. der Milch im günstigen Sinne. Ammoniumacetat übt eine Reizwrgk. auf die Milchdrüse aus, was sich an erhöhter Milchproduktion zu erkennen gibt. Hornmehl erhöht auch die Milchmenge, aber verschlechtert die Qualität. Harnstoff bewirkt Erniedrigung des Fettgehaltes der Milch. (Biochem. Ztschr. 160. 333—85. 1925. Breslau, Univ.) HAASE.

Fritz Martin, *Neuzeitliche Bodenuntersuchungen zur Ermittlung des Düngedürfnisses eines Bodens.* Zusammenfassende Erörterung der hierfür gebräuchlichen Verf. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1112—15. 1925. Quedlinburg.) RÜHLE.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer** und **Charles Goudet**, Genf, *Düngemittel.* (A. P. 1546562 vom 9/12. 1921, ausg. 21/7. 1925. — C. 1923. II. 392.) KÜHLING.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Walter Broadbridge** und **Edwin Edser**, London, *Düngemittel.* (A. P. 154732 vom 18/7. 1921, ausg. 28/7. 1925. — C. 1922. II. 518 [E. P. 171155].) KÜHLING.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, übert. von: **Johannes Görbing**, Hamburg, *Düngemittel.* (A. P. 1550537 vom 12/4. 1922, ausg. 18/8. 1925. — C. 1922. IV. 490.) KÜHLING.

Lucien Albert Eugène Gardinier, Frankreich, *Humushaltiges Düngemittel.* Etwa 30% W. enthaltendes Torfpulver wird in einem mit Rührwerk u. Heizröhren ausgestatteten Gefäß mit 2% K_2CO_3 innig gemischt, es wird während des Mischens die Temp. auf 60° gesteigert u. etwa 30 Min. bei dieser Temp. erhalten. Dann läßt man auf 20—25° abkühlen u. mischt mit fein gepulvertem $Ca(H_2PO_4)_2$ oder, bei kalkreichem Torf, mit einer Lsg. von freier H_3PO_4 . (F. P. 591851 vom 14/11. 1924, ausg. 20/7. 1925.) KÜHLING.

Lucien Albert Eugène Gardinier, Frankreich, *Humushaltiger Mischdünger.* Etwa 30% W. enthaltendes Torfpulver wird in mittels Dampfes heizbaren Gefäßen bei 30° nacheinander mit Thomasmehl, KCl u. K_2CO_3 , Holzasche o. dgl. verrührt. Nach vollendeter Mischung wird unter fortgesetztem Rühren die Temp. der M. auf 60—65° gesteigert. Zum Schluß wird bei gewöhnlicher Temp. ein Ammoniumsalz, $NaNO_3$ u. Superphosphat oder freie H_3PO_4 zugesetzt. (F. P. 591852 vom 14/11. 1924, ausg. 20/7. 1925.) KÜHLING.

Asahi Glass Company, Ltd., übert. von: **Motohiro Namba**, Tokyo, Japan, *Düngemittel*, bestehend aus kolloidem Magnesiumantimonat. Das Salz wird aus Magnesiumsalze enthaltenden Ablaugen, z. B. denen der Kaliindustrie durch Füllen mit l. Antimonat, Auswaschen u. Dialysieren des Nd. erhalten. (A. P. 1550385 vom 24/7. 1923, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

Soc. Evence Coppée & Cie., Belgien, *Düngemittel*. Schlempe wird mit passenden Mengen H₂SO₄, Kaliumphosphat, Superphosphat oder anderen geeigneten Stoffen gleichmäßig gemischt u. die Mischung auf einem endlosen Band bei Temp. von 200—250° getrocknet. (F. P. 589 921 vom 3/12. 1924, ausg. 8/6. 1925.) KÜLLING.

Robert Woods Prittie, Toronto, Ontario, Canada, *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus P, Glycerin, CS₂, Brechweinstein, Karamel u. einem Träger. — Das Prod. dient zur Vernichtung von Ratten u. Mäusen. (Can. P. 244 747 vom 30/4. 1924, ausg. 25/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Frankfurt a. M., *Insektenvertilgungsmittel*. Zu dem Ref. nach A. P. 1502 190; C. 1925. I. 280 (HEERDT) ist folgendes nachzutragen: An Stelle von HCN kann man auch giftige HCN-Derivv. mit hoher Dampftension, wie *Cyankohlensäurealkylester*, deren Kp. nicht höher liegt als derjenige des *Cyankohlensäurediäthylesters*, verwenden. Stoffe mit stark absorbierender Wrkg., wie akt. Kohle, eignen sich nicht zur Herst. des Mittels, da sie die HCN oder ihre Derivv. zu hartnäckig zurückhalten. (E. P. 237 344 vom 24/4. 1924, ausg. 21/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Loomis, Stump & Banks, New York, übert. von: **Henry W. Banks**, Noroton, Connecticut, V. St. A., *Fungicides Mittel*, bestehend aus einer Dispersion von S in W. absorbierendem, gallertartigem Ton, wie *Bentonit*. — Man mischt z. B. Bentonit u. S in feingepulverter Form innig miteinander u. erhitzt das Gemenge auf 125 bis 140°, bis die M. eine gleichmäßige Färbung angenommen hat. Hierauf wird abgekühlt u. die M. fein vermahlen. Zum Gebrauch wird das Mittel mit W. gemischt, wobei eine kolloidale S-Lsg. gebildet wird, die als Spritzbrühe für Pflanzen Verwendung finden kann, oder man mischt das gemahlene Prod. trocken mit gewöhnlicher S-Blüte u. verwendet es als Bestäubungsmittel. (A. P. 1550 650 vom 3/3. 1925, ausg. 18/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. G. Mc Lachlan, *Erklärung des Flotationsschaumes durch Röntgenstrahlen*. Das Raungitter der flotierbaren Stoffe unterscheidet sich von den nichtflotierbaren Stoffen dadurch, daß in der Oberfläche Metall- oder S-Atome sitzen, während in der Oberfläche der nichtflotierbaren Stoffe sich O-Atome befinden. Infolge der viel geringeren Affinität der O-haltigen Oberflächen zu dem O₂ oder CO₂ des Flotationsschaumes erklärt sich das Zurückbleiben der Oxyde, während die Sulfide u. Metalle mitgerissen werden. (Engin. Mining Journal-Press 120. 408—9. 1925. North Vancouver.) BECKER.

Pierre Chevenard und Albert Portevin, *Dilatometrische Analyse der Legierungen. Allgemeine Bemerkungen und erste Anwendungen auf Gußeisen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1492; C. 1925. II. 1891.) Die Eigentümlichkeiten der einzelnen Gußeisenbestandteile werden aus den dilatometr. Kurven abgeleitet u. schließlich die handelsüblichen Sorten untersucht. Vf. zeigten, daß alle bekannten Erscheinungen des Gußeisens sich in den Dilatationskurven irgendwie ausprägen. (Rev. de Métallurgie 22. 357—73. 1925.) WILKE.

E. Maurer, *Zur Kenntnis der Vanadinstähle*. Vf. weist experimentell nach, daß die von ARNOLD u. READ (Iron Steel Inst. 1912. 226) gemachten Angaben über die Eigenschaften der Vanadinstähle hinsichtlich der Härte, eines zwischen 1200 bis 1400° liegenden Umwandlungspunktes u. des Inlösengehens des Kohlenstoffs nicht zutreffen. Ein dem Stahl einverleibter Vanadinzusatz schiebt sich wahrscheinlich zwischen Kohle u. die Grundmasse. Hierüber konnte indes selbst ein qualitativer Nachweis nicht erbracht werden. Die Löslichkeit des Vanadincarbids steigt gleich dem sekundären Zementit mit der Temp. u. hängt von dem in der

Grundmasse bereits vorhandenen V ab. Bei hoher Temp. findet im Vanadincarbid, dem die auf Grund hauptsächlich physikal. Verss. ermittelte Formel V_4C_3 zukommt, eine Umlagerung statt. (Kruppsche Monatshefte 6. 165—69. 1925.) W. HAAS.

P. G. J. Gueterbock und **G. N. Nicklin**, *Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Eigenschaften des Zinns*. Vf. teilt die Analysen von Handelszinn mit u. berichtet über die Einw. der Verunreinigungen auf seine Eigenschaften. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 370—74. 1925.) JUNG.

W. Richter, *Kritische Betrachtungen über die Herstellung von Mischzinn*. Vf. bespricht die Vor- u. Nachteile des Mischzinn- u. des Seigerprozesses, die die Brauchbarkeit des Seigerverf. darzutun. (Chem.-Ztg. 49. 774. 1925. Goslar.) JUNG.

Friedr. W. Steinmetz, *Aufarbeitung von Edelmetallegierungen, Feilung, Planchen usw. im Laboratorium oder Kleinbetriebe*. Vf. teilt ein Verf. mit zur Gewinnung von Ag, Au u. Pt aus Legierungen u. Abfällen. (Chem.-Ztg. 49. 807. 1925. Duisburg.) JUNG.

Oliver Smalley, *Die Herstellung hochwertiger Aluminium- und Bronzepulver* (vgl. auch Metal Ind. [London] 24. 297; C. 1925. I. 435.) Die verschiedenen natürlichen Farben, die mit den verschiedenen Cu-Zn-Legierungen — den hauptsächlichsten Bestandteil dieser Gold- u. Bronzepulver — erhalten werden, werden besprochen u. Analysen typ. Pulver, die in den verschiedenen Ländern hergestellt werden, angegeben. Dann wird die Auswahl u. Zubereitung der Rohmaterialien sowie die Herst. des Bronzepulvers eingehend behandelt. (Metal Ind. [London] 27. 1—2. 93. 185—86. 1925.) WILKE.

E. Richarz, *Beiträge zum Schmelzen von Aluminium*. Beschreibung des Gießens von Al u. der beim Schmelzen zu beachtenden Gesichtspunkte. (Chem.-Ztg. 49. 813—14. 1925.) JUNG.

E. Belani, *Das Metallisieren und Chromalisieren im Bohr- und Raffineriebetriebe*. Als sicherstes Schutzmittel für eiserne Bauteile u. Apparate empfiehlt Vf. die Behandlung nach SCHOOPS Metallspritzverf. Und zwar schützt Spritzverzinkung gegen Rost, Al-Überzug gegen hohe Temp., Verbrennung, Feuerungsgase etc.; Verbleiung gegen chem. Einww.; Sn-, Al-, Cu- u. Bronzeüberzüge werden für App. der Paraffin- u. Kerzenfabrikation empfohlen, während Al-Schweißungen das Auspritzen von Fehlguß u. das Schweißen von Al-Guß erleichtern sollen. (Petroleum 21. 1383—89. 1925. Villach.) BÖRNSTEIN.

H. D. Hineline und **W. B. Cooley**, *Das elektrolytische Niederschlagen von Kupfernickellegierungen*. Vff. wollten die bekannte Widerstandsfähigkeit der Cu-Ni-Legierungen gegen korrodierende Einflüsse ausnutzen, um andere Metalle mit einer Schutzhaut dieser Legierung zu versehen. Es gelang durch Elektrolyse hochkonz. (50—150 g i/l) Lsgg. der gemischten Doppelcyanide bei 18° u. einer Stromdichte von 25 Amp. pro qdm. Durch Zusatz von 5—40 g KCl pro Liter Fl. wurde eine genügende Auflösung der Anode erreicht. Ein ungewöhnlicher Kathodenschlamm von grauer oder rostiger Beschaffenheit wurde beobachtet. Vff. führten diese Erscheinung auf die Wrkg. des H_2 zurück. Der erhaltene Nd. der gemischten Metalle war außerordentlich duktil. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 6 Seiten. 1925. Sep. New York, Columbia Univ.) HAASE.

W. E. Hughes, *Untersuchungen über galvanische Metallabscheidung*. VI. Abscheidung im drehenden Behälter. I. (V. vgl. Metal Ind. [London] 26. 457; C. 1925. II. 756.) Die elektrolyt. Abscheidung findet auf nichtverbundene Gegenstände in einem drehenden, mehr oder weniger geschlossenen Behälter statt. Die Vor- u. Nachteile dieses Verf. u. einige Hauptrepräsentanten werden besprochen. (Metal Ind. [London] 27. 71—73. 85—96. 121—22. 128. 1925.) WILKE.

P. A. Nichol und **O. P. Watts**, *Nitrateinfluß auf die Stromausbeute in Galvanisierungsflüssigkeiten*. Vff. stellen fest, daß Nitrate auf der Galvanisierungsflüssig-

keit schädlich wirken, durch Verminderung der Menge des abgeschiedenen Metalles. Aus nitrathaltigen NiSO_4 -Bädern konnte kein Nd. erhalten werden. Schlecht waren die Ausbeuten mit Nitraten des Zn, Cd, Co, Ni u. Fe. Nitrat in Silbercyanidbädern erniedrigte auch erheblich die abgeschiedene Menge. Eine Ausnahme machten Cu- u. Pb-Nitrat, welche Ausbeuten von 99 bzw. 97% ergaben. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 3 Seiten. 1925. Sep. Wisconsin, Univ.) HAASE.

A. E. Wood, Clyde Sheely und A. W. Trusty, *Zersetzende Wirkung von Naphthalösungen von Schwefel und Schwefelverbindungen*. In die Lsgg. von Schwefel oder anorgan. u. organ. Sulfiden in Naphtha wurden Cu-Streifen bei 50 u. 100° kurze Zeit bzw. 5 Tage, sowie bei gewöhnlicher Temp. 30 Tage eingetaucht. Außerdem wurde in Ggw. von W. u. ohne W. gearbeitet. Es ergab sich, daß unter den geprüften Bedingungen Mercaptane, H_2S , freier Schwefel, Alkylsulfate, Sulfonsäuren u. Alkyldisulfide ausgesprochen korrodierend wirkten, während Sulfoxyde, Sulfone, CS_2 u. Thiophene ohne Wrkg. waren. (Ind. and Engin. Chem. 17. 798—802. 1925. Clinton [Miss.]) GRIMME.

George M. Enos, *Grundlegende Faktoren des Rostens*. Rosten ist ein Oxydationsprozeß. Derselbe wird mehr oder minder beeinflusst durch den Gehalt des Fe an C, die chem. Zus., Gehalt an Elektrolyten in der Lsg., die Temp. u. Länge der Einw. (Ind. and Engin. Chem. 17. 793—97. 1925. Cincinnati [Ohio.]) GRIMME.

W. R. Fetzer, *Vorrichtung zur Bestimmung des Rostens*. Der App. besteht aus einem heizbaren Tische, welcher eine Reihe rechtwinklig gebogener Reagenzgläser trägt. (Ind. and Engin. Chem. 17. 788. 1925. Chicago [Ill.]) GRIMME.

H. Beeny, *Eine elektrochemische Methode zur Bestimmung der Korrosion von Eisen und Stahl*. Die Korrosion von Eisen u. Stahl, durch die Ggw. von Mn beeinflusst, bestimmte Vf., indem er in einer 0,2%ig. NaCl -Lsg. der zu untersuchenden Platte als Kathode eine 40mal so große Au-Platte gegenüberstellte. Den Fortschritt der Korrosion beobachtete er u. Mk., u. die durch die Korrosion freiwerdende Elektrizitätsmenge wurde gemessen, sowie daraus die Größe der Korrosion berechnet. Kontrolliert wurde diese elektr. Methode durch die chem. Analyse. Die Korrosion ist nach Ansicht des Vfs. ein rein elektrochem. Vorgang. Rein chem. Prozesse spielen nur eine untergeordnete Rolle. Wie schon durch Verbesserung der Kathode der Depolarisation entgegengearbeitet wurde, so geschah dies noch in erhöhtem Maße durch die rotierende Au-Elektrode. Von Mn-Verbb. wirkt nur MnS stimulierend auf die Korrosion. — Auch die atmosphär. Korrosion sei ein rein elektrochem. Vorgang. Mikrophotographien werden gezeigt u. diskutiert. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 15 Seiten. 1925. Sep. New York, Columbia Univ.) HAASE.

Friedrich Johannsen, Deutschland, *Agglomerieren von pulverförmigen Stoffen*. Die pulverförmigen, z. B. mineralischen Stoffe, werden in einem Luftstrom schwebend unter Zusatz von einem festen, fl. oder gasförmigen Brennstoff hoch erhitzt, derart, daß die einzelnen feinen Teilchen ganz oder teilweise schmelzen u. sich beim Niederfallen zu einer kompakten M. vereinigen. (F. P. 591383 vom 5/1. 1925, ausg. 3/7. 1925. D. Prior. 23/1. 1924.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Eltoft Wray Wilkinson**, San Francisco, Calif., *Konzentrieren von Erzen*. (Can. PP. 246235, 246236, 246237, 246238 u. 246239 vom 4/3. 1922, ausg. 20/1. 1925. — C. 1922. II. 526. [F. P. 520529.]) OELKER.

Julius Bing, Eisenach, *Vorbereitung oolithischer Eisenerze für die magnetische Aufbereitung*. — Über die erhitzten Erze, insbesondere Doggererze, wird Wasserdampf geleitet, um das Erz mürbe u. die eisenhaltigen Bestandteile für die Ab-

scheidung auf Magnetscheidern geeignet zu machen. (D. R. P. 417884 Kl. 1b vom 23/11. 1923, ausg. 20/8. 1925.)
OELKER.

Emil Heuse, Kohlscheid b. Aachen, *Desoxydieren von gegenüber Kohlenstoff indifferenten Metallen* u. deren Oxydationsschutz durch Vermischen u. bezw. oder Bedecken mit C in feiner Verteilung, gek. durch die Anwendung von Ruß oder sonstigem chem. reinem, von adsorbierten Gasen wesentlich freiem C als dem Metall beizumischendes oder auf die Oberfläche seiner Schmelze aufzubringendes Material. — Das Verf. ist besonders für Metalle mit niedrigem Verdampfungspunkt u. dann geeignet, wenn Metalle u. Legierungen von großer Reinheit hergestellt werden sollen, bei denen die Aufnahme überschüssiger Reduktionsmittel, wie Al, Mg, Zn, P u. dgl. vermieden werden muß. (D. R. P. 413691 Kl. 40a vom 27/4. 1924, ausg. 27/8. 1925.)
KÜHLING.

Walter Birkett Hamilton, Birkdale, und **Thomas Allen Evans**, Manchester, *Thermische Reduktion von Metallverbindungen*. (D. R. P. 418088 Kl. 40a vom 17/1. 1924, ausg. 31/8. 1925. E. Prior. 26/2. 1923. — C. 1924. II. 1021.)
KÜHLING.

Anton Schreger, Hadersdorf-Weidlingau b. Wien, *Nutzbarmachung von Gichtstaub, Kiesabbränden oder anderen eisenhaltigen Stoffen*. (D. R. P. 418101 Kl. 18a vom 21/3. 1923, ausg. 27/8. 1925. — C. 1925. I. 2258.)
KÜHLING.

Hermann Hilbert, Neuß a. Rh., *Erhöhung der Erzeugung und des Phosphorsäuregehaltes der Thomasschlacke*, dad. gek., daß Kalkphosphat neben dem üblichen Zuschlag von Kalk oder Dolomit in den Konverter aufgegeben, u. daß das Verblasen des Roheisens in üblicher Weise vorgenommen wird. — Die erhaltene Schlacke enthält die Phosphorsäure in derselben leichtlöslichen Form wie die bisher gewonnene Thomasschlacke, auf die Beschaffenheit des Stahls übt der Zusatz des Kalkphosphats keinen schädlichen Einfluß aus. (D. R. P. 418102 Kl. 18b vom 20/2. 1925, ausg. 25/8. 1925.)
KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Herstellung von Metallen*. Das Verf. dient zur Reindarst. von W, Mo oder V aus Erzen, Konzentraten oder unreinen Verbb. Die zerkleinerten Rohstoffe werden mit dem „Azotit“ (Nitrid? D. Ref.) des Na oder K u. etwas W. zu einem gleichförmigen Brei gemischt, die Mischung getrocknet, geschmolzen u. mit W. ausgezogen. Es wird eine Lsg. des betreffenden Wolframats usw. erhalten, welche in bekannter Weise auf Metall verarbeitet wird. (F. P. 591586 vom 9/12. 1924, ausg. 7/7. 1925. A. Prior. 14/12. 1923.)
KÜHLING.

General Electric Company, New York, übert. von: **Karl Schröter**, Lichtenberg, und **Wilhelm Jenssen**, Schöneberg, *Härten von Werkzeugen*. Aus Ti, Zr, Th, Si, V, Ta, Cr, Mo, W oder U bestehende Werkzeuge werden in einer C oder B enthaltenden Atm., z. B. innerhalb eines gasförmigen KW-stoffes, von Borhydrid, CO o. dgl. oder mit Kohle oder B bedeckt, erhitzt u. diese Behandlung gegebenenfalls wiederholt. Die Erzeugnisse sind sehr hart u. nicht spröde. (A. P. 1551333 vom 27/12. 1922, ausg. 25/8. 1925.)
KÜHLING.

Société des Acières et Forges de Firminy, Frankreich, *Entkohlen von Metallen, besonders Eisen und Stählen*. Die Entkohlung erfolgt mittels Gemische von H₂ u. Wasserdampf von gleichbleibendem Mengenverhältnis, zweckmäßig in dem der Sättigungsfähigkeit des H₂ mit Wasserdampf bei 40° entsprechenden Verhältnis, nach Verdrängung der Luft aus den zur Entkohlung benutzten Behältern. Die Sättigung des H₂ mit Wasserdampf geschieht dadurch, daß der H₂ zunächst durch warmes W. u. dann fein verteilt, z. B. verregnetem oder herabrieselndem W. entgegengeführt wird. Um Verdichtung des Dampfes zu verhüten, wird die Mischung vor dem Eintritt in das Entkohlungsgefäß auf 100° u. darüber erhitzt. Während der Entkohlung nimmt die Mischung CO, CO₂ u. CH₄ auf, von denen es

in bekannter Weise befreit werden kann, man kann sich aber auch damit begnügen, eine den aufgenommenen Gasen entsprechende Menge der Mischung in die Luft entweichen zu lassen. Der Gehalt an C wird bis unter 0,01% herabgedrückt. (F. P. 591981 vom 13/3. 1924, ausg. 22/7. 1925.) KÜHLING.

Heinrich Lanz (Erfinder: **Karl Sipp**), Mannheim, *Herstellung von Grauguß*. (D. R. P. 417689 Kl. 18b vom 23/1. 1923, ausg. 20/8. 1925. — C. 1925. II. 1311.) KÜHLING.

Heinrich Lanz, Mannheim, übert. von: **Philipp August Diefenthaler**, Heidelberg, und **Karl Sipp**, Mannheim, *Herstellung von Gußeisen*. (A. P. 1544562 vom 15/1. 1924, ausg. 7/7. 1925. — C. 1925. II. 1310.) KÜHLING.

Jean Georges Platon, Frankreich, *Reinigen von Gußeisen*. Die Reinigung erfolgt durch Einpressen von Luft in das geschmolzene Gußeisen u. bewirkt beträchtliche Verminderung des vorhandenen Schwefels u. Si. Wärmezufuhr ist überflüssig, weil die Verbrennungswärme des Schwefels u. Si ausreicht, um die erforderliche Temp. aufrechtzuerhalten. Die Luftzufuhr erfolgt entweder unmittelbar durch eine Anzahl von Öffnungen der Wand des zylindr. drehbaren Behälters oder durch feuerfeste Röhren, welche die Behälterwand durchsetzen u. unterhalb der Oberfläche des Bades münden. Die Entnahme des gereinigten Metalles geschieht durch eine Öffnung der Behälterwand, welche sich während der Preßluftbehandlung oberhalb, während des Ablassens unterhalb der Badoberfläche befindet, sodas die entstandene Schlacke im Gefäß zurückgehalten werden kann. (F. P. 591053 vom 27/12. 1924, ausg. 27/6. 1925.) KÜHLING.

Wilhelm Tafel, Breslau, *Herstellung eines ähnlich dem Schweißisen weitgehend desoxydierten Eisens oder Stahls* aus fl. Material, 1. dad. gek., daß dem geschmolzenen Flußeisen oder -stahl Schweißschlacke oder eine fertige Schlacke von ähnlicher Zus. in fester oder fl. Form im Ofen, in der Pfanne oder der Kokille beigemischt wird. — 2. dad. gek., daß die Schweißschlacke oder eine fertige Schlacke von ähnlicher Zus. in fester Form vor dem Guß auf den Boden der Kokille geschüttet wird. — Die Erzeugnisse eignen sich besonders für die Verarbeitung in der Wärme u. sind in hohen Temp. beständig. Durch die Maßnahme gemäß Anspruch 2 wird das Verschweißen mit den zum Verschluß des unteren Endes der Kokillen dienenden gußeisernen Platten vermieden. (D. R. P. 399906 Kl. 18b vom 19/6. 1923 u. 409347 [Zus.-Pat.] Kl. 18b vom 3/6. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KÜHLING.

Jacques Émile Languépin, Frankreich, *Härten von Stahlflächen oder -schneiden*. Die zu härtenden Stahlgegenstände werden mit dem einen Pol eines Stromkreises, mit dem anderen werden Kohle- oder Graphitstücke verbunden, diese einer größeren Anzahl von Punkten des zu härtenden Gegenstandes so weit genähert, daß Funken überspringen u. der auf diese Weise hoch erhitze Gegenstand sehr rasch abgekühlt. (F. P. 590839 vom 18/2. 1924, ausg. 23/6. 1925.) KÜHLING.

Wilhelm Kroll, Luxemburg, *Entschwefelungsmittel für Eisen- und Stahlbäder* aus einem Gemisch von Alkalien u. einem Reduktionsmittel, dad. gek., daß Reduktionsmittel (insbesondere CaC₂, Al, Mg, Ca, Si) von so starker reduzierender Wrkg. auf die Alkalien verwendet werden, daß ein Angriff der Alkalien auf die Bestandteile des Eisenbades mit Ausnahme des Schwefels nicht stattfindet. — Ein 0,12% Schwefel enthaltendes Fe wird auf einen Schwefelgehalt von 0,06% u. weniger gebracht. (D. R. P. 418074 Kl. 18b vom 12/3. 1922, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

Daniel D. Jackson, **Joseph D. Sears** und **John T. Pratt**, New York, übert. von: **Daniel D. Jackson**, Brooklyn, **Joseph D. Sears**, Bloomfield und **Frederick Conlin**, Westfield, *Entschwefeln von Eisen und Stahl*. (A. P. 1549312 vom 22/2. 1922, ausg. 11/8. 1925. — C. 1924. I. 593 [F. P. 561940].) KÜHLING.

John T. Pratt, New York, **Daniel D. Jackson**, Brooklyn, und **Joseph D. Sears**, Bloomfield, übert. von: **Frederick Conlin**, Westfield, V. St. A., *Mittel zum*

Entschwefeln von Eisen und Stahl. 1 Teil Wasserglas von 40° Bé wird in 4 Teilen W. gel., 10 Teile Na_2CO_3 zugefügt, die M. innig gemischt, zu Ziegeln geformt u. diese an der Luft getrocknet. Zum Gebrauch werden die Ziegel in das zu entschwefelnde geschmolzene Metall geworfen. (A. P. 1549314 vom 21/3. 1925, ausg. 11/8. 1925.)
KÜHLING.

Fried. Krupp A.-G. (Erfinder: **Hermann Schottky**), Essen-Ruhr, *Verfeinern des Kornes von Stählen*, die vermöge ihrer besonderen Zus. u. zu großen Querschnitts nicht härtbar sind, durch wiederholte Wärmebehandlung, dad. gek., daß der Stahl zunächst auf eine über dem oberen Umwandlungspunkt (Ac_3) liegende Temp. erwärmt u. von dieser in einem Flüssigkeitsbade schnell abgekühlt wird, u. daß dann der Stahl einer nur wenig über den oberen Umwandlungspunkt reichenden zweiten Erwärmung u. einer sich daran anschließenden mäßig schnellen Abkühlung unterworfen wird. — Die Erzeugnisse sind durch hervorragende Festigkeit u. Zähigkeit (etwa 6,1 mkg/qcm) ausgezeichnet. (D. R. P. 418124 Kl. 18c vom 6/11. 1923, ausg. 25/8. 1925.)
KÜHLING.

Nitrogen Corporation, Providence, V. St. A., *Herstellung von Stahl durch Windfrischen.* (D. R. P. 418138 Kl. 18b vom 4/3. 1923, ausg. 26/8. 1925. — C. 1924. I. 706.)
KÜHLING.

Electro Metallurgical Company, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Zirkonstahl.* (A. P. 1546881 vom 10/1. 1922, ausg. 21/7. 1925. — C. 1924. II. 239.)
KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald), *Vorrichtung zur Erzeugung von Elektrolyteisen*, 1. gek. durch Anoden mit einem derartigen Gehalt an C, daß bei der Auflsg. des Anodeneisens ein zusammenhängender Körper zurückbleibt. — 2. gek. durch gußeiserne Anoden mit einem Gehalt an freiem C von über 3%. — 3. dad. gek., daß die Anode eine mehrfach größere Oberfläche hat als die Kathode. — Die Badspannung soll weniger als 1 V. betragen, die Temp. am Boden des Gefäßes am tiefsten sein. (D. R. P. 418139 Kl. 18b vom 23/6. 1923, ausg. 26/8. 1925.)
KÜHLING.

F. A. Eustis, Boston, V. St. A., und **F. G. Liljenroth**, Stockholm (Erfinder: **C. R. Hayward**, **H. M. Schleicher**, **D. Belcher** und **F. A. Eustis**), *Elektrolyteisen.* (Schwed. P. 57926 vom 19/8. 1921, ausg. 2/12. 1924. A. Prior. 1/12. 1920. — C. 1923. IV. 205.)
KÜHLING.

Trollhättans Elektrothermiska Aktiebolag, Stockholm, übert. von: **Fridtjof J. Andersen**, Trollhättan, *Reinigen von Zink.* (A. P. 1548972 vom 21/6. 1923, ausg. 11/8. 1925. — C. 1924. II. 239.)
KÜHLING.

American Metal Company, Ltd., New York, übert. von: **Henry M. Schleicher**, Roosevelt, und **Harvey M. Burkey**, Plainfield, V. St. A., *Reinigen von Blei.* As, Sb oder Sn oder mehrere dieser Metalle enthaltendes Pb wird geschmolzen, die Schmelze mit gleichfalls geschmolzenem Ätzalkali bedeckt u. dann zweckmäßig h. Luft durch das Bleibad gepreßt. Dabei oxydieren sich As, Sb u. Sn, die entstandenen Oxyde steigen an die Oberfläche u. verbinden sich mit dem Ätzalkali. Letzteres wird abgezogen u. in h. W. eingetragen, wobei die entstandene Antimonverb. ungel. bleibt, während As u. Sn gel. werden. Die Trennung der letzteren erfolgt in üblicher Weise. Der Vorgang, bei dem das Pb infolge der Ggw. des Alkalis vor gleichzeitiger Oxydation geschützt ist, verläuft wesentlich rascher, wenn dem Bleibad noch metall. Na, zweckmäßig als Blei- oder Antimonlegierung zugesetzt wird. Die völlige Oxydation des As, Sb u. Sn wird an der dann einsetzenden B. von PbO erkannt. (A. PP. 1548852 vom 3/11. 1921. u. 1548853 vom 13/3. 1922, ausg. 11/8. 1925.)
KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., *Aufarbeiten Bleiglanz führender Erze*. Die Erze oder Konzentrate werden mit h. oder k. Lsgg. von Metallechloriden, vorzugsweise Lsgg. von NaCl, CaCl₂ oder MgCl₂ behandelt, welche geringe Mengen freier Säure, besonders HCl enthalten. Diese lösen Pb in Form von PbCl₂, die Aufnahme von Zn kann vermieden werden. Die vom auskrystallisierten PbCl₂ getrennten, noch Pb enthaltenden Lsgg. werden nacheinander mit Ca(OH)₂ u. H₂S oder mit fertigen Lsgg. von Ca(SH)₂ behandelt, wobei PbS fällt. Der erforderliche H₂S entwickelt sich aus dem Bleiglanz bei der Behandlung mit der Metallechloridlsg. (A. P. 1549 062 vom 26/12. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, V. St. A., *Aufarbeiten von Blei und Zink führenden Erzen*. Die gemahlene Erze werden mit h. konz. HCl ausgezogen u. die gegebenenfalls vom Ungelösten getrennte Lsg. sofort oder nach Krystallisierenlassen von PbCl₂ zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit W. behandelt, welches das gesamte ZnCl₂ u. einen Teil des PbCl₂ aufnimmt, das mittels ZnS gefällt wird. Der ungel. Teil wird mit einer h. konz. Lsg. von NaCl, CaCl₂ o. dgl., welche zweckmäßig eine geringe Menge HCl enthält, aufgenommen, wobei gegebenenfalls vorher nicht abgetrennte Gangart, Pyrit u. dgl. ungel. bleiben. Aus der h. Lsg. wird Ag mittels Pb, oder wenn sie Cu enthält, mittels Cu u. letzteres mittels Pb gefällt, das Filtrat zwecks Ausscheidung der Hauptmenge des PbCl₂ abgekühlt u. die Mutterlauge mit Ca(SH)₂ gefällt. (A. P. 1549 063 vom 26/12. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Albert James Mc Bride und Philip Albert Mc Bride, Adelaide, übert. von: **John Bertram du Faur**, Turramurra, Australien, *Gewinnen von Kupfer aus seinen oxydischen oder gerösteten Erzen*. Die wenn erforderlich zerkleinerten Erze werden mittels einer Lsg. von FeSO₄ ausgelaugt. Der benutzte Behälter enthält etwas oberhalb seines Bodens eine gelochte Fläche, welche mit Filterstoff bedeckt ist, auf dem das Erz lagert. Unterhalb dieser Fläche mündet ein siphonartig gebogenes Rohr, welches die Behälterwand durchsetzt; das andere Ende dieses Rohres befindet sich oberhalb des Behälters; in seinen längeren Schenkel mündet ein enges Rohr, durch das ein Gemisch von SO₂ u. Luft unter Druck eingeleitet wird. Das Einleiten dieses Gemisches bewirkt einen lebhaften Umlauf der als Lösefl. dienenden Lsg. von FeSO₄ u. ihre Anreicherung mit SO₂ bzw. durch deren Oxydation entstandener H₂SO₄. Ein zweites U-förmiges weites Rohr befindet sich ganz oder größtenteils innerhalb der Lösefl. In dieses Rohr wird durch ein engeres Rohr ein starker Luftstrom geblasen, der eine lebhafte Bewegung der Lösefl. auch innerhalb des Behälters bewirkt. Das gel. Cu wird mittels Fe gefällt. (A. P. 1550 521 vom 28/9. 1923, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

John Burns Read und Melville F. Coolbaugh, Denver, Colorado, *Cadmium aus Flugstaub u. dgl.* Die As u. Cd enthaltenden Stoffe werden im Gemisch mit FeS geröstet, wobei das As abdest. u. das Cd in CdSO₄ übergeht. (A. P. 1552 506 vom 2/1. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Melville F. Coolbaugh und John Burns Read, Denver, Colorado, *Cadmium aus Flugstaub u. dgl.* Die As u. Cd enthaltenden Stoffe werden mit H₂SO₄ u. Ferri-Verbb. geröstet u. das gebildete CdSO₄ wird vom Fe₂(AsO₄)₂ mit W. getrennt. (A. P. 1552 595 vom 2/4. 1923, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Bosch-Metallwerk A.-G., Feuerbach, übert. von: **Karl Martell Wild**, Stuttgart, und **Friedrich Ehrmann**, Feuerbach, *Gewinnen von Aluminium aus Abfällen*. Aluminiumabfälle, vorzugsweise Aluminiumblech u. andere Stücke von größerer Oberflächenentw. werden in ein Bad eingetragen, welches durch Schmelzen von größeren Aluminiumstücken bereitet worden ist, ZnCl₂ oder NH₄Cl u. später NaCl zugegeben u. unter der schützenden Decke von NaCl verrührt. (A. P. 1550 192 vom 14/2. 1924, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

General Electric Company, übert. von: **Albert W. Merrick**, New York, *Hitzebeständige Legierungen*. (A. P. 1546852 vom 7/4. 1922, ausg. 21/7. 1925. — C. 1923. IV. 857 [E. P. 198213].) KÜHLING.

General Electric Company, New York, übert. von: **Karl Schröter**, Lichtenberg b. Berlin, *Harte Metallegierungen*. Wolframpulver wird in bekannter Weise carburiert, ein 3—10% C enthaltendes Erzeugnis mit bis zu 10% fein verteilten Fe, Co, Ni oder eines Gemenges dieser Metalle innig gemischt, die Mischung stark gepreßt u. in einer Atm. eines Schutzgases, wie H₂, N₂, Leuchtgas, CO, oder in Kohle, Graphit o. dgl. eingebettet, gesintert. Das Sintern erfolgt schon bei 1500 bis 1600°, etwa 1000° niedriger als das Sintern zusatzfreien Wolframcarbides. (A. P. 1549615 vom 31/10. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Kemet Laboratories Company, Inc., New York, übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe, dessen Gehalt an C 0,2% nicht übersteigen soli, 10—16% Al u. entweder Cr oder Mn, deren Menge 5% übersteigen, aber geringer sein soll als die des Al. Die Fe-Al-Cr-Legierungen, besonders eine Legierung von 78% Fe, 14% Al u. 8% Cr, sind durch sehr hohen elektr. Widerstand, die Fe-Al-Mn-Legierungen, unter denen eine Legierung von 70% Fe, 20% Al u. 10% Mn besonders günstige Eigenschaften besitzt, durch große Hitzebeständigkeit ausgezeichnet. Beide Arten lassen sich gut mechan. bearbeiten. (A. P. 1550508 vom 24/1. 1922, ausg. 18/8. 1925.) KÜHL.

General Electric Company, New York, übert. von: **Albert W. Merrick**, Scotia, V. St. A., *Hitzebeständige Legierungen*. (A. P. 1551418 vom 7/4. 1922, ausg. 25/8. 1925. — C. 1923. IV. 921 [E. P. 200313].) KÜHLING.

Hedderheimer Kupferwerk und Süddeutsche Kabelwerke A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Eugen Vaders**, Hedderheim, *Lagermetall*. (A. P. 1551443 vom 1/12. 1923, ausg. 25/8. 1925. — C. 1925. II. 1312.) KÜHLING.

W. J. Talbot und Talbot-Stead Tube Co., Ltd., Walsall, England, *Legierungen*, bestehend aus Si-, P- u. schwefelarmem Stahl, welcher 0,12% Cu u. 0,2% Cr enthält. (E. P. 230958 vom 24/1. 1924, ausg. 16/4. 1925.) KÜHLING.

Robert Abbott Hadfield, England, *Legierungen*, enthaltend neben Fe bis 1% C, bis 8% Mn, 5—25% Cr, 5—20% Ni u. 0,5—10% Si. Die Legierungen können auch 1—10% W oder Mo oder bis 6% Cu oder mehrere dieser Metalle enthalten. Sie sind druck- u. zugfest u. sehr beständig gegen h. Luft, Flammen, Flammengase, Meerwasser u. Säuren. (F. P. 590691 vom 24/12. 1924, ausg. 20/6. 1925. E. Prior. 27/12. 1923.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Behandlung von Aluminiumlegierungen*. Zn, Mg u. gegebenenfalls Fe enthaltende Legierungen des Al werden etwa 24 Stdn. auf 450—575° erhitzt, u. in zweckmäßig sd. W. gehärtet. Nach künstlichem oder freiwilligem Altern, im ersteren Fall durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 150° zeigt sich die Zugfestigkeit u. Brinellhärte der Legierungen wesentlich erhöht. (F. P. 591590 vom 9/12. 1924, ausg. 7/7. 1925. A. Prior. 13/12. 1923.) KÜHLING.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyuto, Japan, *Überziehen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer elektrisch isolierenden Oxydhaut*. Die zu überziehenden Gegenstände werden bei Verwendung von Gleichstrom als Anoden, bei Wechselstrom als Anoden u. Kathoden geschaltet, als Elektrolyte werden Lsgg. oxydierend wirkender anorgan. Säuren, Basen oder Salze benutzt, denen geringe Mengen anderer anorgan. Säuren, z. B. H₃PO₄ oder H₂SO₄ oder ihrer Salze oder organ. Säuren, wie C₂O₄H₂, COOH-CH₂-COOH oder Salze von diesen zugefügt werden. (F. P. 590800 vom 18/12. 1924, ausg. 23/6. 1925. Jap. Pierr. 19. u. 28/12. 1923.) KÜHLING.

Charles Louis Ackermann, Deutschland, *Lagermetalle*. Die Lagermetalle enthalten als Hauptbestandteil Pb, ferner Sb, weniger als 4% As, Co oder Fe oder

beide, kleine Mengen P u. gegebenenfalls Sn u. Ni. Der Gehalt an As bewirkt gegenüber Lagermetallen gleicher oder ähnlicher Zus., welche an Stelle des As Sn enthalten, Verstärkung der Härte u. der Widerstandsfähigkeit gegen Druck. (F. P. 591519 vom 10/1. 1925, ausg. 6/7. 1925.) KÜHLING.

Oscar Scarpa, Italien, *Elektrolytische Aufarbeitung von Bronzeresten*. Die Cu u. Sn enthaltenden Bronzen werden als Anoden eines Stromkreises gegen z. B. Kupferkathoden geschaltet, als Elektrolyt dient eine schwefelsaure Lsg. von CuSO₄. Das Elektrolysiergefäß ist mit einem Behälter verbunden, in dem die elektrolysierte Lsg. ständig eingesaugt u. mittels eingeleiteten Dampfes erhitzt u. verd. wird. Das Einsaugen bewirkt eine Pumpe, welche auch die Lsgg. nach dem Erhitzen u. Verdünnen zu einem Filter oder besser einer Zentrifuge fördert, in denen die beim Erhitzen u. Verdünnen gefällte Zinnsäure abgeschieden wird. Von hier aus gelangt die Lsg. zu einem Eindampfgefäß, in dem sie auf das ursprüngliche Vol. gebracht wird. In einem weiteren Behälter wird sie mit Alkali- oder besser Kupferoxyd oder -carbonat wieder auf den ursprünglichen Säure- bzw. Säure- u. Kupfergehalt gebracht, wird dann durch eine zweite Pumpe zu einem zweiten Filter oder Zentrifuge u. schließlich zum Elektrolysiergefäß zurückgeführt. (F. P. 591363 vom 3/1. 1925, ausg. 3/7. 1925. It. Prior. 5/1. 1924.) KÜHLING.

International General Electric Company, Inc., New York (Erfinder: **F. C. Kelley**), *Oberflächlich mit Chrom legierte Metalle*. (Schwed. P. 57482 vom 22/10. 1920, ausg. 16/9. 1924. A. Prior. 23/10. 1919. — C. 1921. II. 502 [A. P. 1365499].) KÜHLING.

Ludwig Herrmann, Wien, *Löten von Aluminium* mittels Vor- u. Hauptlotes, 1. dad. gek., daß die zu verbindenden Flächen mit einem Vorlot bestrichen werden, das aus einer Metallegierung u. einem desoxydierend wirkenden Metall besteht, worauf in bekannter Weise die eigentliche Lötung stattfindet. — 2. dad. gek., daß das Vorlot einen Zusatz von Si, P, Ti oder V erhält. — Das Vorlot kann beliebig hohe Zusätze an Desoxydationsmittel erhalten, so daß die Entstehung einer rein metall. Lötfläche gewährleistet wird. (D. B. P. 418480 Kl. 49f vom 23/5. 1923, ausg. 7/9. 1925.) KÜHLING.

General Motors Corporation, übert. von: **John B. Dailey**, Detroit, V. St. A., *Gleichzeitiges Löten und Härten von Schnellstahl*. Der Schnellstahl wird mit der zu verbindenden Stelle an ein Stück C-armen Stahl gepreßt, die Verbindungsstelle mit einer Mischung von Kupferpulver u. Borax bedeckt, bis zum Schmelzen der Mischung erhitzt u. in Öl abgeschreckt. (A. P. 1550951 vom 17/8. 1923, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

Stefan Spoganitz, Chicago, *Lötmittel*, bestehend aus einer Mischung von Rindertalg, Hammeltalg, Bienenwachs, Maschinenöl u. Harz. Das Mittel ist besonders beim Löten von Al geeignet, kann aber auch bei anderen Metallen gebraucht werden. (A. P. 1550987 vom 17/11. 1924, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

L'Air Liquide (Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Frankreich, *Lötmittel für autogenes Schweißen von Aluminium, Magnesium und ihren Legierungen*. Den bekannten, aus Alkalimetallechloriden oder ihren Mischungen mit Erdalkalichloriden, besonders BaCl₂, bestehenden Lötmitteln, wird LiF zugefügt, wodurch die Hygroskopizität der Mischungen beseitigt ist. Man mischt z. B. 30 Teile KCl, 30 Teile NaCl, 30 Teile BaCl₂ u. 10 Teile LiF. (F. P. 592413 vom 1/4. 1924, ausg. 3/8. 1925.) KÜHLING.

August Pahl, Berlin-Wilmersdorf, *Überziehen von Metall mit Emaille*, bei welchem die Emaille auf die Metalloberfläche k. durch Spritzen oder Streichen aufgetragen u. durch eine vorübergeführte Heizflamme eingebrannt wird, dad. gek., daß nach chem. u. mechau. Reinigung der Metalloberfläche auf diese eine Roh-

emaillem. von niedrigem F., welche unter Zusatz von W. zerkleinert worden ist, nach dem Spritz- oder Streichverf. aufgetragen u. durch eine vorübergeführte Heizflamme bei niedriger Temp. (bis höchstens 700°) eingebrannt wird. — Das Metall wird nicht in seiner ganzen Stärke durchglüht u. bleibt unverändert. (D. R. P. 409375 Kl. 48c vom 17/2. 1923, ausg. 2/9. 1925.) KÜHLING.

Guenhaël Le Bris, Frankreich, *Galvanoplastische Herstellung von Chromüberzügen*. Als Elektrolyt dient eine mit einem oxydierenden Salz oder einer oxydierenden Säure vermischte Chromoxydsalzlsg. Es werden Bleianoden verwendet u. mit Stromdichten von 7—8 Amp. je qdem, Spannungen von 4—6 V. u. Temp. von 35—40° gearbeitet. (F. P. 590777 vom 1/12. 1924, ausg. 23/6. 1925.) KÜHLING.

Gaston de Dudzele, Paris, *Ziehen, Rollen u. dgl. von Metallen*. Die Metalle werden vor der mechan. Behandlung amalgamiert, zweckmäßig durch Eintauchen in eine gegebenenfalls mit NH₄Cl versetzte Lsg. von HgCl₂. Diese Behandlung macht das bisher übliche Glühen, Reinigen des Glüherzeugnisses u. gegebenenfalls Verkupfern entbehrlich. Das amalgamierte Metall kann auch noch durch Eintauchen in geschmolzenes Pb mit einem Überzug dieses Metalles versehen werden, der im Gegensatz zu dem elektrolyt. gewonnenen während des Ziehens, Rollens usw. fest haftet. (A. P. 1548514 vom 26/2. 1923 u. 1548515 vom 26/2. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜHLING.

James H. Gravell, Elkins Park, V. St. A., *Rostschutzverfahren*. Die gegen Rost zu schützenden Metalle werden mit dem Sandstrahlgebläse bearbeitet u. es wird dem Sande ein saures Phosphat, NH₄H₂PO₄, NaH₂PO₄ oder CaH₄(PO₃)₂ zugesetzt. K₂Cr₂O₇ wirkt wie die genannten Phosphate, ist aber seiner Gesundheitsschädlichkeit wegen nicht zu empfehlen. (A. P. 1549409 vom 22/6. 1921, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

F. König, *Untersuchungen über Cymol*. Die Aufarbeitung von Rohcymol durch fraktionierte Dest. u. Dest. mit Wasserdampf ist beschrieben. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingeniere. 501—02. 1925.) SÜVERN.

Joaquin Garcia, *Fabrikation und technische Reinigung des Anthracens*. Vf. schildert, wie das in der letzten Fraktion des Steinkohlenteers übergehende Anthracen gewonnen u. von seinen Verunreinigungen nach den Methoden der Agfa, Farbenfabriken F. BAYER & Co. u. a. befreit wird. (Quimica e Industria 2. 202—5. 1925.) HANTKE.

Michele Giua und Vittorio de Franciscis, *Neue industrielle Darstellungsmethode für Pikrylsulfid*. Ausführliche Mitt. zu dem Verf. von GIUA (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 166—67; C. 1924. II. 1543) zur Darst. von Pikrylsulfid. Behandelt werden die Darst. der Ausgangsmaterialien, des Pikrylchlorids u. des Thioharnstoffs, die Verwendung der Nebenprodd. (Äthyl-i-harnstoff), die Reinigung des Pikrylsulfids, sowie dessen physikal. u. chem. Eigenschaften: F. 231—232°, Krystallsystem: rhomb., Klasse: bipyramidal rhomb., $a : b : c = 0,41364 : 1 : 0,59577$. (Annali Chim. Appl. 15. 137—45. 1925. Turin, Polytechn.) ZANDER.

The Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: **Robert B. Mac Mullin und Ralph E. Gegenheimer**, Niagara Falls, New York, V. St. A., *Herstellung von Methylalkohol aus Methylchlorid*. Man leitet ein Gemisch äquimolekularer Mengen CH₃Cl u. überhitzten Wasserdampfes bei Temp. von 350—450° über Ca(OH)₂, zweckmäßig unter Druck u. derart, daß die Dämpfe nur ganz kurze Zeit, etwa 40 Sekunden, mit dem erhitzten Ca(OH)₂ in Berührung bleiben. — Der entstandene Methylalkohol wird beim Austritt aus dem Reaktionsraum zusammen mit dem Wasserdampf kondensiert u. kann zur Gewinnung von konz. oder wasserfreiem

CH₃OH in einer geeigneten Destilliervorr. rektifiziert werden. Bei dem Verf. werden über 90% des CH₃Cl in CH₃OH umgewandelt. Wenn 50—75% des Ca(OH)₂ in CaCl₂ umgewandelt sind, wird das Reaktionsgefäß mit frischem Ca(OH)₂ beschiekt. (A. P. 1549779 vom 25/8. 1921, ausg. 18/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **William J. Edmonds**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Diacetonalkohol*. Aceton wird mit fein verteiltem Ca(OH)₂ kräftig geschüttelt, die Reaktionsfl. vom Ca(OH)₂ abfiltriert u. das nicht in Rk. getretene Aceton abdest. — Nach ca. 1—2-std. Schütteln bei 15° enthält das Gemisch 13—14% *Diacetonalkohol*. Der Katalysator muß unter Verwendung einer Filterpresse sorgfältigst aus der Reaktionsfl. entfernt werden, da bereits Spuren bei der nachfolgenden Dest. Zers. des Diacetonalkohols zu Aceton bewirken. (A. P. 1550792 vom 10/4. 1925, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck (Erfinder: **Wilhelm Krauß**), Darmstadt, *Darstellung von Alkoholen aus Äthern* durch katalyt. Hydrierung, darin bestehend, daß man *Benzyläther von Alkoholen* gemäß D. R. P. 407487 mit H₂ in Ggw. von Edelmetalkatalysatoren bei gewöhnlicher Temp. behandelt. — Die Hydrierung erfolgt bei 15° u. liefert quantitative Ausbeuten. Z. B. wird *Amylbenzyläther* in alkoh. Lsg. bei 15° in Ggw. von Pd-Kohle mit H₂ geschüttelt, wobei 1 Mol. H₂ aufgenommen wird. Man filtriert von der Pd-Kohle, verd. das Filtrat mit W. u. äthert aus. Aus dem Ätherrückstand werden durch Dest. *Toluol* u. *Amylalkohol* abgeschieden. (D. R. P. 417926 Kl. 12 o vom 8/3. 1924, ausg. 22/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 407487; C. 1925. I. 1808.) SCHO.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. **E. Schering**) (Erfinder: **Adolf Hallstein**), Berlin, *Verfahren zur Überführung von Dimethylsulfid in Tetrachlorkohlenstoff und andere Chlorverbindungen*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 416603 bei Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren nach der Sättigung des Dimethylsulfids mit Cl₂ die Chlorierung bei erhöhter Temp., zweckmäßig bei 100 bis 120°, fortsetzt. — Es können so die Zwischenprodd. Methyltrichlormethylschwefelchlorid, Perchlormethylmercaptan, Trimethylsulfoniumchlorid ohne besondere Abscheidung in einem Zuge bis zu den Endprodd. CH₃Cl, SCl₂ u. CCl₄ aufgespalten werden. Auch hier wird die Rk. bei Ggw. von Katalysatoren, wie J, wesentlich beschleunigt. Z. B. wird mit etwas J versetztes, nahezu mercaptanfreies *Dimethylsulfid* in zerstreutem Tageslicht mit sorgfältig getrocknetem Cl₂ bis zur Sättigung behandelt. Dann wird das Chlorierungsgemisch unter weiterem Einleiten von Cl₂ auf 100—120° erhitzt. Die flüchtigen Reaktionsprodd. werden im absteigenden Kühler in eine Vorlage abdest., u. das entweichende CH₃Cl in einem Gasometer aufgefangen. Das in der Vorlage befindliche Gemisch von CCl₄ u. SCl₂ wird nach bekannten Methoden getrennt, die während des gesamten Vorganges entweichende HCl in W. zur Absorption gebracht. (D. R. P. 417970 Kl. 12 o vom 1/2. 1924, ausg. 20/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 416603; C. 1925. II. 1795.) SCHOTTLÄNDER.

The Hoffmann-La Roche Chemical Works, New York, V. St. A., übert. von: **Ernst Preiswerk** und **Heinz Moritz Wüest**, Basel, Schweiz, *Allylarsinsäure und deren Salze*. (A. P. 1549503 vom 14/6. 1921, ausg. 11/8. 1925. — C. 1921. IV. 1065 [E. P. 167157]. 1922. II. 201 [Schwz. P. 89055].) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Ki Williams**, Carneys Point, und **Herbert W. Daudt**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Tetraäthylblei*. Man behandelt Pb oder eine Pb-Legierung mit C₂H₅Br in Ggw. eines H₂ entwickelnden Mittels u. eines Katalysators, gibt zu dem Reaktionsprod. eine wss. Alkalihydroxydls. u. erwärmt einige Stdn. — Z. B. wird eine Pb-Na-Legierung, enthaltend 14,3% Na, mit C₂H₅Br, etwas C₂H₅-CN, wenig W. u. Pyridin in einem verschlossenen Stahlrohr im Ölbad bei 83—85° während 8 Stdn. geschüttelt. Nach Öffnung des Rohres gibt man eine 6%ig. wss.

NaOH-Lsg. hinzu u. digeriert das Gemisch während 5 Stdn. bei 50°. Schließlich wird das überschüssige C_2H_5Br u. zuletzt das *Tetraäthylblei* abdest. Durch die Zugabe des Ätzalkalis werden die Ausbeuten an Tetraäthylblei wesentlich erhöht. (A. P. 1550940 vom 9/8. 1924, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

General Motors Research Corporation, übert. von: **Thomas Midgley, jr.**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Herstellung organischer Bleiverbindungen*. Kurzes Ref. nach F. P. 570135; C. 1924. II. 1511. Nachzutragen ist folgendes: Das Verf. betrifft die Herst. von *Tetraalkylblei*, insbesondere *Tetraäthylblei*, aus *Pb*, *Alkylhalogeniden* u. einem H_2 entwickelnden Mittel in Ggw. von Katalysatoren. Zweckmäßig arbeitet man in nicht saurer Lsg. unter Verwendung eines zweiten Metalls, das wie Na, Zn, Si oder Fe-Silicium, mit W. akt. H_2 entwickelt. Z. B. wird eine Pb-Na-Legierung, wie Na_4Pb , mit C_2H_5Br u. *Pyridin* gemischt u. unter Rückflußkühlung im Verlauf von 16 Stdn. allmählich W. zugegeben. Hierbei wird die Temp. auf ca. 35° gehalten. Nach beendeter Umsetzung dest. man das *Tetraäthylblei* mit Wasserdampf über. In analoger Weise liefern andere Äthylhalogenide bzw. *halogensubstituierte aliphat.* oder *aromat. KW-stoffe* die entsprechenden *Tetraalkyl-* bzw. *Tetraarylbleiverbb.* Bei Verwendung der reaktionsträgeren *Chloride* arbeitet man in Ggw. von *Äthylacetat* an Stelle von W. als H_2 entwickelndem Mittel u. unter Verwendung von *Ä.* als Katalysator. Geeignete Katalysatoren außer *Pyridin* u. *Ä.* sind: *Anilin*, *Methylanilin*, *Diäthylanilin*, *Toluidin*, *Diphenylamin*, *Phenyleudiamine*, *Triäthylamin*, *Butyl-*, *Amylamin*, *Carbazol*, *Piperidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, *Triäthylphenylammoniumjodid*, *Acetamid*, NH_3 u. *Chinolin*. Verwendet man an Stelle von Na, Zn, Si oder Fe-Silicium, so ist es nicht erforderlich, diese Metalle u. Metalloide mit dem Pb zu legieren, vielmehr genügt es, die feingemahlene Stoffe innig mit dem Pb u. den KW-stoffhalogeniden zu mischen. (E. P. 216083 vom 14/8. 1923, Auszug veröff. 9/7. 1924. A. Prior. 19/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Canadian Electro Products Company, Limited, Montreal, Quebec, übert. von: **Frederick W. Skirrow** und **George O. Morrison**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Herstellung von Acetaldehydammoniak*. Man leitet CH_3CHO u. NH_3 -Gas, zweckmäßig in äquimolekularen Mengen in W. — Z. B. wird unter starkem Röhren CH_3CHO in Dampfform u. gasförmiges NH_3 in W. geleitet. Durch Außenkühlung wird hierbei die Temp. ständig unterhalb 20° gehalten. Das entstehende *Acetaldehydammoniak* geht zunächst in Lsg. Hat diese eine Konz. von 25—35% erlangt, so ist sie gesätt. oder schwach übersätt. u. das *Acetaldehydammoniak* beginnt auszukristallisieren. Sobald die Suspension dünnbreiig geworden ist, wird unter weiterem Einleiten von CH_3CHO u. NH_3 filtriert. Die Mutterlauge wird in das Reaktionsgefäß zurückgegeben, während die *Acetaldehydammoniak*krystalle ausgeschleudert oder getrocknet werden. Das hierbei wiedergewonnene Lösungsm. geht in die Rk. zurück (hierzu vgl. auch Shawinigan Laboratories, Ltd. u. MATHESON, A. PP. 1450983 u. 1456702; C. 1925. II. 1796.) (A. P. 1551176 vom 8/11. 1920, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **Charles Bogin**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Halbarmachung von n-Butyraldehyd*. Man versetzt den Aldehyd mit 0,01—0,25% *Hydrochinon*, *Resorein*, *Pyrogallol*, bzw. *V. J.*, *Cl₂* oder *Br*. — Durch den Zusatz dieser Stoffe wird die selbst unter Luftabschluß eintretende Oxydation zu *Buttersäure* fast vollständig vermieden u. die techn. Verwendung des Aldehyds, besonders in der *Kautschukindustrie*, ermöglicht. Die beste antikatalyt. Wrkg. zeigt hierbei das *J.* (A. P. 1550869 vom 15/12. 1924, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: **Clarence J. Herrly**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von höheren Kondensationsprodukten des Aldols*. Man behandelt *Aldol* mit sauren oder bas. Kondens-

sationsmitteln. — Als solche eignen sich Mineralsäuren, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 oder HCl , starke organ. Säuren, wie Oxalsäure, saure Salze, wie $NaHSO_4$, oder Basen, die wie $Ca(OH)_2$, keine B. harzartiger Stoffe bewirken. Die zuzusetzende Menge des Kondensationsmittels kann 0,001—2% u. mehr betragen. Zweckmäßig verwendet man CH_3CHO enthaltendes Aldol, um Nebenrkk., wie die B. von Crotonaldehyd, zu verhindern. Z. B. wird ein derartiges Aldol mit 1% seines Gewichtes an 50%ig. H_2SO_4 versetzt. Nach 48 Stdn. scheidet sich eine wss. Schicht ab. Ist das Aldol verschwunden, so fallen Krystalle von *Dialdan*, $C_8H_{14}O_3$, u. *Tetraldan*, $C_{10}H_{18}O_3$, aus, die abfiltriert, gewaschen u. getrocknet werden. Die in W. unl., in A., Ä. Aceton u. Aldol l. Prodd., zeigen in Lsg. starke Schäumwrkg. u. finden zusammen mit *Diphenylthioharnstoff* als *Flottiermittel bei der Erzkonz.* Verwendung. — Läßt man CH_3CHO enthaltendes Aldol mit 10%ig. H_2SO_4 oder mit H_3PO_4 während 24 Stdn. bei 15° stehen, neutralisiert mit Na_2CO_3 u. filtriert das ausgeschiedene Na_2SO_4 ab, so wird ein in W. l. *Kondensationsprod.* von höherer Schäumwrkg. als das ursprüngliche Aldol erhalten. — Weitere Beispiele betreffen die Kondensation unter Verwendung von Oxalsäure, $NaHSO_4$, $Ca(OH)_2$ u. konz. HCl , von der bereits ein Zusatz von 0,001% genügt, um Prodd. mit starker Schäumwrkg. zu gewinnen. (A. P. 1549833 vom 5/2. 1921, ausg. 18/8. 1925. Can. P. 245414 vom 1/4. 1924, ausg. 16/12. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (Erfinder: Adolf Hallstein), Berlin, *Verfahren zur Geruchsverbesserung von Dimethylsulfid*, dad. gek., daß man es mit Metalloxyden oder -hydroxyden oder mit NH_3 behandelt. Durch das Verf. werden die übelriechenden Verunreinigungen, vermutlich organ. S-Verbb., des bei der Sulfatzellstoffherst. abfallenden $(CH_3)_2S$ beseitigt. Man behandelt dieses mit den Metalloxyden oder -hydroxyden in fester Form, in Lsg. oder Suspension, bezw. mit gasförmigem oder gel. NH_3 . Beispiele für die Reinigung mit 40%ig. KOH oder $NaOH$ — mit feingepulvertem CaO —, sowie mit wss. NH_3 , D. 0,910, sind angegeben. (D. R. P. 418129 Kl. 12o vom 18/5. 1924, ausg. 25/8. 1925.) SCHO.

Ketoid Co., Wilmington, Delaware, übert. von: D. A. Nightingale, Butler Pike, Ambler, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Ketenen. Aceton oder Essigsäureanhydrid* werden in Ggw. von Metallsulfaten als Katalysatoren auf höhere Temp. erhitzt. — Geeignete Sulfate sind solche, die wie die Sulfate des Cr, Mn, Al, Ca, Ba, Sr, Mg u. Ag, bei Temp. bis zu 700° unzers. bleiben. Die Sulfate, von denen $Al_2(SO_4)_3$ am wirksamsten ist, werden auf geeigneten Trägern, wie Asbest, aufgebracht, oder Portlandzement wird mit h. verd. H_2SO_4 zu einer Paste angerührt, zu Würfeln geformt, getrocknet u. gebacken. Z. B. werden *Aceton* oder *Essigsäureanhydrid*, fl. oder in Dampfform, zweckmäßig vorerhitzt, bei Luftabschluß über $Al_2(SO_4)_3$ bei ca. 635° geleitet. (E. P. 237573 vom 22/6. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, übert. von: Ludwig Hörmann, Tschechnitz b. Breslau, und Felix Kaufler, München, *Essigsäureanhydrid*. (Can. P. 245985 vom 29/2. 1924, ausg. 6/1. 1925. — C. 1925. I. 1130 [F. P. 575853, E. P. 211167].) SCHOTTLÄNDER.

Ketoid Co., Wilmington, Delaware, übert. von: D. A. Nightingale, Butler Pike, Ambler, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Essigsäureanhydrid*. Man leitet *Keten* in CH_3CO_2H . — Beim fortdauernden Einleiten des Ketens durch das gebildete *Essigsäureanhydrid* entsteht eine gesätt. Lsg. des Ketens im Anhydrid. Z. B. wird *Eg.* als Ausgangsstoff verwendet. Die B. von Nebenprodd. wird bei dem Verf. vermieden. (E. P. 237575 vom 22/6. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Bhopal Produce Trust Limited und William Adolf Fraymouth, Bhopal, Staat Bhopal, Zentral-Indien, *Verfahren zur Gewinnung von Calciumoxalat und*

anderen oxalsaurer Salzen, dad. gek., daß man die Rinde von *Terminalia Arjuna* u. anderen, diese Salze enthaltenden Bäumen nach so feinem Vermahlen, daß die Hauptmasse der Oxalatkristalle freigelegt wird, u. gegebenenfalls nach Ausziehen l. Bestandteile, wie der Gerbstoffe, einem physikal. Aufbereitungsverf. unterwirft. — Die Rinden von *Terminalia Arjuna* (Arjun, Urjoon, Kahua, Kola), *Phyllanthus Emblica* (Aonla, Amla) oder von *Anogeissus latifolia* (Dhawa) werden von den bzgl. Bäumen abgel. u. zu einem feinen Pulver zerkleinert oder vermahlen. Da der faserige Teil der Rinde nach der Absonderung wenig oder keinen Gerbstoff, noch Ca-Oxalat enthält, ist es vorteilhaft, den Faserstoff von den an Gerbstoff u. Ca-Oxalat reichen zementierenden Bestandteilen, Ausscheidungen, Gummi u. anderen nicht faserigen Stoffen zu trennen. In der Rinde des *Terminalia Arjuna*-Baumes ist der Gehalt an Gerbstoff u. anderen l. Bestandteilen verhältnismäßig groß (bis zu 32% des Rindengewichtes). Die Ggw. des Gerbstoffs erhöht die D. der Zellen der Rinde u. erschwert somit die Trennung von den schweren Ca-Oxalatkristallen auf Grund der verschiedenen DD. der Stoffe. Die feingepulverte Rinde wird deshalb z. B. mit möglichst wenig W. angefeuchtet. Der W. enthaltende Brei wird dann innig vermischt bis zur B. einer cremartigen M. u. geht dann in eine Zentrifugalvorr. mit undurchlässigen, zweckmäßig mit abnehmbaren, reihenweise besetzten Platten versehenen Wandungen, in die sich die feste M. absetzt. Hierdurch wird eine fast vollständige Abtrennung erreicht, da das Oxalat, das schwerer als der Rindenrückstand ist, sich in der ersten Nd.-Zone der Zentrifugalvorr. absetzt. In der nächsten Zone setzt sich der Rindenrückstand ab, u. die *Gerbstofflsg.* geht aus der Vorr. frei von Rindenrückstand oder Oxalat. Nach Anhalten der Zentrifuge u. Entfernung der Wandungen können das Ca-Oxalat u. der Rindenrückstand jeder für sich entfernt werden. Das im Gegensatz zu gewöhnlichem Ca-Oxalat krystallin. Prod. geht wie jenes durch Zusatz von H₂SO₄ bezw. anderen chem. Mitteln in Oxalsäure oder andere Oxalate über. Neben dem Ca-Oxalat können auch Ba-, Mg- u. Al-Oxalat unmittelbar aus der Rinde gewonnen werden. Der Gehalt an diesen Salzen schwankt je nach Art u. Standort der Bäume. (D. R. P. 417730 Kl. 12^o vom 8/4. 1923, ausg. 20/8. 1925. E. Prior. 19/1. 1923. A. P. 1525806 vom 17/7. 1923, ausg. 10/2. 1925. E. P. 201131 vom 19/1. 1923, ausg. 15/5. 1924. Ind. Prior. 24/7. 1922. F. P. 564777 vom 9/4. 1923, ausg. 10/1. 1924. E. Prior. 19/1. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Siegfried Skraup, Würzburg, und Franz Wolfschlag, Wangen i. Allgäu, Darstellung von Trichlorbrenztraubensäure, 1. dad. gek., daß Milchsäure für sich oder in konz. wss. Lsg., mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, wie J oder V-Salzen usw., bei erhöhter Temp. chloriert wird. — 2. dad. gek., daß Trichlormilchsäure in gleicher Weise behandelt wird. — Vermutlich werden zunächst sämtliche H-Atome der CH₃-Gruppe der Milchsäure bei der Einw. von Cl₂ substituiert u. dann erst diejenigen der CH(OH)-Gruppe wegoxydiert, was dadurch bestätigt wird, daß die Trichlorbrenztraubensäure auch durch Einw. von Cl₂ oder sonstiger Oxydationsmittel auf die aus CCl₃CHO hergestellte Trichlormilchsäure erhalten werden kann. Z. B. wird techn. Milchsäure unter Durchleiten eines nicht zu starken Cl₂-Stromes auf 110° erhitzt, mit oder ohne Zusatz von etwas J, V₂O₅ oder FeCl₃, bezw. bei erhöhter Temp. unter Druck chloriert. Aus dem Reaktionsprod. kann durch Abkühlen, Impfen mit fertiger Säure, Nachwaschen mit Acetylentetrachlorid u. Umkrystallisieren aus Chlf. die Trichlorbrenztraubensäure krystallin. abgeschieden werden. — Die Säure kann ferner durch Chlorierung einer h. wss. Lsg. von Milchsäure (aus Ca-Lactat u. der äquivalenten Menge HCl erhalten), bezw. einer konz. Lsg. von Trichlormilchsäure wie oben gewonnen werden. Das Prod. dient als Ausgangsstoff zur Darst. pharmazeut. Präparate. (D. R. P. 418054 Kl. 12^o vom 17/3. 1922, ausg. 25/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, V. St. A., *Darstellung von Diarylguanidinen*. (D. R. P. 418100 Kl. 12o vom 17/4. 1923, ausg. 29/8. 1925. A. Prior. 19/6. 1922. — C. 1924. I. 2832 [E. P. 199354].) SCHOTTL.

Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Reduktion halogenierter Kohlenwasserstoffe*. (E. P. 225174 vom 20/8. 1924, ausg. 14/1. 1925. F. Prior. 21/11. 1923. — C. 1925. II. 1795.) SCHOTTLÄNDER.

Lower Manufacturing Company, Inc., Newark, New Jersey, übert. von: Lincoln M. Shafer, Irvington, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von 4-Monoalkyl-amino-2-amino-1-methylbenzol*. *m*-Tolylendiamin ($\text{CH}_2:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1:2:4$) wird bei Abwesenheit von säurebindenden Mitteln mit Dialkylsulfaten in der Wärme behandelt. — Z. B. wird ein Gemisch von *m*-Tolylendiamin u. W. bezw. Toluol auf 60° erwärmt, hierauf allmählich Diäthylsulfat hinzugegeben u. 2—3 Stdn. bei 55—65° bezw. 60—70° gerührt. Hierauf wird in W. gegossen, mit NaOH neutralisiert, gegebenenfalls das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben, das aufschwimmende Öl abgehoben u. im Vakuum unter 176 mm Druck dest. Das so erhaltene 4-Monoäthyl-amino-2-amino-1-methylbenzol sd. bei 220—227°. — Beim Erhitzen von *m*-Tolylendiamin u. Toluol mit Dimethylsulfat auf 70—75° erhält man in analoger Weise das 4-Monomethylamino-2-amino-1-methylbenzol als in der Kälte erstarrendes Öl. Bei dem Verf. wird die B. von Gemischen aus Mono- u. Dialkylaminen bezw. aus isomeren Monoalkylaminen vermieden. (A. P. 1550749 vom 12/3. 1925, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Finow-G. m. b. H. Fabrik synthetischer Riechstoffe und ätherischer Öle und Hans Müller, Berlin, *Darstellung von primären aromatischen Aminen* durch Red. der entsprechenden Nitroverb., dad. gek., daß man auf aromat. Nitroverb. $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 oder Fe^{II} -Acetat im Entstehungszustande einwirken läßt. — Das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Entstehungszustande hat gegenüber fertig gebildetem eine 6—7-fach größere Reduktionswrkg. u. führt zu quantitativen Ausbeuten. Bei dem Verf. gelangt jeweils nur so viel Nitroverb. in die Reaktionsmasse als auch sofort reduziert werden kann, ferner verläuft die Red. je nach der Menge des Füllungsmittels für das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vollständig in neutraler Lsg. Z. B. werden Nitrobenzol u. wasserfreies Na_2CO_3 bezw. schuppenförmiges NaOH möglichst fein vermahlen u. das Gemisch bei ca. 30° unter Bewegung in eine wss. Lsg. von FeSO_4 eingetragen. Man rührt noch kurze Zeit das Ganze um u. dest. dann das gebildete Anilin mit Wasserdampf über. — In analoger Weise erhält man beim Eintragen eines innigen Gemisches aus *o*-Nitrobenzaldehyd u. Na_2CO_3 bezw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wss. FeSO_4 -Lsg., jedoch ohne jede Erwärmung, in quantitativer Ausbeute *o*-Aminobenzaldehyd. Ist die ständig alkal. Rk. der zu reduzierenden organ. Verb. nicht schädlich, so kann man auch umgekehrt verfahren, indem man die Nitroverb. mit gepulvertem FeSO_4 zu einem homogenen Pulver mischt u. dieses dann in eine Na_2CO_3 -Lsg. einträgt. (D. R. P. 418497 Kl. 12q vom 29/3. 1923, ausg. 8/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur Binz, Berlin, *Herstellung von kolloidalen Metallösungen*, dad. gek., daß man Metallsalze in Ggw. der Kondensationsprodd., welche durch Einw. von Formaldehydsulfoxylaten auf aminosubstituierte Arsenobenzole oder Arylarsinsäuren erhalten werden, mit reduzierenden Mitteln behandelt. — Die erwähnten Kondensationsprodd., wie die Formaldehydsulfoxylatverb. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols bezw. der 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure, bilden mit Metallsalzlsgg. in Ggw. anderer Reduktionsmittel kolloidale, zur Chemotherapie u. zum Pflanzenschutz geeignete Lsgg. der entsprechenden Metalle. Z. B. wird 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolmethylsulfoxylat in wss. Lsg. mit einer solchen von CuSO_4 versetzt. Ohne Red. des Metallsalzes geht der anfänglich entstehende Nd. in Lsg. Auf Zugabe einer Lsg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nimmt nach einigem Stehen die

ursprünglich gelbrote Lsg. die tiefrote Farbe des *kolloidalen Cu* an. Beim Dialysieren der längere Zeit beständigen Lsg. geht kein Cu ins Außenwasser. Aceton fällt ein *reversibles Cu Kolloid*. — In analoger Weise erhält man eine Lsg. von *kolloidalem Cu* aus der *Formaldehydsulfoxylatverb.* der *3-Oxy-4-aminobenzol-1-arsinsäure* u. CuSO_4 in Ggw. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. — Versetzt man wss. Lsgg. von *3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzolmethylsulfoxylat* u. AgNO_3 miteinander, so tritt zunächst keine Red. ein. Fügt man aber zu der roten Lsg. Hydrazinhydrat, so bildet sich eine in Aufsicht graugrüne, in Durchsicht gelbrote, längere Zeit haltbare Lsg. von *kolloidalem Ag*, das durch Aceton als *reversibles Kolloid* gefällt wird. — Gibt man zu einer wss. Lsg. des *3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzolmethylsulfoxyلات* Hydrazinhydrat u. hierauf eine wss. HgCl_2 -Lsg., so entsteht eine in Durchsicht braune, in Aufsicht graue Lsg. von *kolloidalem Hg*. Aceton gibt einen Nd. von *reversiblen Hg-Kolloid*. Beim Dialysieren der kolloidalen Ag- bzw. Hg-Lsgg. geht ebenfalls kein Metall ins Außenwasser. (D. R. P. 417973 Kl. 12q vom 14/2. 1923, ausg. 20/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Herman A. Metz, übert. von: Alfred E. Sherndal, New York, V. St. A., *Herstellung von Alkalimetallsalzen des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols*. Salze des Diaminodioxarsenobenzols mit Säuren werden in konz. alkoh. Lsg. mit alkoh. Alkalihydroxyd, zweckmäßig in Ggw. von Stabilisatoren, behandelt. — Geeignete Stabilisatoren sind z. B. Na-Formaldehydsulfoxylat, Glucose, Mannit oder andere mehrwertige Alkohole. Man löst z. B. *Diaminodioxarsenobenzoldichlorhydrat* in möglichst wenig wasserfreiem CH_2OH u. gibt Mannit hinzu. Die klare, saure, durch CO_2 nicht fällbare u. gegen den O_2 der Luft beständige Lsg. wird in mit der berechneten Menge n. alkoh. NaOH -Lsg. versetzten 95%ig. A. einlaufen gelassen. Hierbei fällt sofort das *Dinatriumsalz* des *Diaminodioxarsenobenzols* zusammen mit NaCl u. Mannit als sandiges, nahezu wasserfreies, gelbes Pulver aus. Man wäscht den filtrierten Nd. mit A. aus u. trocknet. Das Prod. ist in k. W. ll. mit gelber Farbe u. alkal. Rk. Die beständige wss. Lsg. ist unmittelbar zu intravenösen Injektionen geeignet. (A. P. 1550109 vom 6/7. 1921, ausg. 18/8. 1925.) SCH.

Frédéric Lehnhoff-Wild, Paris, *Metallverbindungen der 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol-N-methylschwefligen Säure*. Zu dem Ref. nach E. P. 232612; C. 1925. II. 1226 ist nachzutragen, daß die Zn-Verb. in W. ll. mit gelber Farbe, in den üblichen organ. Lösungsm. unl. ist. Auf Zusatz von NI_3 u. Alkalien dunkelt die wss. Lsg. nach, ohne daß Zn ausfällt. Die vollständig neutral reagierenden, das lebende Gewebe nicht angreifenden, wenig oxydierbaren Prodd. zeigen gegenüber den Ausgangsstoffen eine 8—15mal geringere Toxizität. (F. P. 592975 vom 17/4. 1924, ausg. 13/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Haco-Gesellschaft A.-G., Bern, Bern, Schweiz, *In Wasser lösliche, organische Wismutkomplexverbindungen*. Zu dem Ref. nach A. P. 1494943; C. 1924. II. 1519 ist nachzutragen, daß die Bi-Verb. der *Gallocyaninsulfosäure* durch Erhitzen einer wss. Lsg. der Sulfosäure mit Bi-Subnitrat erhalten, ein schwarzes, Wolle in blauen, tannierte Baumwolle in mehr rotstichig blauen Tönen färbendes Pulver ist. — Die durch Erhitzen einer wss. Lsg. von *1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure* mit $\text{Bi}(\text{OH})_3$ erhaltliche *Bi-Komplexverb.* ist ein schwarzes Pulver. (D. R. P. 418058 Kl. 12q vom 22/12. 1923, ausg.-27/8. 1925. Schwz. Prior. 20/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, und Paul Zickmann, Mannheim-Freudenheim, *Herstellung von Protocatechusäure und Brenzcatechin* durch Verschmelzen von Lignin mit Alkalihydroxyden, dad. gek., daß man die Alkalischmelze unter gleichzeitigem Zusatz von naszierenden H_2 entwickelnden Reduktionsmitteln, wie Zn-Staub oder Al-Pulver, ausführt. — Es gelingt so, die Weiteroxydation der aus dem Lignin entstandenen *Protocatechusäure* zu Oxalsäure in der Alkalischmelze

zu verhindern. Neben Protocatechusäure entstehen in der Regel auch mehr oder weniger geringe Mengen *Brenzcatechin*. Durch Abspalten von CO₂ in bekannter Weise kann auch die gesamte Säure in das *Brenzcatechin* übergeführt werden. Z. B. wird *Lignin* mit KOH u. W. unter Zusatz von Zn Staub bei ca. 250° verschmolzen. Nach dem Erkalten wird in W. gel., mit H₂SO₄ angesäuert u. die abgeschiedene *Protocatechusäure* durch ein mit W. nicht mischbares Lösungsm. ausgezogen, das Lösungsm. abgedampft u. das Rohprod. umkrystallisiert. (D. R. P. 418219 Kl. 12q vom 31/7. 1923, ausg. 26/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Herbert W. Daudt**, Penns Grove, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Benzoesäure*. Phthalsäure oder deren Salze oder Gemische beider (saure Salze) werden in wss. Lsg. auf 150—300° erhitzt. — Z. B. wird ein Gemisch äquimolekularer Teile *Phthalsäure* u. *Na-Phthalat* in wss. Lsg. unter Druck 20 Stdn. auf 260—265° erhitzt, das Reduktionsprod. in NaOH in geringem Überschuß gel., die Lsg. filtriert u. durch Zusatz von H₂SO₄ die *Benzoesäure* ausgefällt. Diese wird in üblicher Weise gereinigt. Anstelle des Na-Phthalats lassen sich andere Alkalimetallsalze, das NH₄-Salz, ferner Erdalkalimetallsalze, das Mg-, Cu-, Fe-, Ni-, Co-, Zn-, Al- u. Mn-Salz verwenden. (A. P. 1551373 vom 2/6. 1923, ausg. 25/8. 1925.) SCHOTTL.

Ketoid Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **D. A. Nightingale**, Butler Pike, Ambler, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Acetylsalicylsäure*, gek. durch die Einw. von *Keten* auf *Salicylsäure*. — Z. B. wird *Salicylsäure* in Ä. gel. u. in die Lsg. *Keten* bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Verdampfen des Ä. bleibt die *Acetylsalicylsäure* in nadelförmigen Krystallen zurück. (E. P. 237574 vom 22/6. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925. Prior. 22/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, übert. von: **Edwin R. Littmann**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von 3-Nitrophthalsäure*. Kurzes Ref. nach Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1980; C. 1925. II. 1673 [LITTMANN]. Nachzutragen ist folgendes: Zur Nitrierung des *Phthalsäureanhydrids* gibt man zu 1 Mol. des Anhydrids unter Rühren je 3 Moll. konz. HNO₃, D. 1,42, u. H₂SO₄, D. 1,84, erhitzt das Gemisch 2—3 Stdn. auf 95°, kühlt dann auf 50—60° ab u. läßt allmählich unter starkem Rühren in W. einlaufen. Der Nd. wird mit Bzl. verrührt, das Bzl. zur Hälfte abdest. u. der Rückstand abfiltriert bezw. durch Vakuumdest. vom Rest des Bzl. befreit. Die reine *3-Nitrophthalsäure*, gelbe Krystalle, schm. bei 198°. Das Verf. macht die bisher erforderliche Verwendung von rauchender HNO₃ entbehrlich. (A. P. 1549885 vom 1/4. 1925, ausg. 18/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Chemical Foundation, Inc., übert. von: **Asa Willard Joyce**, Newark, New Jersey, V. St. A., *Darstellung von Arylthioglykolsäuren*. Diazoverbb. von o-Aminoarylthioglykolsäuren werden in saurer Lsg. mit aliphat. Alkoholen u. Reduktionsmitteln, wie metall. Fe, Zn, SnCl₂, bezw. in alkal. Lsg. mit den Alkoholen u. Na-Stannit oder Na₂S₂O₄ behandelt. — Die *Arylthioglykolsäuren* werden ohne gleichzeitige B. von Oxy- oder Alkoxyverb. erhalten. Beispiele sind angegeben für die Herst. der s. *5-Chlor-3-methyl-1-phenylthioglykolsäure* aus der *2-Diazo-3-methyl-5-chlor-1-methylphenylthioglykolsäure* durch Einw. von A., Fe-Spänen u. H₂SO₄, — bezw. von A. u. SnCl₂, — bezw. von A., Zn (granuliert) u. H₂SO₄, — bezw. durch Einw. von A. u. Na-Stannit oder Na₂S₂O₄ auf die mit Na₂CO₃ schwach alkal. gemachte Lsg. der *Diazoverb.* — Analog erhält man aus der *2-Amino-5-chlor-1-phenylthioglykolsäure* die *3-Chlor-1-phenylthioglykolsäure*. (Hierzu vgl. auch Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, D. R. P. 360425; C. 1923. II. 407.) (A. P. 1550075 vom 5/7. 1924, ausg. 18/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., übert. von: **Otto Eisleb**, Hofheim a. Taunus, *Herstellung von p, N-Monoalkyl- und p, N-Mono-*

alkyloxyalkylaminobenzoessäurealkaminestern. Man verestert entweder N-Monoalkyl- oder N-Monoalkyloxyalkylderiv. der p-Aminobenzoessäure mit Aminoalkoholen oder behandelt p-Aminobenzoessäurealkaminester mit alkylierenden oder alkyloxyalkylierenden Mitteln nach den üblichen Methoden. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von p-aminobenzoesauren K u. n. Propylbromid erhitzt. Die entstandene *p, N-Propylaminobenzoessäure*, aus Bzl. Krystalle, F. 165—168°, der empir. Zus. $C_{10}H_{16}O_2N$, u. β -Diäthylaminoäthylalkohol werden in Toluol gel. oder suspendiert, das Gemisch mit HCl-Gas gesätt. u. im Ölbade unter langsamem Einleiten eines HCl-Stromes auf ca. 150° erhitzt. Hierbei dest. im Verlauf von 8 Stdn. Toluol u. W. über. Nach dem Abkühlen wird der in W. gel. Rückstand von der Toluolschicht befreit u. der freie *p, N-Propylaminobenzoessäurediäthylaminoäthylester* mit Na_2CO_3 aus der wss. Lsg. abgeschieden. Das auf Lackmus neutral reagierende krystallin. *Monochlorhydrat*, $C_{16}H_{26}O_2N_2, HCl$, schm. bei 103—104°. — Verestert man die durch Einw. von β -Chloräthylmethyläther, $Cl-CH_2-CH_2-OCH_3$, auf *p-aminobenzoesaures Na* erhaltliche *p, N, \beta*-Methoxyäthylaminobenzoessäure, aus A. Krystalle, F. 159—161°, mit Äthylenchlorhydrin in Ggw. von HCl u. behandelt den *Methoxyäthylaminobenzoessäure-\beta*-chloräthylester mit Diäthylamin, so geht er in den *p, N, \beta*-Methoxyäthylaminobenzoessäurediäthylaminoäthylester, $C_{16}H_{26}O_2N_2$, farb- u. geruchloses Öl, Kp.₀ 245°, über; *Monochlorhydrat*, Krystalle, F. 86°. — Die durch Einw. von *Allylbromid* auf *p-aminobenzoesaures Na* erhaltliche *p, N-Allylaminobenzoessäure*, aus Bzl. Krystalle, F. 144—146°, geht bei Veresterung mit A. u. H_2SO_4 in den *Äthylester*, aus Bzl. Krystalle, F. 60—62°, u. dieser beim Erhitzen mit β -Diäthylaminoäthylalkohol in Ggw. von etwas $NaOC_2H_5$ unter Verdrängung des Äthylrestes in den *p, N-Allylaminobenzoessäure-\beta*-diäthylaminoäthylester, schwach gelbliches Öl, Kp.₁₀ 232°, von der Zus. $C_{16}H_{24}O_2N_2$, über. — Der *p, N-Propylaminobenzoessäureäthylester*, F. 70°, gibt beim Erhitzen mit γ -Diäthylaminopropylalkohol in Ggw. von $NaOC_2H_5$ unter Abspaltung von A. den *p, N-Propylaminobenzoessäure-\gamma*-diäthylaminopropylester, $C_{17}H_{26}O_2N_2$; *Monochlorhydrat* aus Essigester Nadeln, F. 113°. — Analog erhält man aus dem *p, N, i-Amylaminobenzoessäureäthylester*, Krystalle, F. 68° u. *Diäthylaminoäthylalkohol* den *p, N, i-Amylaminobenzoessäure-\beta*-diäthylaminoäthylester, $C_{18}H_{28}O_2N_2$, hellbraunes Öl, — aus dem *p, N-Propylaminobenzoessäureäthylester* u. β -Piperidinoäthylalkohol den *p, N-Propylaminobenzoessäure-\beta*-piperidinoäthylester, $C_{17}H_{26}O_2N_2$; *Monochlorhydrat* aus A.-Essigester Krystalle, F. 157—158°, — u. aus dem *p, N, \beta*-Methoxyäthylaminobenzoessäureäthylester, Öl, Kp.₀ 199—200°, u. β -Piperidinoäthylalkohol den *p, N, \beta*-Methoxyäthylaminobenzoessäure-\beta-piperidinoäthylester, $C_{17}H_{26}O_2N_2$; *Monochlorhydrat*, Krystalle, F. 138°. — Den *p, N-Propylaminobenzoessäure-\beta*-diäthylaminoäthylester, Kp.₇ 217°, kann man auch durch Erhitzen von *p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthylester* mit n. Propylbromid unter Zusatz von Propylalkohol als Verdünnungsmittel, — den *p, N, \beta*-Methoxyäthylaminobenzoessäure-\beta-diäthylaminoäthylester durch Erhitzen des *p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthylesters* mit β -Chloräthylmethyläther unter Zusatz von Äthylenglykol erhalten. Die N-monosubstituierten Aminobenzoessäurealkaminester finden therapeut. Verwendung als *Oberflächenanästhetica*, insbesondere zur Anästhesie der Schleimhäute, wobei sie das Cocain in seiner Wrkg. erheblich übertreffen. (A. P. 1550350 vom 5/1. 1925, ausg. 18/8. 1925.)

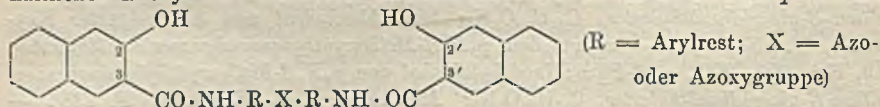
SCHOTTLÄNDER.

The Naugatuck Chemical Company, Naugatuck, Connecticut, übert. von: Iwan Ostromislensky und Morris G. Shepard, New York, V. St. A., *Verfahren zum Haltbarmachen von Styrol.* Man setzt zum Styrol oxydierend wirkende organ. Verb., die ihren O_2 nicht in Gasform abgeben. — Solche Stoffe sind *Chinone*, *Mononitronaphthalin*, *Trinitrotoluol*, *Nitro-*, *Dinitro-*, *Trinitrobenzol* u. *Trinitroaminobenzol*. Am wirksamsten erweisen sich *Chinon*, *Trinitrobenzol* u. *Trinitrotoluol*. Ein Zusatz dieser Stoffe von 25—1% zu der angewandten Menge Styrol, das als solches oder in Lsg. benutzt werden kann, verhindert bis zu Temp. von 170° weitgehend

die Polymerisierung des Styrols. (A. PP. 1550323 u. 1550324 vom 24/4. 1924, ausg. 18/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Eberhard Meyer, Troisdorf b. Köln a. Rh., und **Walther Claasen**, Köln a. Rh., Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen, aus Pinenchlorhydrat, dad. gek., daß man die Alkalisalze niederer Fettsäuren in Ggw. von Phenolen oder Naphtholen einwirken läßt. — Z. B. wird ein Gemisch von techn. Phenol, geschmolzenem *K-Acetat* u. *Pinenchlorhydrat* bis zur beendeten Umsetzung unter gutem Rühren an Rückflußkühler erhitzt, hierauf aus dem Ölbad das Camphen zusammen mit der frei gewordenen $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ überdest., bis sämtliches Camphen übergegangen ist. Beim Versetzen des Destillats mit K_2CO_3 -Lsg. scheidet sich das Camphen paraffinartig erstarrend in einer Ausbeute von 96% der Theorie über der Salzlsg. ab. Gleichzeitig wird der Eg. als *K-Acetat* zurückgewonnen. Bei dem Verf. ist nicht das Alkaliacetat das halogenabspaltende Mittel, sondern das durch Umsetzung von Alkaliacetat u. Phenol in statu nascendi sich bildende Phenolalkali, während die freierwende $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ als Verdünnungsmittel dient u. ein Überhitzen der M. verhindert. Das Phenolalkali setzt sich mit dem Pinenchlorhydrat zu Alkalichlorid, Phenol u. Camphen um. Infolge der mit dieser Arbeitsweise erzielten Herabsetzung der Reaktionstemp. wird eine Verharzung sowohl des gebildeten Camphens, als auch des angewandten Phenols, das gleichzeitig als Lösungsm. dient u. die quantitative Umsetzung erleichtert, vermieden. Mit dem Verf. ist ferner eine ganz erhebliche Verkürzung der Reaktionsdauer, statt 24- bezw. 70—75-std. Erhitzen nur 8-std., verbunden. (D. R. P. 418 057 Kl. 12o vom 20/1. 1924, ausg. 25/8. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., übert. von: **Georg Kalischer**, Mainkur b. Frankfurt a. M., und **Karl Keller**, Frankfurt a. M., Herstellung von Derivaten der 2,3-Oxynaphthoesäurearylide. Man kondensiert entweder das Chlorid der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure oder der O-Acylderivv. mit aromat. Diaminooxy- oder -azoverbb. u. spaltet gegebenenfalls den Acylrest ab, bezw. behandelt Nitroarylide der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure in alkal. Lsg. mit Reduktionsmitteln, wie Glucose, Na_2S , H_3AsO_3 , Zn-Staub oder CH_2O . — Die so erhältlichen Azoxy- oder Azoverbb. nachstehender Zus. finden als Zwischenprodd. für



die Herst. von Azofarbstoffen Verwendung. Man löst z. B. das *m-Nitranilid* der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure in h. wss. NaOH, gibt eine wss. Glucoselsg. hinzu, erhitzt auf ca. 65° u. hält die Temp. während 1—2 Stdn. auf 60—70°. Aus der gelblichen braunen Lsg. wird das Reduktionsprod. mit NaCl als Na-Salz abgeschieden, mit Mineralsäure zerlegt u. durch Umlösen aus h. verd. NaOH gereinigt. Das *s. Bis-2,3-oxynaphthoyl-m,m'-diaminoazoxybenzol*, aus Nitrobenzol bräunliche Krystalle, zers. sich oberhalb 285° ohne zu schmelzen, in H_2SO_4 mit kräftig gelber Farbe l., in organ. Lösungsmm. erheblich schwerer l. als der Ausgangsstoff, so swl. in Eg. u. Chlorbenzol. — Ein Reduktionsprod. von ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man in analoger Weise aus dem 2-Methyl-3-nitroanilid der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. Ebenso lassen sich als Ausgangsstoffe die Kondensationsprodd. der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure mit 1-Methoxy-2-amino-4-nitrobenzol —, 1-Chlor-2-amino-4-nitrobenzol —, *p-Nitranilin* —, 1-Methyl-2-amino-4-nitrobenzol —, 1-Chlor-2-amino-5-nitrobenzol —, 1-Methoxy-2-amino-5-nitrobenzol —, 1-Chlor-2-amino-4-methoxy-5-nitrobenzol —, 1-Methoxy-2-amino-4-chlor-5-nitrobenzol —, 1-Methoxy-2-amino-4-methyl-5-nitrobenzol —, 1,4-Dimethoxy-2-amino-5-nitrobenzol u. andere verwenden. (A. P. 1552 058 vom 24/3. 1925, ausg. 1/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: Guillaume de Montmollin und Josef Spieler, Basel, Schweiz, 4,4'-Dioxy-1,1'-dinaphthylketon. (A. P. 1547102 vom 10/4. 1923, ausg. 21/7. 1925. — C. 1923. II. 1090.) SCHOTTI.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: Georg Schroeter, Berlin), Darstellung von Phenolderivaten des Tetrahydronaphthalins, 1. dad. gek., daß man techn. oder reines Tetrahydronaphthalin im Dunkeln in Ggw. von Halogenüberträgern chloriert, das Chlorierungsprod. mit H₂SO₄ sulfoniert, das hierbei entstehende Gemisch von 1- u. 2-Chlortetrahydronaphthalinsulfosäure durch Überführung in ihre Salze trennt, diese oder die daraus gewonnenen Alkalisalze durch Erhitzen mit wss. Lauge auf höhere Temp. in die entsprechenden Oxy-sulfosäuren überführt, worauf man aus diesen durch Kochen mit Säuren das 1- u. 2-Oxytetrahydronaphthalin gewinnt. — 2. dad. gek., daß man das aus Tetrahydronaphthalin erhaltene Chlorierungsgemisch fraktioniert sulfoniert. — 3. dad. gek., daß man zwecks Gewinnung mehrwertiger Phenolderiv. die nach 1. gewonnenen reinen Oxytetrahydronaphthalinsulfosäuren durch bei gewöhnlicher Temp. erfolgende Behandlung mit der berechneten Menge Halogen in die Halogenoxytetrahydronaphthalinsulfosäuren u. diese nach 1. durch Verkochen mit Alkali in die Dioxytetrahydronaphthalinsulfosäuren überführt, worauf man aus diesen durch Hydrolyse nach 1. die Dioxytetrahydronaphthaline gewinnt. — Das Verf. bietet gegenüber der Alkalischmelze der Tetrahydronaphthalinsulfosäuren den Vorteil, daß die Hydrolyse in wss. Lsg. u. bei niedrigeren Temp. vor sich geht, so daß von vornherein Umlagerungen oder Zers. ausgeschaltet werden. Durch fraktionierte Sulfonierung eines Gemisches von 1- u. 2-Chlortetrahydronaphthalin kann die Darst. der einzelnen isomeren Chlortetrahydronaphthalinsulfosäuren vereinfacht werden. Behandelt man nämlich das Chlortetrahydronaphthalin-gemisch mit weniger als der theoret. Menge konz. H₂SO₄, so wird im wesentlichen nur 1-Chlortetrahydronaphthalin in die 1-Chlortetrahydronaphthalin-4-sulfosäure umgewandelt, während das 2-Chlortetrahydronaphthalin unverändert bleibt. Aus diesem kann dann durch Sulfonierung die bisher unbekannt 2-Chlortetrahydronaphthalin-1-sulfosäure gewonnen werden. Z. B. wird in techn. Tetrahydronaphthalin bei Ggw. von Fe-Draht unter Vermeidung von erheblichen Temperatursteigerungen, sowie Ausschluß von Licht nicht zu schnell Cl₂ eingeleitet. Nach Aufnahme der theoret. Menge Cl₂ u. Trennung vom Katalysator wird das Chlorierungsgemisch fraktioniert. Neben geringen Mengen unverändertem Tetrahydronaphthalin, sowie Dichlortetrahydronaphthalin wird als Hauptprod. eine farblose Fl., Kp.₁₁ 123—125°, D.²⁰ 1,132, erhalten. Diese wird mit 10% SO₂ enthaltender H₂SO₄ digeriert, wobei sich in der Wärme die überschüssige wss. H₂SO₄ u. das Sulfosäuregemisch scharf trennen, so daß die H₂SO₄ abgelassen u. nach Zusatz der genügenden Menge SO₂ von neuem verwendet werden kann. Die beim Abkühlen erstarrte u. in W. gel. Sulfosäureschicht wird mit MgO erwärmt. Dabei bleibt das Mg-Salz der 1-Chlortetrahydronaphthalin-4-sulfosäure ungel., während das Mg-Salz der 2-Chlortetrahydronaphthalin-1-sulfosäure in Lsg. geht u. nach Filtration beim Erkalten sich in Krystallblättern ausscheidet. Analoge Löslichkeitsunterschiede zeigen die anderen Salze der isomeren Chlorsulfosäuren, wie die Na-Salze. Zur Hydrolyse wird das wl. Mg-Salz der 1-Chlortetrahydronaphthalin-4-sulfosäure in das Na-Salz übergeführt u. dieses trocken mit 20%ig. NaOH mehrere Stdn. unter Druck auf 200° erhitzt. Aus der eingengten Lsg. scheidet sich das Na-Salz der 1-Oxytetrahydronaphthalin-4-sulfosäure, Krystallpulver, quantitativ ab. Beim Kochen mit konz. HCl oder mäßig verd. H₂SO₄ geht es unter Abspaltung der SO₂H-Gruppe in reines 1-Tetrahydronaphthol über. — Analog erhält man aus dem Mg-Salz der 2-Chlortetrahydronaphthalin-1-sulfosäure mit wss. NaOH das Na-Salz der 2-Oxytetrahydronaphthalin-1-sulfosäure, Krystalle; die freie Säure u. ihre Salze sind in W. erheblich leichter l. als die der isomeren 2-Oxytetrahydronaphthalin-3-sulfosäure. Kocht man das Na-

Salz der 1-Sulfosäure mit rauchender HCl, so erhält man glatt das reine 2-Tetrahydronaphthol, F. 61—62°. — Durch Erhitzen des auf Zusatz von 1 Mol. Br zur wss. Lsg. des Na-Salzes der 2-Oxytetrahydronaphthalin-1-sulfosäure erhaltenen, in W. sil. Na-Salzes der 2-Oxy-3-bromtetrahydronaphthalin-1-sulfosäure mit 20% ig. NaOH während mehrerer Stdn. unter Druck auf 200° entsteht das Na-Salz der 2,3-Dioxytetrahydronaphthalin-1-sulfosäure u. aus diesem durch Kochen mit konz. KCl unter Abspaltung der SO₃H-Gruppe das 2,3-Dioxytetrahydronaphthalin. (D. R. P. 417927 Kl. 12o vom 2.9. 1922, ausg. 21/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Weil, Hamburg, und Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer A.-G., Hamburg-Billbrook, Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem Anthracen. Zu dem Ref. nach E. P. 172966; C. 1922. II. 700 ist folgendes nachzutragen: Die Dest. des Rohanthracens mit hochsd. organ. Lösungsnum., wie Gasöl, Vaselineöl oder ähnlichen Petroleum-KW-stoffen, kann auch unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf erfolgen. — Setzt man zu dem Gemisch von Rohanthracen u. hochsd. Lösungsm. noch KOH zur Bindung des im Anthracen enthaltenen Carbazols, so wird neben Carbazolkalium Anthracen in einer Reinheit von weit über 90% gewonnen. Die Trennung von Anthracen u. Carbazol aus Rohanthracen beliebiger Herkunft ist so in einem Arbeitsgang möglich. Z. B. werden in einer mit Rührwerk, Mannloch, Thermometer, sowie auf- u. absteigendem Kühler versehenen gußeisernen Destillationsblase 25% ig. Rohanthracen u. Gasöl, D. 0,840, auf 70° erwärmt. Hierauf gibt man feingepulvertes KOH hinzu u. steigert, nach Ausschaltung des absteigenden Kühlers unter gutem Rühren die Temp. langsam auf 250°, schaltet den absteigenden Kühler ein u. dest. Aus dem in einer Vorlage aufgefangenen Destillat krystallisiert das Anthracen in hellgelben Kryställchen aus, die von der Mutterlauge abgetrennt werden. Durch Nachwaschen mit Bzn. u. Trocknung wird das Anthracen in einem Reinheitsgrad von mindestens 90% erhalten. Der Destillationsrückstand wird mit W. ausgekocht, wobei das Carbazolkalium in Carbazol u. KOH zers. wird. Man saugt das Rohcarbazol ab, trocknet u. dest. es mit Gasöl (vgl. hierzu D. R. P. 386742; C. 1925. I. 302). Hierbei wird das Carbazol in einem Reinheitsgrad von 95—98% gewonnen. — Führt man nach Zugabe des KOH die Dest. unter vermindertem Druck, z. B. von 626,5 mm, aus, so erniedrigt sich die Destillations-temp. auf ca. 180—200°. (A. P. 1548920 vom 26/12. 1923, ausg. 11/8. 1925. E. P. 221999 vom 20/11. 1923, ausg. 26/10. 1925. Zus. zu E. P. 172966; C. 1922. II. 700. F. P. 554762 vom 4/8. 1922, ausg. 16/6. 1923. D. Prior. 27/5. 1922. Schwz. P. 107854 vom 16/10. 1923, ausg. 17/11. 1924.) SCH.

Leopold Weil, Hamburg, und Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer A.-G., Hamburg-Billbrook, Verfahren zur Gewinnung von reinem Anthracen und reinem Carbazol aus Rohanthracen. Die bei der Dest. von Rohanthracen mit hochsd. KW-stoffen entstehenden Dämpfe werden über oder durch KOH geleitet. — Hierbei wird das in den Dämpfen enthaltene Carbazol an KOH gebunden, während aus dem übergegangenen Destillat Anthracen carbazolfrei auskrystallisiert. — Z. B. wird Rohanthracen mit Gasöl erhitzt. Die Dest. beginnt bei ca. 250°. Man leitet nun die Destillationsdämpfe in ein auf 150—160° gehaltenes, mit feinen KOH-Körnchen beschicktes rotierendes Rohr. Während der Dest. nimmt das KOH langsam infolge B. von Carbazolkalium eine rötlichbraune Farbe an. Das vom Carbazol freie Anthracen verläßt das Rohr mit dem Gasöl u. dest. in eine Vorlage, in welcher aus dem Destillat das reine Anthracen in einem Reinheitsgrad von weit über 90% auskrystallisiert. Der aus Carbazolkalium u. etwas freiem KOH bestehende Röhreninhalt wird in W. gel., das ausgeschiedene Rohcarbazol filtriert u. getrocknet. Durch einmalige Dest. mit hochsd. KW-stoffen oder durch Krystallisation wird das Carbazol in hohem Reinheitsgrad gewonnen. — Man kann auch die Rohanthracen-Gasöldämpfe durch geschmolzenes, auf 260—300° erhitztes KOH

leiten u. sonst wie vorher verfahren. (E. P. 210742 vom 20/11. 1923, ausg. 26/3. 1924. D. Prior. 30/1. 1923. Zus. zu E. P. 172966; C. 1922. II. 700. F. P. 28684 vom 24/1. 1924, ausg. 18/3. 1925. D. Prior. 30/1. 1923. Zus. zu F. P. 554762; vorst. Ref. Schwz. P. 108190 vom 16/10. 1923, ausg. 19/12. 1924. Zus. zu Schwz. P. 107854; vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Hans Eduard Fierz-David, Kilchberg b. Zürich, *Reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon*. (E. P. 237100 vom 28/7. 1924, ausg. 14/8. 1925. — C. 1924. II. 1514. 1925. II. 432 [D. R. P. 413380].)

SCHOTTLÄNDER.

Badische-Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: Heinrich Neresheimer), Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*, dad. gek., daß man im Isoxazolring nicht substituierte Anthrachinonisoaxazole in saurer Lsg. oder Suspension mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. — Die letzteren wirken hierbei oxydierend unter B. der entsprechenden Anthrachinonisoaxazolone. Z. B. wird in eine Suspension von Anthrachinonisoaxazol in 62%_{ig}. H₂SO₄ bei 50—60° solange Cl₂ eingeleitet; bis eine filtrierte Probe sich in NH₃ vollständig mit gelbgrüner Farbe löst. Man verd. mit W., filtriert u. wäscht mit W. aus. Das in konz. H₂SO₄ mit braungelber, in Alkalien mit blauer, schnell nach gelbgrün umschlagender Farbe l. Reaktionsprod. der empir. Zus. C₁₅H₇O₄N, aus sd. Bzl. gelbbraune Nadeln, F. 214—215°, geht durch Einw. von Reduktionsmitteln, wie alkal. Na₂S₂O₄-Lsg., leicht in 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure über. — Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erhitzen des Anthrachinonisoaxazols mit Eg. u. Br auf 70—80°. — In analoger Weise erhält man aus dem 5-Nitroanthrachinonisoaxazol das entsprechende Isoxazolonderiv. Die Prodd. dienen zur Herst. von Farbstoffen. (D. R. P. 418270 Kl. 12p vom 16/8. 1923, ausg. 31/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Knoll & Co. und Heinrich Boie, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Derivates des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyliminopyrins*, dad. gek., daß man molekulare Mengen des Iminopyrins u. der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure aufeinander einwirken läßt. — Man erwärmt z. B. die Komponenten mit W. bis zur Lsg. u. verd. entweder die Lsg. auf die gewünschte Stärke oder dampft sie zur Trockne ein. Die in W. mit neutraler Rk. sl. Verb. wird durch Na₂CO₃, also auch durch die Alkalität des Blutes, nicht wieder in ihre Komponenten gespalten. Das in Form von Lsgg. u. zur parenteralen Einverleibung Verwendung findende Salz entfaltet wertvolle therapeut. Eigenschaften bei *Arthritis deformans* u. *periarthrit. Prozessen*, die den bekannten Standardpräparaten der Pyrazolonreihe versagt sind. (D. R. P. 418496 Kl. 12p vom 5/6. 1924, ausg. 9/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Ketonen der Pyridinreihe*, dad. gek., daß man auf Oxymethylenverb. von Ketonen bzw. deren Salzen vom Typus: R·CO·CH:CHOH (R = Alkyl oder Aryl) NH₄-Acetat im Überschuß, in Ggw. von Eg., einwirken läßt, etwa gebildete NH₃-Verb. des Oxymethylenketons abtrennt u. das entstandene Pyridylketon nach üblichen Methoden abscheidet. — Die Prodd. dienen zur Herst. therapeut. wirksamer Präparate (hierzu vgl. auch BENARY u. PSILLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 828; C. 1924. II. 45). (D. R. P. 418218 Kl. 12p vom 23/11. 1923, ausg. 28/8. 1925.)

SCHO.

The Eli Lilly & Company, übert. von: Harley W. Rhodehamel und Elmer H. Stuart, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Herstellung der Halogenhydrate der 2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäure und ihrer Alkylester*. Man behandelt die Aminosäure oder ihre Alkylester mit der bzgl. Halogenwasserstoffsäure im Überschuß u. dampft ein oder löst die Aminosäure oder ihre Ester in A. oder Aceton, gibt zur Lsg. die molekulare Menge der Halogenwasserstoffsäure, läßt das Salz auskristallisieren, filtriert ab u. trocknet. — Hydrojodid der 2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäure, orangegelbe Krystalle, F. 268,5°, — Hydrobromid, citronengelbe Krystalle, F. 289°, — Hydrochlorid, citronengelbe Krystalle, F. 254,5°. —

Hydrojodid des *2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäureäthylesters*, orangefarbene Krystalle, F. 177°, — *Hydrobromid*, gelbe Krystalle, F. 176°, — *Hydrochlorid* u. *Hydrofluorid*, citronengelbe Krystalle, F. 171° bzw. 170—172°. — *Hydrojodid* des *2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäurepropylesters*, orangefarbene Krystalle, F. 164°, — *Hydrobromid* u. *Hydrochlorid*, citronengelbe Krystalle, F. 170° bzw. 148°. — *Hydrojodid* des *2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäure-n-butylesters*, orangefarbene Krystalle, F. 158°, — *Hydrobromid* u. *Hydrochlorid*, citronengelbe Krystalle, F. 158°, — *Hydrobromid* u. *Hydrochlorid*, citronengelbe Krystalle, F. 123—126°, bzw. 118°. — Zur Herst. des *Propyl-* u. *n. Butylesters* der *2-Phenyl-6-methylchinolin-4-carbonsäure* wird diese mit einem Überschuß des betreffenden wasserfreien Alkohols in Ggw. von HCl-Gas erhitzt. Die Ester, aus A. farblose Prismen, *Propylester*, F. 82°, *n. Butylester*, F. 64°, sind in sd. A. u. in Aceton ll., in W. nahezu unl. (hierzu vgl. auch THE ELI LILLY & CO., SHOULE u. MOMENT, A. P. 1 502 275; C. 1925. I. 902.) (A. P. 1552568 vom 14/5. 1921, ausg. 8/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin*. (E. P. 234962 vom 22/4. 1922, ausg. 2/7. 1925. — C. 1925. I. 1019.) FRANZ.

E. Bilhuber Inc., New York, V. St. A., übert. von: Hermann Vieth, Ludwigshafen a. Rh., *Doppelerbindungen aus Dimethylxanthenen und Erdalkalisalicylaten*. (A. P. 1547698 vom 2/2. 1924, ausg. 28/7. 1925. — C. 1925. I. 1913.) SCHOTTL.

Parke, Davis & Company, übert. von: Alphonso M. Clover, Detroit, Michigan, V. St. A., *Herstellung von Dibrombarbitursäure*. Man gibt zu einer gesätt. wss Lsg. von *Barbitursäure* bei Temp. unterhalb 40° Br, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle der *Dibrombarbitursäure* ab, versetzt das Filtrat mit neuen Mengen *Barbitursäure* u. wiederholt die Bromierung. (Can. P. 245806 vom 9/6. 1924, ausg. 30/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Verbindungen der Dialkyl- bzw. Arylalkylbarbitursäuren*. Molekulare Mengen von *Dialkyl-* bzw. *Arylalkylbarbitursäuren* u. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* werden durch Zusammenschmelzen oder gemeinsames Lösen in organ. Lösungsmm. innig gemischt, wobei jedoch die im E. P. 188521; C. 1923. IV. 692 beschriebene Herst. der *Doppelverb.* aus dem *Pyrazolonderiv.* u. der *i-Propylallylbarbitursäure* durch Zusammenschmelzen der Komponenten ausgenommen sein soll. — Beispiele sind angegeben für die Herst. folgender *Doppelverb.*: *Pyrazolonderiv.* u. *Dipropylbarbitursäure* durch Zusammenschmelzen im Paraffinbade, — *Pyrazolonderiv.* u. *Diäthylbarbitursäure* durch Erhitzen der Komponenten mit Aceton unter Rückflußkühlung, bzw. durch Zusammenschmelzen im Dampfbade, — *Pyrazolonderiv.* u. *Phenyläthylbarbitursäure* durch Lsg. in h. Aceton-A., — *Pyrazolonderiv.* u. *Diallylbarbitursäure* durch Zusammenschmelzen im Ölbade, — sowie *Pyrazolonderiv.* u. *i-Propylallylbarbitursäure* durch Kochen mit Bzl. unter Rückfluß, bzw. Lsg. in h. Aceton-A. (E. P. 237590 vom 10/7. 1925, Auszug veröff. 16/9. 1925, Prior. 23/7. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: Hermann Fritzsche und Paul Schaedeli, Basel, Schweiz, *Oxynaphthylsubstitutionsprodukte des 1,3,5-Triazins*. (A. P. 1551095 vom 23/7. 1924, ausg. 25/8. 1925. — C. 1925. II. 780 [Schwz. P. 107619 u. Zus.-Patt.]) SCHOTTLÄNDER.

William H. Volck, Watsonville, California, V. St. A., *Gewinnung von Strychnin und Brucin aus Brechnuß*. Die von Staub u. anderen Verunreinigungen befreiten Nüsse werden 12—16 Stdn. mit h. W. gequollen, hierauf das Gemisch mit NaHCO₃ schwach alkal. gemacht u. die in Lsg. gegangenen Alkaloide bei 70° aus dieser mit organ. Lösungsmm., wie Leichtpetroleum, leichtem Schmieröl, Chlf., CCl₄ oder

vegetabil. Ölen, extrahiert. Der Auszug wird mit wss. Mineralsäure, vorzugsweise H_3PO_4 , angesäuert u. aus ihm durch Zusatz von NaOH die Alkaloide in Freiheit gesetzt. (A. P. 1548566 vom 22/10. 1921, ausg. 4/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: **Otto Billeter** und **Arthur Stoll**, Basel, Schweiz, *Leichtlösliche Salze des Chinins*. (A. P. 1547726 vom 28/9. 1923, ausg. 28/7. 1925. — C. 1925. II. 782.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt (Erfinder: **Wilhelm Krauß**, Frankfurt a. M. und **Karl Koulen**, Oberursel), *Darstellung von Alkyläthern der Morphinreihe*, dad. gek., daß man Aminoxyde der Morphinreihe mit alkylierenden Mitteln behandelt u. nach der Alkylierung den O an der NH_2 -Gruppe in bekannter Weise abspaltet. — Z. B. wird eine wss. Suspension von *Kodein-N-oxyl* unter Rühren allmählich mit n. NaOH u. Dimethylsulfat versetzt. Nach eingetretener Lsg. leitet man einen Strom SO_2 im Überschuß ein u. scheidet das *Methylkodein* durch Ausschütteln mit Ä. nach Zusatz von NaOH ab. — In analoger Weise erhält man aus *Morphin-N-oxyl* durch Methylierung mit $SO_2(OCH_3)_2$ *Kodein*-, bezw. durch Äthylisierung mit $SO_2(OC_2H_5)_2$ *Äthylmorphin*. — Behandelt man *Dihydromorphin-N-oxyl* in wss. Suspension mit wss. NaOH u. $(CH_3O)_2SO_2$ u. spaltet nach beendeter Rk. das O-Atom mit $NaHSO_3$ u. HCl ab, so geht es in *Parakodin* über. Das Verf. bietet den Vorteil, daß die B. quartärer Verbb. bei der Alkylierung vermieden wird. (D. R. P. 418391 Kl. 12p vom 5/10. 1923, ausg. 9/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Shepherd Chemical Company, übert. von: **John P. Shepherd**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Cholesterin*. Man behandelt *Walrat* mit Alkalialkoholaten u. W., wobei der den Hauptbestandteil des Walrats bildende *Palmitinsäurecetyl ester* verseift wird, u. wäscht das unl. Cholesterin mit W. aus, um es von der Lsg. u. Emulsion von Alkalipalmitat, A. u. Cetylalkohol zu befreien. — Z. B. wird *Walrat* mit $NaOC_2H_5$ u. W. bei 50° verseift u. das Prod. mit kleinen Anteilen W. von Zeit zu Zeit auf einem baumwollenen Filtertuch durchknetet. Nach Entfernung des *Cetylalkohols*, des *palmitinsäuren Na* u. des A., wird das *Cholesterin* getrocknet. Es dient zur Herst. von *Salben*, *Zahnpasten* u. dgl. *Walrat* enthält größere Mengen *Cholesterin* (1,0—1,2%) als das bisher zu seiner Gewinnung vorzugsweise verwendete *Wollfett* bezw. *Eigelb*. (A. P. 1548216 vom 24/1. 1920, ausg. 4/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Rhenus, *Das Trocknen der Materialien in der Farbenindustrie*. Nach Erörterung der Vorbedingungen für rationelles Trocknen wird das Trocknen mittels Vakuum, mittels bewegter oder umlaufender Luft unter Anwendung künstlich erzeugter Wärme, mittels gewöhnlicher Luft, wie sie im Freien vorhanden ist, unter gleichzeitiger Verwendung der in der Atmosphäre vorhandenen Wärme, das Trocknen mittels stark umlaufender Luft ohne Anwendung künstlich erzeugter Wärme u. die in Betracht kommenden Arten der Wärmeerzeugung besprochen. (Farben-Ztg. 30. 2477—80. 2533—54. 2608—11. 2741—43. 2809—10. 1925.) SÜVERN.

Georg Schreider, *Die Ventilation in Färbereien*. Bemerkungen zu **FEHRMANN**, (MELLIANDS Textilber. 5. 465; C. 1925. II. 1095). Vf. verwendet für alle Entnebelungsanlagen selbsttätig wirkende Absauggeschächte. Besprechung der Luftzuführung. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 488. 1925. Saalfeld a. S.) SÜVERN.

J. B. Hill, **L. W. Nichols** und **H. C. Cowles, jr.**, *Prüfung der relativen Entfärbungskraft von Ton*. Die Verss. ergaben, daß die ursprünglich im Ton vorhandenen Mengen von W. von ausschlaggebender Bedeutung auf den Ausfall der Best. der Entfärbungskraft sind. (Ind. and Engin. Chem. 17. 818—19. 1925. Philadelphia [PA.]) GRIMME.

B. P., *Verwendung von Katanol W (Bayer) beim Nachdecken der Baumwolle in der Halbwollfärberei.* In der Halbwollstückfärberei hat ein Zusatz von Katanol zu dem Deckbad den Vorteil, daß es die Wolle gegen das Aufziehen des substantiven Farbstoffs reserviert. Das Decken kann bei 50° vorgenommen werden, übermäßig konz. Bäder fallen fort, der Griff ist gut. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 446. 1925.) SÜVERN.

E., *Elektrisches Papier.* Die Ursachen des Auftretens von Elektrizität beim Drucken werden besprochen u. Hinweise gegeben zur Beseitigung des Übelstandes. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 938—39. 1925.) SÜVERN.

A. Eibner, *Zur Lithoponefrage.* Im Handel kann lichtechte Lithopone verlangt werden. Es ist ebenso fabrikator. wie kaufmänn. Frage, ob künftig alle Lithoponesorten absolut lichtecht lieferbar sein werden für jene Zwecke, für die Lichtechtheit gefordert werden kann. (Farben-Ztg. 30. 2600—02. 1925. München.) SÜVERN.

Karl Wachwitz, *Oxydrot-Eisenoxyd-Polierrot.* Über die Herst. dieser Farben. (Tonind.-Ztg. 49. 866. 1925.) WECKE.

A. V. Blom, *Rostschutzfarben auf elektrolytischer Grundlage.* Gegenüber VAN DER WERDT (Farbe u. Lack 1925. 328; C. 1925. II. 1391) wird die Ansicht vertreten, daß jede elektrolyt. Rk. in der Farbhaut eine Lockerung durch Auftreten von Gasen bewirken muß, die die Lebensdauer des Anstrichs herabsetzt. Ein Schutzanstrich, in welchem jeglicher Ionenb. vorgebeugt, dürfte die längste Lebensdauer versprechen. Die Quellbarkeit der Farbhaut ist nach Möglichkeit herabzusetzen, um einen Ausschluß von Feuchtigkeit zu erzielen. (Farbe u. Lack 1925. 374.) SÜVERN.

Sedlaczek, *Porenfüller und Grundierungsmasse.* Porenfüller unter Anwendung von Firnissen, Harzen usw., ferner von Klebmitteln wie Dextrin, Gummi arabicum, von Eiweißstoffen u. von Härtungsmitteln werden nach der Patentliteratur besprochen. (Farben-Ztg. 30. 2796—98. 2865—66. 1925.) SÜVERN.

Junius D. Edwards und Robert I. Wray, *Über spezielle Eigenschaften von „Aluminiumfarben“.* (Vgl. Iron Age 115. 1715; C. 1925. II. 2231.) Al-Farben zeigen hohe Undurchlässigkeit für Licht u. erhöhen die Haltbarkeit anderer Farbmischungen, da sie gegen Veränderungen durch Sonnenstrahlen sehr unempfindlich sind. Desgleichen sind sie sehr dauerhaft gegenüber Einw. von W. (Ind. and Engin. Chem. 17. 639—40. 1925. New Kensington [P. A.]) GRIMME.

Felix Hebler, *Über die technische Auswertung von Sedimentationskurven.* Das Arbeiten mit dem Zweischenkel-Flockungsmesser, das Aufstellen von Sedimentationskurven u. die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse werden besprochen. Mit der Verallgemeinerung der Forderung nach größtmöglicher Dispersität muß man vorsichtig sein. Möglichst feine Verteilung ist nicht immer eine berechtigte Forderung, wichtig dagegen ist möglichst gleichmäßige Korngröße u. diese verbunden mit der charakterist. Korngröße wichtig. Die Sedimentationskurve soll sich möglichst der Graden nähern u. soll bezüglich der Richtung den für optimale Korngröße charakterist. Winkel mit der Ordinate einschließen. (Farben-Ztg. 30. 2732—34. 1925.) SÜVERN.

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Seine, Frankreich, *Bleichmittel.* Man verwendet in der Seitenkette am N halogenierte arom. Sulfonamide, wie das Chloramin des *p*-Toluolsulfamids, in Lsg. oder in Mischung mit Seife, Soda, Ricinusölsulfonsäure, man kann die Stoffe als Reinigungsmittel u. zum Bleichen von pflanzlichen oder tier. Fasern verwenden. (F. P. 590876 vom 22/2. 1924, ausg. 24/6. 1925.) FRANZ.

Ink-Out Manufacturing Co., Inc., V. St. A., *Bleichlösung.* Man leitet in eine 3%ig. Lsg. von Trinatriumphosphat Cl₃, bis 1% Cl aufgenommen ist, die Lsg. ist

haltbar, sie eignet sich zum *Entfernen von Tintenflecken*. (F. P. 586796 vom 2/10. 1924, ausg. 3/4. 1925.) FRANZ.

Josef Grünberg, Berlin, *Verfahren und Presse zur Herstellung von künstlerischen Drucken und Prägnungen*. Der zu bedruckende nachgiebige Stoff (Papier o. dgl.) wird durch eine elast. Wand eines Druckbehälters gegen den aus unnachgiebigem Material bestehenden Originalstock gepreßt. (D. R. P. 412570 Kl. 15k vom 30/11. 1922, ausg. 8/9. 1925.) MAI.

Chemische Fabrik Dr. A. Schmitz, Deutschland, *Reibeichtmachen von Färbungen*. Man behandelt Fette oder Öle, wie Ricinusöl, Olivenöl, mit H₂SO₄, führt die Prodd. in Seifen über, versetzt mit Gelatine, Leim oder dergl. u. vermischt mit Chlorkohlenwasserstoffen, CCl₄; man erhält eine sirupähnliche M., die auch in k., kalkhaltigem W. ohne B. eines Nd. von Kalkseife l. ist, durch Nachbehandeln gefärbter tier. oder pflanzl. Faser, insbesondere mit Eisfarben gefärbter Baumwolle, mit einem Bad, das 15—20 ccm dieser Fl. auf 1 Liter W. enthält, wird die Reibeichtheit der Färbungen erhöht. (F. P. 592452 vom 6/1. 1925, ausg. 3/8. 1925. D. Prior. 15/9. 1924.) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Bedrucken und Färben von pflanzlicher Faser*. Man bedruckt die pflanzliche Faser mit einer nötigenfalls verdickten, konz. Ätzalkalilauge oder einer alkoh. Lsg. von Alkalialkoholat u. läßt dann ein esterifizierend wirkendes Mittel, wie Säurechloride, -anhydride oder Sulfosäurechloride einwirken u. wäscht; beim Färben des bedruckten Gewebes mit substantiven Farbstoffen erhält man eine Weißreserve auf gefärbtem Grund, setzt man dem Alkali einen Farbstoff zu, so erhält man Buntreserven; buntgesprenkelte Muster erhält man, wenn man lose Baumwolle durch Bedrucken örtlich reserviert, mit loser Wolle vermischt u. dann erst mit einem bas. Farbstoff u. hierauf mit einem Bade, das einen substantiven u. einen sauren Farbstoff enthält, färbt; Batikmuster erhält man, wenn man die esterifizierten Teile des Gewebes in der üblichen Weise mit Wachs reserviert u. mit einem bas. Farbstoff färbt, erforderlichenfalls kann der Grund noch mit einem substantiven Farbstoff gefärbt werden. (E. P. 233704 vom 6/5. 1925, Auszug veröff. 1/7. 1925. Prior. 7/5. 1924.) FRANZ.

Durand & Huguenin, A.-G., Basel, Schweiz, *Bedrucken von Faserstoffen*. Man klotzt das Gewebe mit der Lsg. eines Esters einer Leukoverb. eines Küpenfarbstoffes u. einem Oxydationsmittel, das nur in saurer Lsg. wirksam ist; das so vorbehandelte Gewebe wird mit einem von Hydrosulfiten verschiedenen Reduktionsmittel, Natriumsulfit, -thiosulfat, bedruckt u. dann durch ein Säurebad genommen, hierbei wird die Färbung der nicht bedruckten Stellen entwickelt; zur Erzeugung von bunten Reserveeffekten setzt man der Druckpaste einen gegen Reduktionsmittel widerstandsfähigen Farbstoff zu. (E. P. 234829 vom 1/3. 1924, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 9/3. 1923. Zusatz zu E. P. 203681; C. 1924. I. 1109.) FRANZ.

Auguste Jean Escaich und Jean Paul Worms, Paris, *Färben von pflanzlichen und tierischen Fasern*. Man färbt aus einem Bade, das neben Metallsalzen oder -oxyden *Diaminophenole* oder *Diaminoresorcin* oder *Dinitroresorcin* enthält, eine Lsg. von *Diaminophenolhydrochlorid* u. Kupfersulfat liefert rote Färbungen. (E. P. 236131 vom 22/12. 1923, ausg. 23/7. 1925.) FRANZ.

Mauricette Charlotte Marchand, Seine, Frankreich, *Verzieren von Geweben aller Art*. Zum Bemalen der Stoffe verwendet man eine Lsg. von Nitrocellulose in Aceton u. Amylacetat, die mit den erforderlichen Farbstoffen, Pigmenten oder Metallpulvern vermischt ist; man kann die Muster vorher mit einer unverlöschlichen Tinte aufzeichnen, deren Farbe die Wrkg. der aufzubringenden Färbungen hebt. (F. P. 586105 vom 23/11. 1923, ausg. 16/3. 1925.) FRANZ.

Compagnie Lincrusta-Walton Française et Loreid Réunion, *Erzeugung von gewebeartigen Mustern*. Man überzieht ein Gewebe oder eine andere Unterlage,

wie Papier, mit einer Lsg. von Nitrocellulose oder Celluloseacetat, der glänzende Stoffe, wie Glimmer-, Metall- oder Glaspulver, oder matte Stoffe, wie Abfälle von Haaren, Korkpulver, zugesetzt sein können; nach dem Trocknen bringt man die Muster durch Handmalerei, Druck, Spritzen usw. auf u. behandelt mit Gaufrierkalandern; man kann auf diese Weise woll- oder baumwollähnliche Musterungen erzeugen. (F. P. 586121 vom 26/11. 1923, ausg. 16/3. 1925.) FRANZ.

A. Seloisse & G. Buyck, Seine, Frankreich, *Erzeugung von Mustern auf Geweben*. Man bringt das Gewebe zwischen zwei Platten, aus denen das Muster ausgeschnitten ist, u. taucht dann in das Färbbad, zum Färben in mehrfarbigen Mustern verwendet man Platten mit verschiedenen Mustern u. färbt dann der Reihe nach in den verschiedenen Farbbädern. (F. P. 586138 vom 18/7. 1924, ausg. 16/3. 1925.) FRANZ.

Maurice André Léonard, Seine, Frankreich, *Erzeugung von Mustern auf Geweben*. Man vermischt 200 g Pech, 10 g gelbes Wachs, 100 g Bzn. u. 20 g Terpentinöl; die Mischung verwendet man zum Auftragen der Muster, man färbt dann bei einer 80° nicht übersteigenden Temp. hierbei bleiben die mit der M. überzogenen Stellen ungefärbt, nach dem Färben löst man die M. mit Bzn. oder Trichloräthylen. (F. P. 586310 vom 28/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) FRANZ.

Frédé Lowe, Seine, Frankreich, *Erzeugung von Mustern auf Wolle enthaltende Gewebe*. Wolle enthaltende Gewebe werden mit verdickter Ätzalkalilauge bedruckt, getrocknet u. die bedruckten Stellen durch Bürsten entfernt. (F. P. 586509 vom 7/12. 1923, ausg. 28/3. 1925.) FRANZ.

Isaac Lévy und Louis Désiré Gimberg, Seine, Frankreich, *Mittel zum Trockenfärben*. Man vermischt ein etwa 25–50%ig. Lsg. eines stearinsäuren Alkalis in W. oder A. mit Milchsäure, gibt eine wss. Lsg. eines organ. Farbstoffes, Methylviolett, zu, erhitzt bis zur vollständigen Lsg. auf 60–80° u. vermischt mit Paraffin oder einem anderen wachsähnlichen Stoff, das Gemisch läßt man in Formen abkühlen; mit den erhaltenen Siften oder dergl. zeichnet man Muster auf Gewebe, Papier usw. u. fixiert die Färbungen durch Bügeln; anstelle der Milchsäure kann man auch Citronen-, Wein-, Apfel- oder Oxalsäure verwenden. (F. P. 591075 vom 16/8. 1924, ausg. 27/6. 1925.) FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Färben von Celluloseacetat*. (F. P. 586682 vom 29/9. 1924, ausg. 1/4. 1925. E. Prior. 9/10. 1923. — C. 1925. I. 2727.) FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Färben von Celluloseacetat*. (F. P. 588676 vom 29/9. 1924, ausg. 13/5. 1925. E. Prior. 11/10. 1923. — C. 1925. I. 1653 [E. P. 224681].) FRANZ.

Teinturerie de la Rize, Rhône, Frankreich, *Färben von Celluloseacetat*. Man behandelt Celluloseacetat mit einer Lsg. von etwa 1 kg Bariumhydroxyd u. 1 kg BaCl₂ in 100 Liter W. 15 Min. bis 2 Stdn. bei 50–70°, nach dem Spülen wird in der üblichen Weise mit substantiven Farbstoffen gefärbt. (F. P. 590738 vom 15/2. 1924, ausg. 22/6. 1925.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., James Baddiley und Henry Browning, jr., Manchester, *Färben von Celluloseacetat*. Man färbt Celluloseacetat aus der Küpe mit Chinonaryliden, Thiazinen, Azinen u. Oxazinen; der Farbstoff aus Benzochinon u. p-Chloranilin färbt braungelb, der aus Chloranil u. Anilin gelb, der aus Chloranil u. p-Aminophenol bronze, der aus α -Naphthochinon u. Anilin orange, aus α -Naphthochinon u. Diphenylamin violett, ebenso kann man die aus den Chinonaryliden durch Behandeln mit Schwefelnatrium, Schwefelchlorid erhältlichen Thiazinfarbstoffe verwenden. (E. P. 233813 vom 27/2. 1924, ausg. 11/6. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, übert. von: **Paul Onnertz**, Berlin-Wilmersdorf, *Färben von Pelzen, Haaren und dergl.* (A. P. 1536725 vom 22/11. 1924, ausg. 5/5. 1925. — C. 1925. I. 2660.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., James Baddiley und James Hill, Manchester, England, Erzeugung von grünstichgelben Färbungen auf Celluloseacetatseide. Man färbt mit Azofarbstoffen, die man aus den Diazoverbb. von Anilin, seinen Homologen oder Derivv. wie halogensubstituierte Aniline u. Toluidine u. 1,3-Dioxychinolin erhält. (E. P. 236037 vom 20/6. 1924, ausg. 23/7. 1925.) FRANZ.

J. R. Geigy, A.-G., Basel, Bedrucken von Acetylcellulose. Man setzt den Druckpasten arom. Sulfo- oder Carbonsäuren, ihre Substitutionsprodd. oder Salze mit oder ohne Zusatz von Schutzkolloiden u. Farbstoffe, die nur eine geringe Verwandtschaft zum Celluloseacetat haben, zu. (E. P. 231897 vom 27/3. 1924, ausg. 4/6. 1925. D. Prior. vom 31/3. 1923.) FRANZ.

Georges Gustave Urbain Marie Mairesse, Seine, Frankreich, Bedrucken von Gewebe, Leder u. dergl. Zwischen dem Gewebe u. der das Muster tragenden Druckwalze wird eine Bahn aus Celluloseestern, der Gelatinierungsmittel u. Pigmentfarbstoffe zugesetzt sein können, angeordnet. (F. P. 29272 vom 23/1. 1924, ausg. 10/7. 1925. Zus. zu F. P. 564300; C. 1924. I. 1597.) FRANZ.

Société d'Exploitation des Procédés d'Impression Sardou, Bouches du Rhône, Frankreich, Herstellung von Druckklischees durch Atzen von Kautschuk. Man befestigt eine dünne Schicht von vulkanisiertem Kautschuk auf wasserabstoßendem Papier mittels Fetten, bringt das Bild auf u. ätzt mit einem Gemisch von Salpetersäure u. Chromsäure oder Bichromaten u. wäscht mit Aceton oder alkoh. NaOH. (F. P. 587555 vom 15/10. 1924, ausg. 21/4. 1925.) FRANZ.

David J. Ogilvy, Cincinnati, V. St. A., Ruß. Unter beschränkter Luftzufuhr brennende Flammen von Naturgas, Mineralöl, Harz, Teer o. dgl. werden gegen in ständiger Drehung befindliche, mit W. getränkte porige Flächen geleitet. Die porigen Flächen bestehen aus Gewebstoffen, welche auf einen drehbaren Metall- oder Holzzylinder gespannt sind, oder aus drehbaren Zylindern aus gebranntem Ton, ungeglättetem Zement o. dgl. Die Tränkung der Flächen mit W. erfolgt durch oberhalb der Zylinder angeordnete gelochte Rohre. Der entstandene Ruß fließt mit dem ablaufenden W. in unterhalb der Zylinder befindliche Sammelgefäße. (A. P. 1550042 vom 28/7. 1919, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

Krebs Pigment & Chemical Company, Newport, übert. von: August Sonnin Krebs, Wilmington, V. St. A., Glühen von Rohlithopon. Das Glühen erfolgt in einem in ständiger Drehung befindlichen, wagerecht angeordneten Rohr, welches, um Anhaften des Lithopons an den Wänden zu verhüten, von Zeit zu Zeit erschüttert wird. An diese Muffel schließt sich ein etwas weiteres, mit Wärmeschutzm. bekleidetes Rohr, das in ein drittes mit Metalvorsprüngen ausgestattetes Rohr mündet, in dem sich das Lithopon abkühlt. Der ganze Vorgang vollzieht sich unter Luftabschluß. (A. P. 1551197 vom 14/4. 1923, ausg. 25/8. 1925.) KÜ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Schwarze Disazofarbstoffe. Man vereinigt die Diazoverb. der Benzaldehyd-azo-1-naphthylamine mit den Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure in Substanz, in Ggw. von Substraten oder auf der Faser; die Benzaldehydazonaphthylamine erhält man durch Vereinigen der Diazoverb. des m-Aminobenzaldehyds mit 1-Naphthylaminen, die in 4-Stellung kuppeln können, zum Tränken der Faser verwendet man z. B. die alkal. Isgg. 2,3-Oxynaphthoesäurenaphthylamide; die Echtheit der erhaltenen Färbungen kann durch Nachbehandeln mit Kupfersalzen noch erhöht werden. (F. P. 592138 vom 26/1. 1925, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., und Herbert Henry Hodgson, Manchester, Monoazofarbstoffe für Wolle. Man vereinigt die Diazoverbb. der Methyl- oder Äthyläther von Aminothiophenolen mit Naphtholsulfonsäuren oder die Diazoverbb. der Aminothiophenoläthersulfonsäuren mit Azofarbstoffkomponenten, wie Salicylsäure,

Die Aminothiophenoläther kann man durch Reduktion von *o,o'*-Dithioanilin, *p,p'*-Dithioanilin, 5,5'-Dichlor-2,2'-dithioanilin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithioanilin usw. u. darauf folgende Alkylierung erhalten, die Sulfonsäuren der Aminothiophenyläther kann man durch Sulfonieren erhalten, in einigen Fällen stellt man sie vorteilhaft durch Einw. von Natriumdisulfid auf *p*-Nitrochlorbenzolsulfonsäure u. darauffolgende Red. u. Alkylierung her. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem *o*-Thioanisidin u. 2-Naphthol-6-sulfonsäure färbt Wolle scharlachrot, der entsprechende Farbstoff aus *o*-Thiophenetidin orange u. der aus *p*-Thioanisidin rot, die Färbungen sind sehr walkecht; der Farbstoff aus diazotierter *p*-Thioanisidinsulfonsäure u. Salicylsäure färbt Wolle nach dem Chromieren in walkechten grünstichgelben Tönen an. (E. P. 235 334 vom 1/4. 1924, ausg. 9/7. 1925.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, und Hermann Fritzsche, Polyazofarbstoffe. Man vereinigt die Diazoverb. von Aminodisazofarbstoffen mit dem Harnstoff aus 1-Aminoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen oder -5-pyrazolon-3-carbonsäuren. Man kuppelt z. B. die Diazoverb. von 4-Amino-3-toluolazo-2'-toluol-4'-sulfonsäure mit dem Harnstoff aus 1,3'-Aminophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure u. hierauf mit der Diazoverb. des Aminodisazofarbstoffes aus diazotierter 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 1-Naphthylamin, Weiterdiazotieren u. Kuppeln mit 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, der Farbstoff färbt Baumwolle in lichtechten braunen Tönen, die durch Hydrosulfit rein weiß geätzt werden können; die Farbstoffe können auch in der Weise hergestellt werden, daß man die Diazoverb. der Aminodisazofarbstoffe zunächst mit dem Aminopyrazolon vereinigt u. dann den Farbstoff in den Harnstoff durch Behandeln mit Phosgen in sodaalkal. Lsg. überführt. (E. P. 234 319 vom 22/7. 1924, ausg. 18/6. 1925. Schwz. Prior. 27/7. 1923. Zus. zu E. P. 219 653; C. 1924. II. 2504.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Disazofarbstoff. (Schwz. P. 111 122 vom 31/3. 1924, ausg. 16/7. 1925. — C. 1925. II. 857.)

FRANZ.

Georges L. Hugel, Elsaß, Diphenylmethanfarbstoffe. Man kondensiert Diphenylmethanfarbstoffe mit Phenylmethylpyrazolon, β -Naphthol oder Nitromethan in wss. Lsg. u. oxydiert die Leukoverbb. Man erhitzt z. B. Thiopyronin mit Phenylmethylpyrazolon in Ggw. von wss. NaOH, der Farbstoff färbt Seide oder Celluloseacetatseide in fluoreszierenden Tönen, die lichtechter sind, als die des Thiopyronins, der Farbstoff aus Acridinorange u. Phenylmethylpyrazolon färbt Seide u. Celluloseacetatseide in goldgelben grüngelb fluoreszierenden Tönen, mit dem Farbstoff aus Thiopyronin u. Nitromethan erhält man rot fluoreszierende Färbungen. (F. P. 589 745 vom 9/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.)

FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe. Die Farbstoffe, die Baumwolle aus der Küpe in gelben bis roten Tönen anfärben, haben die Zus. $X \cdot CO \cdot NH \cdot A \cdot NH \cdot R \cdot NH \cdot A$, worin R den Rest einer zweibas. Säure, wie $-CO-$, $-CO \cdot CO-$, $-CO \cdot CH_2 \cdot CO-$, $-CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO-$, $CO \cdot C_6H_4 \cdot CO-$, $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO-$, A einen Anthrachinonrest, $X \cdot CO \cdot NH-$ eine α -Aroylaminogruppe, die durch Halogen, Acidylaminat-, Alkyl-, Aryl-, Oxyalkyl-, Oxyaryl- usw. Gruppen substituiert sein kann, bedeutet; die Gruppe $X \cdot CO \cdot NH-$ kann mehr als einmal im Mol. vorhanden sein. Man erhält die Farbstoffe durch Nitrieren eines Dianthrachinonyldiamids, wie Di- α - oder - β -anthrachinonylharnstoff, oder -succindiamid, Reduzieren u. Aroylieren; oder durch Kondensation von 2 Moll. α -Nitroaminoanthrachinon mit einem Mol. einer zweibas. Säure, ihres Anhydrids oder Chlorids, Reduzieren u. Aroylieren; oder durch Kondensation von 2 Moll. α -Aroylaminoanthrachinon mit einer zweibas. Säure; oder durch Kondensation von α -Aroylaminoanthrachinonylmonamid einer zweibas. Säure mit einem Aminoanthrachinon; oder durch Kondensation von 1 Mol.

eines Chlorides einer zweibas. Säure mit einem Mol. eines α -Aroylaminoanthrachinons u. bei höherer Temp. mit einem Mol. eines zweiten α -Aroylaminoanthrachinons. Man kondensiert z. B. *2-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* mit Phosgen; *1-Amino-4-* oder *5-benzoylaminoanthrachinon* mit Oxalylechlorid, *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* (1 Mol.) u. *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* mit Succinylchlorid, *1-Anthrachinonoxaminsäure* mit *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* in Ggw. von PCl_5 , *1,1'-Dianthrachinonyldioxamid* wird in H_2SO_4 nitriert, mit Natriumsulfhydrat reduziert u. benzoyliert. (E. P. 231532 vom 31/3. 1925, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 31/8. 1924.)

FRANZ.

Scottish Dyes, Limited, J. Thomas und L. J. Hooley, Carlisle, Anthrachinonfarbstoffe. Man kondensiert Phthalsäureanhydrid mit o-Chlorphenol oder seinen Chlorderiv., wie 2,4-Dichlorphenol in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von Borsäure; die hierbei entstehenden Gemische können mit Hilfe von NH_3 oder anderen Alkalien getrennt werden; beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid u. o-Chlorphenol mit konz. oder rauchender H_2SO_4 u. Borsäure erhält man nach dem Auskochen des Reaktionsprod. mit verd. NH_3 aus der Lsg. hauptsächlich *2,3-Chloroxyanthrachinon*; *2,4-Dichlorphenol* liefert mit Phthalsäureanhydrid eine Wolle aus saurem Bade rot färbenden Farbstoff, die Färbung wird beim Nachchromieren blauer, der unl. Teil ist vorwiegend *2-Chlorchinizarin*. Die Prodd. eignen sich auch zum Färben von Celluloseacetatseide, der in NH_3 unl. Farbstoff färbt gelb, der 1. Teil rot. (E. P. 234533 vom 26/1. 1924, ausg. 25/6. 1925.)

FRANZ.

H. Pereira, Wien, Perylenfarbstoffe. Man erhitzt Perylen oder seine Deriv. mit Schwefelphosphorverb., zweckmäßig in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie Kieselgur; bei der Oxydation dieser Farbstoffe erhält man andere, Sulfogruppen enthaltende, Farbstoffe, beim Behandeln mit Schwefel entstehen Schwefelfarbstoffe. Beim Erhitzen von Perylen mit Phosphortri- oder -pentasulfid in Ggw. von Kieselgur erhält man eine M., die mit W. u. dann mit verd. Säuren ausgekocht wird, nach dem Filtrieren wird der Farbstoff durch Lösen in Alkali u. Füllen mit Säuren abgeschieden; der Farbstoff färbt Wolle aus essigsaurer Suspension rot, Baumwolle wird aus alkal. Lsg. ebenso gefärbt; ähnliche Farbstoffe erhält man aus *Perylen-3,10-chinon* u. *Perylentetrachlorid*. Das Einwirkungsprod. von Phosphorpentasulfid auf Perylen liefert nach der Oxydation in alkal. Lsg. mit H_2O_2 u. Füllen mit Säuren einen Farbstoff, der Wolle aus essigsaurer Suspension orange färbt; die Oxydation kann auch auf der Faser aufgeführt werden. Beim Verschmelzen des Einwirkungsprod. von Phosphorpentasulfid auf Perylen mit Schwefelnatrium u. Schwefel entsteht ein Schwefelfarbstoff, der Baumwolle aus Schwefelnatriumlsg. moosgrün färbt. *Dibenzoylperylen* liefert beim Erhitzen mit Schwefelzink u. Phosphorpentasulfid nach 30 Min. einen Farbstoff, der Wolle u. Baumwolle blau färbt, nach 90 Min. einen blaugrün färbenden Farbstoff. (E. P. 232262 vom 14/4. 1925, Ausz. veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.)

FRANZ.

H. Pereira, Wien, Küpenfarbstoffe der Perylenreihe. Man erhitzt Nitroderiv. des Perylens mit wasserfreien AlCl_3 ; *Dinitroperylen* liefert hiernach eine Baumwolle aus der Kuppe olivbraun, *Tetranitroperylen* einen olivgrün färbenden Farbstoff. (E. P. 232263 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.)

FRANZ.

H. Pereira, Wien, Perylenchinone. Man erhitzt Halogenperylen mit konz. H_2SO_4 u. fällt mit W. *Perylendibromid*, F. 278°, liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 eine aus Eg. krystallisierende Verb.; *Dibromperylen*, F. 189°, liefert *Perylen-3,10-chinon*. (E. P. 232264 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.)

FRANZ.

H. Pereira, Wien, Perylenfarbstoffe. Man kondensiert Perylenverb. mit AlCl_3 unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie MnO_2 , Fe_2O_3 , FeCl_3 , CuO , KNO_3 , NiSO_4 . Man kondensiert z. B. *Dibenzoylperylen* mit AlCl_3 u. Pyrolusit, Perylen u. Benzoyl-

chlorid in Ggw. von AlCl_3 u. MnO_2 oder FeCl_3 ; bei der Kondensation von Dibenzoyldioxyperylene mit AlCl_3 u. MnO_2 erhält man einen Baumwolle aus der Küpe grün färbenden Farbstoff; Perylendibromid, F. 222—224°, liefert mit Benzoylchlorid bei der Kondensation mit AlCl_3 einen Baumwolle aus der Küpe blauviolett, unter Zusatz von Pyrolusit einen violettblau färbenden Farbstoff; setzt man während der Kondensation die gleiche Menge Pyrolusit zu, wie Perylen, so erhält man einen Baumwolle rot färbenden Farbstoff; Perylenchlorid, F. 260°, gibt mit Benzoylchlorid u. AlCl_3 einen violetten Farbstoff, bei Zusatz von Pyrolusit erhält man einen lila färbenden Farbstoff; kondensiert man Perylentetrachlorid, F. 242°, mit Benzoylchlorid u. AlCl_3 , so erhält man einen blauen, unter Zusatz von MnO_2 einen rosa Farbstoff. (E. P. 232265 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.) FRANZ.

H. Pereira, Wien, *Perylenfarbstoffe*. Man behandelt Perylen mit Halogenen im Entstehungszustand, verwendet man zum Freimachen der Halogen Oxydationsmittel, so entstehen sauerstoffhaltige Halogenderivv. des Perylens, die Küpenfarbstoffe sind. Bei der Einw. von H_2O_2 auf eine Suspension von Perylen in Eg. u. NaBr erhält man ein Dibromperylene, das aus Nitrobenzol umkristallisiert werden kann; beim Bromieren von Perylen in Eg. u. HBr mit H_2O_2 erhält man ein sauerstoffhaltiges Bromperylene, das Baumwolle aus der Küpe braun färbt; in gleicher Weise erhält man Di-, Tetra- u. Pentachlorperylene, sauerstoffhaltige Chlorperylene entstehen bei der Einw. von HCl u. KMnO_4 auf eine Suspension von Perylen, sie färben Baumwolle gelb bis braun. (E. P. 232266 vom 14/4. 1925, Auszug veröff. 10/6. 1925. Prior. 10/4. 1924.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Küpenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe*. (E. P. 234173 vom 20/2. 1924, ausg. 18/6. 1925. — C. 1925. II. 859.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Thioindigofarbstoffe*. E. P. 234928 vom 13/3. 1924, ausg. 2/7. 1925. — C. 1925. I. 1019.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der Pyrazol- und Thiazolanthronreihe*. Man behandelt Pyrazolanthron oder Thiazolanthron oder ihre Derivv. in schwefel- oder chloresulfonsaurer Lsg. in Ggw. von Jod mit Chlor oder Brom; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in chlorechten orangen, blauroten, rotgelben u. grünstichgelben Tönen. (E. P. 235919 vom 22/6. 1925, Auszug veröff. 19/8. 1925. Prior. 20/6. 1924.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Küpenfarbstoffen aus Benzanthron*. Man behandelt Benzanthron oder 2,2'-Benzanthronyl mit Ätzalkalien in Ggw. von Alkoholen oder Alkalialkoholaten. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von CH_3OH u. KOH auf 170° u. trägt Benzanthron ein, man erhält ein Gemisch von *Dibenzanthron* u. *Isodibenzanthron*, das man durch Umlösen aus H_2SO_4 reinigen kann, das Farbstoffgemisch trennt man durch Überführen in die Leukoverb. mittels alkal. Hydrosulfit, hierbei bleibt das Alkalisalz der Leukoverb. des Isodibenzanthrons ungelöst; an Stelle des CH_3OH kann man auch den Isopropyl- oder Butylalkohol verwenden. (E. P. 589323 vom 31/10. 1924, ausg. 27/5. 1925. D. Prior. 10/1. 1924.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, *Leichtlösliche Küpenfarbstoffpräparate*. Man vermischt den nicht reduzierten Küpenfarbstoff mit Ätzalkalien, verteilend wirkenden Salzen von Sulfonsäuren, wie Sulfonsäuren ungesätt. Fette, Ligninsulfonsäure, Sulfitcelluloseablauge, oder wasserlöslichen Kohlehydraten, wie Glykose, Dextrin u. Hydrosulfit; die Präparate liefern beim Auflösen in k. oder schwach angewärmtem W. eine Küpe. Man kann die Farbstoffe auch mit den Lsgg. der Alkalisalze der Sulfonsäuren mischen, die zugesetzten Stoffe wieder auswaschen u. dann mit der erforderlichen Menge Ätzalkalien u.

Hydrosulfit vermischen. Man vermischt z. B. 2-(4'-Chloranilido)1,4-naphthochinon mit Monopoleiseife u. Natronlauge, nach dem Trocknen wird mit pulverförmigem Hydrosulfit vermischt, oder man erwärmt die Mischung des Farbstoffes mit Monopoleiseife u. Lauge, filtriert u. vermischt den Farbstoff mit Lauge u. Hydrosulfit, oder man vermischt den Farbstoff mit Melasse u. dann mit Lauge u. Hydrosulfit. (F. P. 589914 vom 2/12. 1924, ausg. 8/6. 1925. D. Priorr. 10/12. 1923, 29/2. 1924 u. 6/6. 1924.) FRANZ.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Küpenfarbstoffe*. Man läßt auf Chlor-, Brom- oder Nitroketoperylenfarbstoffe Verbb. einwirken, die ein austauschbares H-Atom besitzen. Der Farbstoff aus *Chloridibenzanthron* Phenol u. Alkali färbt Baumwolle aus der Küpe grünblau, *Chlorisodibenzanthron* liefert unter den gleichen Bedingungen einen rötlichblau färbenden Farbstoff; beim Erhitzen von Chloridibenzanthron mit p-Toluidin u. Soda entsteht ein blau färbender Küpenfarbstoff, *Dichloridibenzanthron* gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin ebenfalls einen blauen Küpenfarbstoff; der Farbstoff aus *Nitrodibenzanthron* u. p-Toluidin färbt Baumwolle grauschwarz. (F. P. 591535 vom 12/1. 1925, ausg. 6/7. 1925.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Braune Schwefelfarbstoffe*. Man erhitzt 2-Methyl-3-amino-6-oxyphenazin mit Alkalipolysulfiden mit oder ohne Zusatz von Metallverbb. auf Temp. über 180°. (E. P. 234470 vom 5/5. 1925. Auszug veröff. 22/7. 1925, Prior. 23/5. 1924.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Blaue Schwefelfarbstoffe*. Die Behandlung der Indophenole aus Carbazolen u. Nitrosophenolen u. Benzidin mit Alkalipolysulfiden wird unter Zusatz von Stoffen, wie Kochsalz, Glaubersalz, Soda vorgenommen; hierdurch wird das Sintern der M. während der Schwefelung verhindert. (E. P. 234681 vom 27/8. 1924. Auszug veröff. 22/7. 1925, Prior. 17/7. 1924. Zus. zu E. P. 199360; C. 1923. IV. 772.) FRANZ.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Chlorechte Schwefelfarbstoffe*. Man erhitzt arom. Dioxyverb. mit Aminocarbazolen u. Alkalipolysulfiden unter Druck, die Farbstoffe färben Baumwolle in chlorechten blauen bis schwarzen Tönen an. An Stelle der Dioxyverbb., wie Hydrochinon, kann man auch Verbb. benutzen, die mit Polysulfiden in solche übergehen, wie Benzochinon, an Stelle der Aminocarbazole kann man Nitro-, Nitroso- oder Nitrosinitrocarbazole benutzen. (F. P. 588874 vom 14/11. 1924, ausg. 16/5. 1925.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen a. Rh., *Herstellung von Schwefelfarbstoffen aus Indophenolen*. Man kondensiert die Carbazolcarbonsäureamide oder ihre Alkyl-, Aryl-, Aralkyldervv. mit Nitrosophenolen u. reduziert die Indophenole zu Leukoindophenolen; diese liefern beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden, vorteilhaft unter Zusatz von A. Schwefelfarbstoffe, die Baumwolle in blauen bis schwarzblauen Tönen anfärben. Carbazol-2-carbonsäure liefert mit Dimethylamin u. PCl₅ in Toluol *Carbazol-2-carbonsäuredimethylamid*, Nadeln, F. 198°; das Indophenol aus dem Amid u. Nitrosophenol liefert beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden u. A. einen Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe blau färbenden Schwefelfarbstoff; an Stelle der Carbazol-2-carbonsäure kann man auch andere Carbazolcarbonsäuren verwenden, Carbazol-1- oder -3-carbonsäure, als Amine kann man p-Toluidin, 2-Aminocarbazol usw. benutzen. (F. P. 591511 vom 10/1. 1925, ausg. 6/7. 1925. D. Prior. 24/1. u. 4/10. 1924.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Grünblaue Farbstoffe*. Man behandelt Halogen-1,2-naphthylendiaminsulfonsäuren in wss. Lsg. mit Ferrisalzen. 8-Chlor-1,2-naphthylendiamin-5-sulfonsäure, erhalten durch Kuppeln von 8-Chlor-1-naphthylamin-5-sulfonsäure mit Diazobenzol u. Reduktion des Azofarbstoffes, liefert in wss. Lsg. unter Zusatz von Soda u. Natriumacetat mit FeCl₃ einen Farbstoff, der mit BaSO₄ u. Al₂(SO₄)₃ u. Fälln mit BaCl₂ einen günstigig-

blauen Lack gibt. (F. P. 590464 vom 13/12. 1924, ausg. 17/6. 1925. D. Priorr. 24/12. 1923 u. 19/5. 1924.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt 2,3-Oxynaphthoesäure- β -naphthylamid in Substanz oder auf der Faser mit den unsulfonierten Diazoverbb. von Aminen, die in 2- u. in 5-Stellung Substituenten enthalten, von denen mindestens einer ein Halogen ist. Man verwendet z. B. die Diazoverbb. von 4-Chlor-1,2- oder -1,3-toluidin, 4-Chlor-1,2- oder -1,3-anisidin, 4-Chlor-1,2- oder -1,3-phenetidin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-aminodiphenyläther, 4-Chlor-2-aminophenylbenzyläther; die Farbstoffe eignen sich auch zum Färben von Kautschuk, da sie beim Vulkanisieren nicht verändert werden. (E. P. 235169 vom 15/5. 1925, Auszug veröff. 29/7. 1925. Prior. 7/6. 1924.) FRANZ.

Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln, Pratteln, Schweiz, *Monoazofarbstoff*. Man vereinigt die Diazoverb. des 1-Methyl-2-benzoylamino-4-aminobenzols mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid, der Farbstoff liefert sehr lichtechte Farblacke, beim Erzeugen auf der Faser entstehen blaustichige Scharlachfärbungen. (Schwz. P. 109706 vom 10/5. 1924, ausg. 1/5. 1925.) FRANZ.

Jan Kozak, Krakau, **Maximilian Friedrich Weinberger**, Wien, und **Marjan Prokopczuk**, Krakau, *Farbstoffe aus Torf*. Der Torf wird mit einer schwachen Sodalsg. u. NaOH, KOH oder Pottasche versetzt, filtriert u. aus dem Filtrat die Huminsäuren durch Säuren gefällt; die Huminsäuren werden mit Alkalisulfiden oder -polysulfiden, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen der Schwermetalle, Cu, Zn, Fe, bis auf 200° erhitzt; die erhaltenen Farbstoffe können gereinigt werden, durch Einführung von Nitrogruppen werden die Farbtöne der Farbstoffe vertieft. (Oe. P. 99926 vom 30/1. 1924, ausg. 11/5. 1925.) FRANZ.

Wilhelm Kröger, Hannover, *Anstrichmittel*. Einer Lsg. von Wasserglas in Alkalilauge wird Teer zugesetzt. Das Anstrichmittel findet Verwendung bei der Herst. von Pappdächern, Holzzementdächern, wasserdichten Isolierungen u. dgl. (D. R. P. 402173 Kl. 22 g vom 16/6. 1923, ausg. 12/9. 1924.) MAL.

Hermann Frenkel, Deutschland, *Grundieranstrich*. Man vermischt fette Öle, oder Lacklsgg. oder Gemische von beiden mit Stoffen, die darin unl. sind, wie Kautschuk, Factis, Linoxyn, koaguliertes Holzöl oder einem mit Schwefel oder Chlorschwefel behandelten fetten Öl, in einer Kolloidmühle, bis eine gleichmäßige feine Verteilung erzielt ist. (F. P. 589877 vom 1/12. 1924, ausg. 6/6. 1925. D. Prior. 21/12. 1923.) FRANZ.

Charles Norman Exley und **Herbert Arnold Rimmer**, Glasgow, *Überziehen von Flächen* mit einer ein Pigment enthaltenden Seifenlsg. (Can. P. 246665 vom 23/1. 1924, ausg. 10/2. 1925.) KAUSCH.

Yves Mével und **Paul Dière**, Frankreich, *Steinähnliche Anstrichmassen*. Ein mineral. weißer Farbstoff, vorzugsweise Zinkweiß, Mineralöl, ein farbloses fl. Siccativ, ein fetter Lack, Füllmittel, wie Sand oder Glaspulver oder Gemische dieser oder ähnlicher Stoffe, u. Allylsulfid werden innig gemischt u. die Mischungen mittels Bürsten oder Pinsel auf die Unterlagen, Holz, Fe, Zement o. dgl., aufgetragen, denen ein steinartiges Aussehen verliehen werden soll. Die Mischungen sind sehr deckkräftig u. wetterfest. (F. P. 590862 vom 21/2. 1924, ausg. 24/6. 1925.) KÜ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Samtleben, *Altes und Neues über Kolophonium*. Verss., den F. von amerikan. Harz zu erhöhen, gaben nur mit einer organ. Säure einen Erfolg, es wurde ein gegen Säuren u. Alkalien widerstandsfähiges Prod. vom F. 84° erhalten. (Farben-Ztg. 30. 2863—65. 1925. Hannover.) SÜVERN.

Ch. Coffignier, *Über die Lösungen der Bleiresinate*. I. (Vgl. NICOLARDOT u. COFFIGNIER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 166. 355. C. 1920. II. 694. IV. 225)

Lsgg. von Bleiresinaten verschiedenen Bleigehalts in verschiedenen Lösungsmm. wurden sich selbst überlassen u. die darin gebildeten Ndd. sowie die Viscositäten der Filtrate zu verschiedenen Zeiten gemessen. Das zur Darst. der Resinate verwendete *Kolophonium* enthielt 0,07% Asche, seine Säurezahl betrug 171,1. Die aus 100 Teilen Kolophonium u. 5 Teilen Bleiglätte erhaltenen stark sauren Resinate geben in Bzl. stabile Lsgg. mit monatelang unveränderlicher Zähigkeit; in Terpentinöl Lsgg., die nur einen winzigen Nd. absetzen, deren Zähigkeit aber mit der Zeit zunimmt (z. B. in 25%_{ig}. Lsg. von 0,0374 auf 0,0561 in 63 Tagen); in A. (white-spirit) spontan koagulierende Lsgg., deren Stabilität mit der Konz. wächst; der Nd. enthält stets relativ mehr Pb, als die Lsg. — Die aus 100 Teilen Kolophonium u. 10 Teilen Bleiglätte dargestellten Resinate liefern in Bzl. spontan zerfallende Lsgg., deren Viscosität aber durch die Niederschlagsbildung nur wenig beeinflusst wird. Die Lsgg. in Terpentinöl sind stabil; ihre Viscosität wächst mit der Zeit. Aus alkoh. Lsgg. fällt in 2 Monaten 28—55% Substanz aus, der Nd. ist in den ersten Wochen bleireicher als die Lsg., dann bleiärmer; die Zähigkeit nimmt allmählich mit fallender Konz. der Lsg. ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1078—85. 1925.)

BIKERMAN.

E. J. Casselman, *Trocknen von Schmelzprodukten aus synthetischem Harz*. Vf. bespricht die Polymerisation von Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodd. u. ihr Trocknen durch Verflüchtigung der Verunreinigungen (NH₃, Phenol oder Kresol, Feuchtigkeit u. Lösungsmm.) (Chem. Metallurg. Engineering 32. 682—83. 1925.) JUNG.

H. Rasquin, *Zur Beurteilung und Behandlung schnelltrocknender Öllacke*. Einzelheiten über Anwendung der Lacke, Trocknen u. Fertigmachen. Die schnell-trocknenden Holzöllacke ermöglichen ein Fahrzeug in 8—10 Tagen u. weniger, vom Spachtelgrund angefangen, fertig zu lackieren. (Farbe u. Lack 1925. 372.) SÜVERN.

Felix Wilborn, *Einiges über Trockenstoffe*. Betrachtungen über das Verhalten von Co, Mn u. Pb in Trocknern, über den Säurerest der Trockenstoffe u. über den Zustand, in dem sich die Metalle in den Firnissen befinden. (Farben-Ztg. 30. 2665—67. 1925. Taucha.)

SÜVERN.

H. Rasquin, *Nochmals zum Kapitel der Trockenstoffe*. (Vgl. Farben-Ztg. 30. 2206; C. 1925. II. 1231.) Aus der Dissertation von FERD. PALLAUF „Zur Wrkg. der Trockenstoffe für die Ölfirnisfabrikation“, München 1924, werden die wesentlichsten Ergebnisse mitgeteilt. Behandelt wird: Trocknen reiner Öle unter Zusatz anoxydierter Öle, von Aldehyden, Chinon u. a. m., Beschleunigung des Trocknens auf Metallen oder durch Mischen mit Metalloxyden, die Frage, ob in Trocknern Leinölsäuren oder Harzsäuren besser geeignet sind, Prüfung des Unterschieds der Wrkg. von Linolenaten, Linoleaten, Oleaten u. Palmitaten, Verh. holzölsaurer Salze, Abhängigkeit der Trockenzeit von der Trockenstoffmenge, Wrkg. der Temperaturerhöhung auf die Trockenzeit, Anordnung der Metalle nach ihrer Wrkg. als Trockner, Trockenkurven verschiedener Resinatfirnisse, Zus. von Pb-Mn-Firnissen, günstige Wrkg. von PbO zur Bereitung von Leinölfirnis, Altern der Firnisse, Übertragung molekularer O₂ durch Trockenstoffe. (Farben-Ztg. 30. 2603—04. 1925. Köln.)

SÜVERN.

D. B. Keyes, *Lösungsmittel und Automobillacke*. Eingehende Beschreibung der Herst. von Automobillacken, ihrer Bestandteile, Lösungsmittel, Erweichungsmittel u. Verdünnungsmittel. (Ind. and Engin. Chem. 17. 558—67. 1925.) GRIMME.

Bruce K. Brown, *Der Gebrauch von Plastizitätsmitteln in Lacken*. Plastizitätsmittel sollen nicht flüchtig, vollständig mischbar mit dem Lacklösungsmittel u. von neutraler Rk. sein. Sie dürfen sich im trocknenden Lackfilm nicht ausscheiden, müssen Nitrocellulose lösen u. müssen den Lacküberzug weich erhalten. Als brauchbare Mittel kommen in Frage hochsd. Ester organ. Säuren u. von H₃PO₄, Dialkyl-

phthalate, Triphenyl- u. Trikresylphosphate. (Ind. and Engin. Chem. 17. 568—69. 1925. Terre Haute [Ind.]) GRIMME.

W. T. Pearce, *Automobilendfirnisse*. Bericht über Begutachtung von Automobilfirnissen nach Elastizität, Viscosität, Trocknungsdauer, D., Verhalten gegen h., w. u. Seifenwasser. Die Resultate sind in Tabellen mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. 17. 806—8. 1925. Agricultural College [U. D.]) GRIMME.

Hans Brendel, *Über die Herstellung von Öllacken mit Chlorschwefel*. Die Herst. von Lacken mittels Chlorschwefel ist möglich, wirkliche Vorteile sind aber davon nicht zu erwarten. Mit Holzöl lassen sich etwas zuverlässigere Resultate erzielen als mit Leinöl, für Rostschutzzwecke ist ein solcher Lack durch seinen Gehalt an HCl nicht verwendbar. (Farben-Ztg. 30. 2734—35. 1925.) SÜVERN.

Felix Wilborn, *Abscheidungen in Firnissen*. Ein Fall wird besprochen, bei welchem Feuchtigkeit das Auftreten von Trübungen befördert hat. (Farben-Ztg. 30. 2862—63. 1925. Taucha.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Die Untersuchung von Leinölfirnis auf Harz*. Bei Firnissen ist die Storch-Morawskirk. nur entscheidend, wenn sie negativ ausfällt. Bei positiver Rk. kann man durch Unters. der vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren eine größere Anzahl als harzfrei ausschalten. Bei positivem Ausfall der Storch-Morawskirk. auch bei den Fettsäuren ist eine Entscheidung nur durch Abtrennung der Harzsäuren durch doppelte Veresterung zu treffen. Der Gang der Analyse wird beschrieben. (Farben-Ztg. 30. 2795—96. 1925. Berlin.) SÜVERN.

Erich Stock, *Die in der Lackindustrie verwendeten Kopale und ihre mikroskopische Erkennung und Unterscheidung*. Forts. u. Schluß zu Farben-Ztg. 30. 2542; C. 1925. II. 2101. (Farben-Ztg. 30. 2604—06. 2668—70. 1925.) SÜVERN.

T. W. Barber, London, *Harze*. Die Harze werden durch Walzen oder Pressen zu dünnen Schichten oder Fäden geformt, hierbei wird das angesäuerte W. entfernt, auch löst sich das Harz leicht in Lösungsm., eine vorherige Zerkleinerung ist daher nicht mehr erforderlich. (E. P. 231621 vom 8/2. 1924, ausg. 30/4. 1925.) FRANZ.

Georges Honoré Dupont, Frankr., *Überführung von Harzen in kristallisierte Produkte*. Die rohe Abietinsäure wird in einem Lösungsm. gel. u. 20 Min. mit HCl gekocht. Nach der Neutralisation fügt man so viel NaOH hinzu als nötig ist, um den vierten Teil der in Lsg. befindlichen *Abietinsäure* zu neutralisieren. Es scheiden sich dann feine Nadeln eines sauren Salzes der *Abietinsäure* ab, dem die Formel $3C_{20}H_{30}O_2, C_{20}H_{28}O_2Na$ zukommt. (F. P. 29230 vom 28/4. 1924, ausg. 9/7. 1925. Zus. zu F. P. 538966; C. 1922. IV. 1138.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Heiner Ramstetter**), Ludwigs-hafen a. Rh., *Material zur Herstellung optischer Gegenstände*, bestehend aus glas-klaaren Kondensationsprodd. von Harnstoff oder Harnstoffderiv. mit Formaldehyd abspaltenden Stoffen. — Die Erzeugnisse sind als *Ersatz* für *Quarzglas* geeignet, sie absorbieren ultraviolette Strahlen nur wenig. (D. R. P. 416753 Kl. 42h vom 31/1. 1923, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

William Hunter, Edinburgh, und **John Gunter Fairgrieve**, Uddingston, Schottland, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. Phenole werden mit CH_2O in Ggw. von hauptsächlich *Oxycellulose* u. $Ca(OCl)_2$ enthaltenden *Abbauprodd.* der *Cellulose* kondensiert. — Diese *Abbauprodd.* kann man aus den *Ablaugen* der *Espartopapier* herst. erhalten. Man filtriert die in der *Ablauge* suspendierten Faserstoffe ab, trocknet u. vermahlt sie zu einem feinen Pulver. Bei der weiteren Kondensation mit Phenolen u. CH_2O entstehen plast. MM. (Can. P. 245651 vom 5/6. 1924, ausg. 30/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

A. Danilowitsch und Grigori Petrow, Moskau, *Herstellung eines klaren und durchsichtigen, unsehmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd* oder diesen absaltenden Stoffen, 1. dad. gek., daß man die Kondensation in Ggw. von Naphthalin- α -monosulfonsäure als Katalysator unter gleichzeitigem Zusatz von Fusöl u. Glycerin bewirkt. — 2. dad. gek., daß man das Anfangskondensationsprod. (Resol) schärfer entwässert als bei der üblichen Herst. undurchsichtiger Prodd. u. das zur Erhärtung in Formen gebrachte ganz entwässerte Resol langsam erhärten läßt. — Z. B. werden in 37%ig. CH_2O -Lsg. etwas Naphthalin- α -sulfosäure, ferner chem. reines Glycerin u. Fusöl, Kp. 70—180°, sowie krystallisiertes Phenol gel. Man erhitzt ca. 1 Stde. auf 83—85°, kühlt auf 28—30° ab u. entwässert durch Erhitzen im Vakuum langsam während 1 1/2—2 Stdn. bis zu 57°. Das Resol, bewegliche, dicke, harzähliche M., ist in W., Bzl. u. NH_3 unl., in A., Amylacetat, Aceton, A.-Bzn. u. Alkalilauge ll. Das Prod. wird in Formen gegossen u. durch Erhitzen auf 50—95° während 2 1/2—3 Stdn. u. dann auf 105—108° während 3 bis 4 Stdn. in Resit übergeführt. Das klare, durchsichtige, hellgelbe, nicht schm. Prod. läßt sich auf Drehbänken gut bearbeiten, erweicht beim Erwärmen auf 105—110° u. unter Druck der Presse u. nimmt h. eine auch nach dem Erkalten bestehen bleibende bestimmte Form an. Es dient als Ersatz für *Kunsthorn* (Galalith), durchsichtige Resite aus durch bas. Kondensation gewonnenen Resolen u. andere plast., natürliche u. künstliche MM. (D. R. P. 418198 Kl. 12q vom 26.3. 1924, ausg. 26/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Derivate der schwefelhaltigen Kondensationsprodukte von Phenolen*. (D. R. P. 418498 Kl. 12q vom 19/7. 1923, ausg. 8/9. 1925. Schwz. Prior. 1/9. 1922. Schwz. PP. 106471, 106472, 106473 vom 1/9. 1922, ausg. 1/9. 1924. Zuss. zu Schwz. P. 103432; C. 1924. II. 1280. — C. 1924. II. 1280 [F. P. 568840, E. P. 203310].) SCHOTTLÄNDER.

American Cellulose & Chemical Manufacturing Company, Ltd., New York, übert. von: **George Wellington Miles**, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden*, gek. durch die Verwendung von $SnCl_4$ als Katalysator. — Die Kondensation erfolgt in üblicher Weise, zweckmäßig unter Kühlung, u. verläuft sehr schnell. Die Prodd. werden durch Auswaschen von Fremdstoffen befreit u. können als solche oder unter Zusatz von Weichmachungs-, Lösungs- oder Füllmitteln, von Farben, Farbstoffen, Harzen oder Kolophonium, sowie organ. oder anorgan. Cellulosederivv., wie Estern u. Äthern der Cellulose, Verwendung finden. Die Kondensation kann auch in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. (A. P. 1549888 vom 1/8. 1924, ausg. 18/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Fritz Pollak, übert. von: **Kurt Ripper**, Wien, *Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd*. (Can. P. 244648 vom 8/4. 1924, ausg. 18/11. 1924. — C. 1924. II. 1282 [Schwz. P. 104339, F. P. 562320].) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Schwefel*. In analoger Weise wie Phenol, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. werden auch β -Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin u. Pyrogallol beim Erhitzen mit S, gegebenenfalls in Ggw. geringer Mengen eines bas. Katalysators, in S-haltige harzartige Kondensationsprodd. übergeführt. Mit der Menge des eingeführten S steigt auch hier der F. u. der Härtegrad u. vermindert sich die Löslichkeit der Harze in den üblichen Lösungsmm. Den Harzen können als Füllmittel größere Mengen von aus Aminen oder aus Phenolen mit S erhältlichen Harzen zugesetzt werden, indem man z. B. den Ausgangsstoffen die entsprechenden Phenole oder Amine beimischt, worauf die als Füllmittel dienenden Harze im Verlauf der Rk. entstehen. Durch weiteres Erhitzen, mit oder ohne Druck, für sich oder mit mehr S oder mit akt. CH_2 -Gruppen

enthaltenden Verbb., wie C₆H₁₂N₄, CH₂-Gruppen enthaltenden Harzen, werden die Prodd. in den unl., gehärteten Zustand übergeführt. *S-haltiges Harz* aus β -Naphthol von braungelber Farbe, in Ätzalkalien, Aceton, Ä., A. u. Bzl. ll. — *S-haltiges Harz* aus *Brenzcatechin*, von brauner Farbe, wl. in k., ll. in h. W., zll. in Na₂CO₃, Ätzalkalien, Alkohol, Aceton in Bzl. unl. — *S-haltiges Harz* aus *Resorcin*, unl. in W., Bzl., Toluol, l. in Na₂CO₃, NaOH, Alkohol, Aceton u. Ä. — *S-haltiges Harz* aus *Pyrogallol* von braunschwarzer Farbe, ll. in W., Ä., A. u. Alkalien, unl. in Bzl. u. Toluol (vgl. auch Schwz. PP. 94801, 95186, 95328, 95329, 104015, frühere Zus.-Patt.; C. 1923. II. 411. 1924. II. 1280). (Schwz. PP. 105855, 105856, 105857, 105858 vom 2/12. 1922, ausg. 16/7. 1924. Zuss. zu Schwz. P. 92408; C. 1922. IV. 1088.)

SCHOTTLÄNDER.

British Thomson-Houston Company, Ltd., London, übert. von: **W. R. Whitney**, Schenectady, New York, V. St. A., *Erzeugung von mattem Glanz auf lackierten Oberflächen*. Die mit einem aus Füllstoffen u. schweren KW-stoffen, wie Asphalt, Bitumen, Teer, bestehenden Anstrich überzogenen Gegenstände werden mit H₂SO₄ oder einer anderen starken Mineralsäure behandelt; das Verf. eignet sich besonders für Asbestpappe, die mit einem aus mineral. Füllstoffen, wie Magnesia- oder Portlandzement u. Asphalt bestehenden M. imprägniert ist. (E. P. 234813 vom 26/5. 1925, Auszug veröff. 22/7. 1925. Prior. 28/5. 1924.)

FRANZ.

Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **S. D. Shipley** und **G. C. Given**, Stamford, Connecticut, V. St. A., *Lacke*. Als Lösungsmittel für Nitrocellulose verwendet man Äthylglycoläther CH₃·OH·CH₂·CH₂·OC₂H₅, mit oder ohne Zusatz von nichtlösenden Verdünnungsmitteln, wie Bzn., Petroleumkohlenwasserstoffe, aliphat. Alkohole, Bzl., Toluol. (E. P. 236190 vom 8/6. 1925, Auszug veröff. 19/8. 1925, Prior. 24/6. 1924.)

FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

R. Reid, *Die Bewertung von Zuckerfabrikanlagen*. Kurze Erörterung der Aufstellung von Kostenschätzungen. (Sugar 27. 368—70. 1925. San Francisco [Cal.] RÜ.

Aleš Linsbauer, *Die Rübenkampagne 1924/25 in Mähren*. Bericht über die während dieser Zeit in statist. u. technolog. Hinsicht gemachten Erfahrungen. (Listy Cukrovarnické 43. 531; Ztschr. f. Zuckeriud. d. čechoslovak. Rep. 49. 495 bis 502. 503—08. 1925.)

RÜHLE.

—, *Maßnahmen zum Schutz vor Entzündung gemahlener Zuckers*. Es werden die zum Zwecke des Schutzes der Zuckermühlen gegen Entzündung des Zuckersaubes erlassenen Vorschriften für die techn. Ausgestaltung der Mühle angegeben. (Sugar 27. 389—90. 1925.)

RÜHLE.

W. Stender, *Wärmeübergang bei kondensierendem Heißdampf*. Theoret. Auseinandersetzung hierüber mit CLAASSEN. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1115—16. 1925.)

RÜHLE.

K. J. Smolenski, *Schnelligkeit des Auflösendes der Raffinade*. Es wurden die Art u. die Schnelligkeit des Auflösendes von Raffinade in k. W. oder 50%ig. A. festgestellt, die verschieden sind, je nach der Art der Herst. der Krystalle u. ihrer D. Im Anfange nimmt die Schnelligkeit des Auflösendes von Raffinade zu bis zu einem Höchstwerte, von dem ab Abnahme eintritt infolge der Verminderung der Fläche der Krystalle. Ferner wurde noch die Schnelligkeit des Auflösendes einzelner Saccharosekrystalle von 15—20 g u. die Gesetzmäßigkeit, nach der die Auflösung erfolgt, festgestellt, sowie auch das Auflösen freier Massen feiner Saccharosekrystalle beobachtet; bei Krystallen, von denen 1114 auf 1 g gingen, sank die Schnelligkeit von Anfang bis zu Ende, bei feineren Krystallen (29900 auf 1 g) nahm sie erst schnell zu u. sank dann allmählich bis zum Ende. (Gazeta Cukrowicza 1924. 19—22; Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1195. 1925.)

RÜHLE.

Ferdinand Kryž, *Der Entlüftungseinfluß auf die Rübenpreßsaftspindelung und Bemerkungen zur Preßsaftanalysenmethodik*. Vf. erörtert die bei Herst. des Preßsaftes u. bei seiner Polarisation zur Erzielung richtiger Werte erforderlichen Vorichtsmaßnahmen, deren wichtigste mit die völlige Entlüftung des Preßsaftes ist. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 491—93. 1925.) RÜHLE.

V. Sázvaský, *Über die Bedeutung und Rentabilität der Aktivkohlenfiltration des Dicksaftes*. Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 487—89. 1925. Hodonin.) RÜHLE.

Chr. Mrasek, *Die Farbe der Rohzucker*. Zu den früheren Ausführungen hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 190; C. 1924. I. 2907) wird ergänzend bemerkt, daß die großen Farbunterschiede der Rohzucker nicht allein dem Rübenmateriale, sondern sicher auch der in den einzelnen Zuckerfabriken verschiedenen Handhabung des Zuckers zuzuschreiben sind. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 49. 489—90. 1925. Pecky.) RÜHLE.

De Grobert, *Über die Gegenwart und die Bestimmung unlöslichen Zuckers in den Schäumen*. Man nimmt im allgemeinen an, daß sich der Zucker in den Schäumen zum Teil gel. in W., zum Teil als sogenannter unl. Zucker als Tricalciumsaccharat befindet. Vf. hat ein solches Saccharat nie feststellen können, wohl aber Saccharate verschiedener Zus., stets aber von kolloidaler Beschaffenheit; ihr V. in den Schäumen ist stets bedingt durch die Wrkg. von überschüssigem CaO. Die Best. der Alkalität, besonders der durch CaO bedingten, vor u. nach dem Durchgang durch die Filterpressen nach der ersten Saturation kann einen nützlichen Anhalt über die Ggw. von Saccharaten geben. Da im n. Verlaufe die Alkalität des Saftes nach Verlassen der Filterpresse nicht mehr als 0,1 g auf 1 l höher ist als die Alkalität des Saftes vor der Presse, kann man aus einer Vermehrung dieses Unterschiedes auf Ggw. unl. Zuckers schließen. Die Best. des unl. Zuckers geschieht aus dem Unterschiede zwischen dem Gesamtzucker — dargestellt durch die Polarisation des mit Essig- oder Oxalsäure neutralisierten Schaumes — u. dem l. Zucker — entsprechend der Polarisation der durch Brechen des Schaumes mittels W. erhaltenen u. nach Neutralisierung mit Essigsäure filtrierten Fl. Infolge Einw. opt. akt. Nichtzuckerstoffe wird dieser Unterschied zu groß, so daß Vf. empfiehlt, erst einen 0,2% überschreitenden Unterschied auf unl. Zucker zu beziehen. (Bull. Assoc. Chimistes de Suer. et Dist. 42. 296—98. 1925.) RÜHLE.

The International Sugar and Alcohol Company Ltd., London, *Verfahren zum nahezu restlosen Entfernen der Salzsäure aus Holzzuckerlösungen*, dad. gek., daß man die Lsg. fein zerstäubt u. in der Hitze mit einem Luftstrom in Berührung bringt. — Der Säuregehalt der Lsgg. kann ohne Zuckerverlust bis auf 1,5—1% heruntergebracht werden. (D. R. P. 417 851 Kl. 89i vom 27/6. 1924, ausg. 20/8. 1925.) OELKER.

Auguste Eugène Vasseux, Frankr. (Seine), *Wiedergewinnung von Zucker aus zuckerhaltigen Abwässern*. Das Verf. des Hauptpat. wird auf die Diffusions-, Pressenabwässer usw. übertragen. (F. P. 29267 vom 15/1. 1924, ausg. 10/7. 1925. Zus. zu F. P. 588 431; C. 1925. II. 1234.) OELKER.

The Tokyo Imperial Industrial Laboratory, Japan, *Reinigen von Zuckersäften durch Chlorieren*. Man behandelt den Saft bei einer 55° nicht überschreitenden Temp. mit ClOH, oder leitet bei der gleichen Temp. Cl-Gas in den Saft ein, entfernt danach das freie Cl durch Vakuumverdampfung oder Umsetzung, u. neutralisiert mit Hilfe eines Alkalis. — Man kann das Cl auch dadurch in dem Saft selbst erzeugen, daß man ihm NaCl zusetzt u. dann einen elektr. Strom hindurchleitet. (F. P. 591 198 vom 24/12. 1924, ausg. 30/6. 1925.) OELKER.

C. Steffen, *Reinigen zuckerhaltiger Flüssigkeiten*. Bei der Fällung von Calciumtrisaccharat aus Zuckerlsgg. vermittelt gepulverten Kalkes, wird dieser auf die möglichst schaumfreie Fl. gestreut. — Zu diesem Zweck schickt man die Fl. mittels einer Pumpe durch eine Fällungskammer u. eine Kühlkammer u. streut in letzterer den Kalk mittels eines Verteilers auf die Oberfläche der Fl. (E. P. 228741 vom 1/4. 1924, ausg. 5/3. 1925.)
OELKER.

B. B. Forster und **C. M. Keyworth**, Leeds, Engl., *Reinigen von zuckerhaltigen Flüssigkeiten*. Rohe Rohrzuckerlsgg. werden durch Dest. im Dampfstrom bei vermindertem Druck von harzigen u. öligen Bestandteilen befreit. (E. P. 229428 vom 10/12. 1923, ausg. 19/3. 1925.)
OELKER.

Stanley D. Wilkins, **Harry C. Reiner** und **Edward C. Gould**, St. Louis, Miss., *Melasseprodukt*. Man mischt die entwässerten Bestandteile von schwarzer Melasse mit einer geringen Menge Casein, nachdem man sie vorher mit Dampf behandelt hat. Das erhaltene Gemisch wird durch einen Entwässerungsapp. geführt. Es entsteht ein handliches Prod. (A. P. 1548293 vom 10/5. 1924, ausg. 4/8. 1925.)
KAUSCH.

Paul Nitsche, Dresden, *Verfahren, um Melassen als Nährböden für die Züchtung empfindlicher, insbesondere aromabildender Mikroorganismen geeignet zu machen*. Die Erfindung benutzt die bekannte Eigenschaft der Gerbstoffe bzw. Gerbsäuren bzw. Deriv. derselben oder der Extrakte jener Stoffe, aus Lsgg. Eiweiß oder Alkaloide auszufüllen. — Für Organismen, insbesondere aromabildende, sind Alkaloide, z. B. im Falle von Rübenzucker melasse die Betaine, schädlich, ebenso die Pflanzeneiweißstoffe. — Es werden deshalb gemäß der Erfindung die Melassen mit verdeckten, also z. B. chem. gebundenen Gerbstoffen, Gerbsäuren usw. behandelt, indem sie z. B. mit diesen gekocht u. dann filtriert werden. (Oe. P. 100447 vom 26/7. 1924, ausg. 10/7. 1925.)
OELKER.

United States Syrup Company, Salt Lake City, Utah, V. St. A. (Erfinder: **H. C. Cutler**), *Reinigen von Melasse*. (Schwed. P. 57868 vom 11/11. 1920. — C. 1922. II. 275.)
OELKER.

Development & Research Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Gaston D. Thevenot**, New York, *Herstellung zuckerhaltiger Produkte*. Man behandelt ein stärkehaltiges Material mit einer kleinen Menge Malz, erhitzt die M. unter Rühren auf etwa 167° F., wobei sich die Stärke verflüssigt, kocht dann etwa 30 Minuten, setzt eine Mineralsäure hinzu, kocht nochmals auf u. trennt dann die zuckerhaltige Fl. von dem Rückstand. (A. P. 1547845 vom 19/3. 1921, ausg. 28/7. 1925.) Oe.
KAUSCH.

Arthur Robert Ling und **Dinshaw Rattonji Nanji**, Birmingham, *Behandlung von Stärke und solche enthaltenden Stoffen*. Stärkepaste wird mit Malzdiastase verflüssigt. Die M. wird gekocht, gekühlt u. bei etwa 50° mit Diastase eines nicht gekeimten Getreides behandelt, bis der größere Teil des Stärkegehaltes verzuckert ist. (A. P. 1548721 vom 13/10. 1924, ausg. 4/8. 1925.)
KAUSCH.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, übert. von: **Erik Hägglund**, Heidelberg, *Kohlehydrate aus Vegetabilien*. (A. P. 1544149 vom 30/8. 1921, ausg. 30/6. 1925. — C. 1924. I. 2644.)
KAUSCH.

XV. Gärungsgewerbe.

H. Lloyd Hind, *Wasserstoffion*. Zusammenfassende Betrachtung über den Begriff „Wasserstoffionkonz.“, über die Bedeutung der p_H für den prakt. Brauer u. über die Vorteile, die sich durch die Unters. hierüber für die Brauereipraxis bereits ergeben haben. (Brewers Journ. 61. 416—18. 1925.)
RÜHLE.

E. Lühder, *Über Fuselöl und die Methoden der Fuselölgewinnung*. Zusammenfassende Darst. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 297—98. 305—06; Brennereiztg. 42. 193—94. 200. 1925.)
HESSE.

Mariller und Coutant, *Einfluß verschiedener Umstände auf die Zusammensetzung alkoholischer Dämpfe*. Erörterung der Ergebnisse von Verss. über die Dest. von Alkoholwassermischungen bei verschiedenen Drucken u. Temp. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 42. 288—95. 1925.) RÜHLE.

Ed. Wurtz, *Die Gewinnung des Alkohols durch Destillation und Rektifikation*. Beschreibung u. Abbildung der zur Alkoholgewinnung nötigen App. (Destillierblase u. Kolonne, Dephlegmator u. Kühler, Rektifizierblase u. Kolonne, Dephlegmator u. Kühler). (Apparatebau 37. 181—84. 1925.) NEIDHARDT.

A. W. Allen, *Technischer Alkohol und Nebenprodukte aus Rosinen*. Beschreibung einer Anlage in Californien zur Gewinnung von A., A., CO₂ aus Rosinen. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 675—78. 1925.) JUNG.

W. Redenbacher, *Der Einfluß des Barometerstandes auf die Tätigkeit von Quecksilber-Spundapparaten*. Das auf der Nachgärung stehende Bier wird unter dem Drucke des Spundapp. mit CO₂ gesättigt; die überschüssige CO₂ entweicht, wobei deren Menge zunächst bis zu einem Höchstwerte ansteigt u. dann wieder fällt. Schwankungen hieran verursacht der Barometerstand; verringert er sich um 12 mm in der Nähe des Optimums der Nachgärung, so wird der Gasdurchgang durch den Spundapp. um etwa 30% gesteigert. Es kann also eine barometr. Druckänderung von dem angegebenen Ausmaße, wenn der Spundapp. bei starker Nachgärung nahe an seiner höchsten Leistungsfähigkeit für den Gasdurchgang angelangt ist, sehr wohl einen Verlust der Hg-Füllung des Spundapp. zur Folge haben. (Wechschr. f. Brauerci 42. 199. 1925. Weihenstephan.) RÜHLE.

Dubaquié, *Das Schwefligsäureanhydrid und das Verhalten der weißen Flaschenweine*. Reichlich mit SO₂ versene süße-Weißeine unterliegen häufig einer eigenartigen Krankheit. Sie äußert sich darin, daß sich die Weine, die klar auf die Flasche abgezogen wurden, bald trüben u. einen rötlichen Nd. abscheiden. Wird dann die Flasche geöffnet, so daß wieder O₂ zum Weine gelangt, so klärt sich der Wein wieder u. der Nd. verschwindet. Die Krankheit ist erst seit etwa 15 Jahren beobachtet worden, also seitdem es für den Küfer möglich wurde, SO₂ in handlicher u. leicht abzumessender Form dem Weine zuzusetzen. Die Krankheit wird durch Licht begünstigt. Die Weine, bei denen Vf. die Krankheit beobachtet hat, enthielten sämtlich wenigstens 275 mg Gesamt-SO₂ u. 100—110 mg freie SO₂. Die B. des Nd. beruht nach Vf. auf dem Angriffe des Flaschenglases durch den SO₂-haltigen Wein unter B. von Ferrosulfit; außerdem kann noch Cuprosulfit zugegen sein, wenn der SO₂-haltige Wein Gelegenheit hatte, mit Cu-haltigen Hilfsgerätschaften in Berührung zu kommen; beide bas. Sulfit bilden mit den im Weine befindlichen Pektin- u. Gummistoffen unl. Verb., die durch Oxydation l. werden. (Ann. des Falsifications 18. 418—22. 1925. Bordeaux.) RÜHLE.

Jean Bordas, *Die Weine von Chateauf-neuf-du-Pape. Die Ernte von 1924*. Es werden die geograph. u. geolog. Lage des Weinbaugebietes, die gezüchteten Reben u. die Eigenschaften der Weine besprochen; die Zus. von 9 Weinen des Herbstes 1924 wird angegeben. (Ann. des Falsifications 18. 414—18. 1925. Avignon.) RÜHLE.

Pique, *Beaufsichtigung der Herstellung der Branntweine und Weine von Kolonialfrüchten*. Zusammenfassende Beschreibung an Hand von Skizzen der Unters. der Fruchtsäfte u. der daraus gewonnenen Weine u. Branntweine. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 42. 306—13. 1925.) RÜHLE.

Hans Eggebrecht, *Über die Anwendung des Thermometers in der Essigfabrik*. Es wird auf die große Bedeutung des Thermometers in der Gärungsessigindustrie hingewiesen u. seine Anwendung im Betriebe besprochen. (Dtsch. Essigind. 29. 167—68. 178—79. 1925.) RÜHLE.

W. V. Cruess und E. W. Berg, *Entfernung von schwefliger Säure aus Traubensirup*. Traubensaft zur Herst. von Traubensirup wird in der Regel mit SO₂ kon-

serviert. Garantierte Wrkg. bei einem Zusatze von 1250 mg SO₂, bezw. 1000 mg K₂S₂O₈ je Liter. Nach der Verarbeitung muß das Konservierungsmittel durch Durchleiten von Luft wieder entfernt werden. Verss. ergaben, daß Erhöhung der Temp. die Schnelligkeit der Entfernung nicht vergrößert, so daß man am besten bei Atmosphärendruck oder mit gelindem Vakuum arbeitet. Hervorzuheben ist, daß die SO₂-Behandlung den Sulfatgehalt des Prod. nicht erhöht. (Ind. and Engin. Chem. 17. 849—50. 1925. Berkeley [Cal.] GRIMME.

H. Wüstenfeld, *Die Qualitätsbeurteilung von Kornbranntweinen*. Vf. empfiehlt nochmals eine Geschmacksanalyse der einzelnen bei der Dest. mit einem Birektifikator erhaltenen Fraktionen. (Brennereiztg. 42. 178. 1925.) HESSE.

Institut für Gärungsgewerbe, *Neue Vorlagealkoholometer für die Brantweinvorlagen an Destillierapparaten für die Erzeugung von hochprozentigem Spiritus*. Die Gesamtlänge des Alkoholometers ist etwa 26 cm, die Skala ist 13 cm lang, geht von 90—98 Gewichts-% u. ist in Zehntel geteilt. Die bisher gebräuchlichen Alkoholometer sind hierfür nicht genau genug. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 283. 1925. Berlin N 65.) RÜHLE.

Edward Halford Strange, Holborn, London, Engl., *Herstellung von Alkoholen und Aceton*. Zu einer z. B. aus *Melasse* hergestellten Maische gibt man zunächst Hefe, u. dann nach Eintritt der Gärung solche Bakterien, welche fähig sind, Butylalkohol u. Aceton zu erzeugen. (A. P. 1550928 vom 4/4. 1925, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

Commercial Solvents Corp., übert. von: George W. Freiberg, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Gewinnung von Aceton und Butylalkohol durch Gärung*. Die mit Aceton-Butylalkohol bildenden Bakterien geimpfte kohlenhydrathaltige Maische wird unter Zusatz von Nährstoffen u. Reizmitteln zunächst bei ca. 36° in n. Weise vergoren. Sowie die Gasentw. nachläßt u. die Acidität der Maische in unerwünschtem Maße ansteigt, wird die Temp. schnell u. plötzlich auf ca. 31—33° erniedrigt. Hierdurch setzt die Aceton-Butylalkoholgärung von neuem stark ein, so daß wertvolle Bestandteile der Maische nicht verloren gehen u. höhere Endausbeuten an Aceton u. Butylalkohol erhalten werden. (A. P. 1551550 vom 31/10. 1922, ausg. 1/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Commercial Solvents Corporation, Baltimore, Maryland, V. St. A., übert. von: Eloi Ricard, Melle (Deux-Sèvres), Frankreich, *Aceton und Butylalkohol durch Gärung*. (A. P. 1550746 vom 22/7. 1921, ausg. 25/8. 1925. — C. 1923. II. 1037 [E. P. 176284. F. P. 541700].) SCHOTTLÄNDER.

E. I. du Pont de Nemours & Company, übert. von: Frank A. Mc Dermott, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Glycerin durch Gärung*. Vergärbare Zuckerarten werden mit einer bestimmten Hefearart, deren Eigenschaften in der Patentschrift ausführlich angegeben sind, vergoren, u. zwar derart, daß nach Einsetzen einer starken Gärung die Zuckerlsg. dauernd durch Zugabe von Na₂CO₃ alkal. Rk. zeigt. — Dieses wird in Zwischenräumen von mindestens 2 Stdn. in je einer Menge von 3—8,5%, berechnet auf das Gewicht des ursprünglich anwesenden vergärbaren Zuckers, zugesetzt, bis die Gesamtmenge des Na₂CO₃ 25—35% des ursprünglich anwesenden Zuckers beträgt. Die Temp. der Maische wird bei 30—33° gehalten. Das in einer Ausbeute von 15—25% erhaltene Glycerin u. der in einer Ausbeute von 35—40% gewonnene Alkohol werden aus der vergorenen Maische durch fraktionierte Dest. abgeschieden. Setzt man weniger Na₂CO₃ zu der gärenden Maische, so verringern sich die Ausbeuten an Glycerin, während mehr A. erhalten wird. (A. P. 1551997 vom 25/8. 1920, ausg. 1/9. 1925.) SCHOTTL.

Joseph Ravoet, Belgien, *Keimung und Darrung des Malzes in ein und demselben Apparat*. Man benutzt hierzu komprimierte Luft, die man durch das auf

durchbrochenen Platten ruhende Malz hindurchtreibt. Während des Darrens wird h. Luft durch den Apparat gesaugt. (F. P. 590456 vom 13/12. 1924, ausg. 17/6. 1925. Belg. Prior. 19/12. 1923.) KAUSCH.

George Herbert Condict, Plainfield, N. J., *Alkohol aus alkoholischen Flüssigkeiten*. Man verwendet einen App., der von einem Mantel umgeben ist, Vorr. zur Einführung der alkoh. Fl. in feinzerteilter Form in den Behälter, einen Ofen, Vorr. zur Überführung der h. Prodd. vom Ofen zu der Kammer in eine denaturierende At. u. Vorr. zur Abführung der h. Prodd. des Ofens in den Mantel enthält. (A. P. 1548824 vom 13/3. 1922, ausg. 12/8. 1925.) KAUSCH.

Felix Hartenheim, Berlin-Wilmersdorf, und **Johannes Friedrich Meyer**, Berlin, *Herstellung von nahezu alkoholfreien Getränken*. (D. R. P. 404347 Kl. 6b vom 18/2. 1921, ausg. 2/7. 1925. — C. 1925. II. 1634.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung von Zubereitungen, die beim Erhitzen oder in Wasser gelöst Kohlensäure zur Abspaltung bringen*, dad. gek., daß Adipinsäure, deren Salze oder deren Derivv. im Gemisch mit Ammonium- oder Alkalicarbonaten zur Anwendung kommen. — Im Gegensatz zu den analog mit Hilfe der Weinsäure bezw. weinsäuren Salzen erhaltenen stark hygroskop. Prodd. lassen sich die neuen Mischungen, ohne zu zerfließen, aufbewahren u. besitzen einen angenehm erfrischenden Geschmack. (D. R. P. 418485 Kl. 2c vom 15/1. 1921, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Fritz Boschán, *Hordomalt in der diätetischen Behandlung der Säuglinge*. Hordomalt enthält sämtliche Bestandteile der Kellerschen Malzsuppe in trockener Form. Der Kohlehydratgehalt des Präparates besteht zu 60% aus Maltose, zu 40% aus Weizenmehl. In jedem Falle, in dem diätetisch die Red. der Milch, der Fettgehalt oder die Molkenbestandteile verringert werden sollen, geschieht dies am einfachsten durch Verabreichung von Hordomalt. (Wien. med. Wchschr. 75. 2132 bis 2135. 1925. Budapest, Säuglingsheime.) HÜCKEL.

P. Weinreich, *Cenomassa Zyma*. Die Cenomasse (Zymagesellschaft, Nyon) ist ein Gemisch von Hefepulver u. Hefeextrakt, das die Eigenschaft hat, nie trocken zu werden, ohne die Pillen nach Herst. weicher werden zu lassen. Der Gehalt an Sekretin, an Vitamin u. Eiweiß ist in der Masse erhalten geblieben. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 63. 533—34. 1925. Basel.) DIETZE.

E. L. Tague, *Die Güte des Glutens von Mehl und dessen isoelektrischer Punkt*. Die Best. des Punktes geschah nach dem Verf. des Vfs.; als Pufferstoffe dienten auf der sauren Seite 0,01-mol. KH_2PO_4 u. wechselnde Mengen verd. KOH, u. auf der bas. Seite 0,01-mol. K_2HPO_4 u. wechselnde Mengen verd. H_3PO_4 (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 418; C. 1925. I. 2167). Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen u. Schaubildern zusammengefaßt. Die Bestandteile des Mehles als ein Ganzes verhalten sich einheitlich als Basen auf der sauren Seite des Neutralpunktes, u. als Säuren auf der bas. Seite. Weiterhin ergab sich, daß alle Suspensionen jedes der 4 untersuchten Mehle innerhalb gewisser Grenzen auf der sauren Seite des Neutralpunktes dieselbe p_{II} besitzen, unabhängig davon, daß die p_{II} der Puffer zunimmt. So zeigt eines der untersuchten Mehle, während die p_{II} der Puffer von 4,615 bis 5,106 geht, gleichmäßig $p_{II} = 5,697$, ein anderes Mehl zeigt $p_{II} = 6,137$ bei Puffer $p_{II} = 4,615$ —5,562; die untersuchte Kleie zeigt $p_{II} = 6,137$ bei Puffer $p_{II} = 4,615$ bis 6,069. In kurzer Entfernung vom Neutralpunkte nahm dann die p_{II} der Aufschwemmungen der 4 Mehle allmählich zu, bis der Neutralpunkt erreicht war; bei der Kleie blieb p_{II} konstant bis kurz jenseit des Neutralpunktes. Es ist dies vielleicht auf einen geringen Gehalt der Mehle an Leukosin, dessen isoelektr. Punkt

(Neutralpunkt) bei $p_{\text{H}} = 5,5$ liegt, zurückzuführen; da Kleie kein Leukosin enthält, bleibt ihre p_{H} konstant. Auf der alkal. Seite des Neutralpunktes wird bei den Mehlen eine ähnliche Erscheinung beobachtet, wohl verursacht durch das Gliadin u. Glutenin, die sich vereinigen u. dabei zweifellos neutralisieren. Eine Beziehung zwischen der p_{H} eines Mehles u. dem Neutralpunkte trat nicht hervor. (Cereal Chemistry 2. 202—8. 1925. Manhattan [Kan.]) RÜHLE.

F. A. Collatz und O. C. Racke, *Wirkungen von Diastase und Malzextrakt in Teigen*. Vff. haben zu allen ihren Verss., die nach Ausführung u. Ergebnissen eingehend beschrieben werden, 4% Extrakt verwendet; 3—4% vergärbare Zucker sind nötig als Zusatz zu Mehlen, um eine lebhaftige Teiggärung u. ein gut ausgebackenes Brot zu erzielen; mehr Extrakt wirkt nachteilig auf die gasbindende u. auf die aufsaugende Fähigkeit des Glutens. Um den Zusatz von Diastase zum Teige abwechseln zu lassen, stellten sich Vff. eine Reihe von Extrakten mit zunehmender diastat. Wrkg. her durch Mischen eines hoch diastat. Extraktes mit einem Extrakte, der keine diastat. Wrkg. mehr besaß. So wurden 11 Extrakte gewonnen, die von 0—82,2 Grade LINTNER diastat. Wirksamkeit besaßen, deren Best. in üblicher Weise geschah. Zu den Verss. dienten 3 Mehle; die Wirksamkeit der Extrakte darauf wird bestimmt, indem man 10 g Mehl mit 100 cem einer 0,4%ig. Lsg. des Extraktes bei 27° 1 Stde. digeriert, dann in eine 200 cem-Flasche überführt, mit Na_2WO_4 klärt, zentrifugiert u. je 50 cem der Lsg. zur Best. des Zuckers nach MUNSON u. WALKER verwendet. Die Best. des reduzierenden Zuckers in Teigen geschah im wesentlichen in gleicher Weise; verwendet werden 20 g Teig. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Schaubildern zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die diastat. Kraft, ausgedrückt in Lintnerschen Graden, kein genauer Wertmesser für die invertierende Kraft eines Teiges ist. Eine zutreffende Vorstellung der reduzierenden Zucker, die in einem Teige entstehen können, erhält man, wenn man von dem dazu verarbeiteten Mehle als Substrat ausgeht. Wird diastat. Malz zu einem Teige gegeben, so tritt starke Inversion ein u. der Teig erscheint je nach der Menge der Zugabe weich, feucht oder fest (sticky). Mehle mit mittlerer Backfähigkeit werden darin durch Zugabe diastat. Malzes geschädigt. (Cereal Chemistry 2. 213—27. 1925. Cincinnati [Ohio]) RÜHLE.

M. J. Blish und R. M. Sandstedt, *Untersuchungen über die Viscosität von Weizenmehlen von Nebraska*. Die auf breiter Grundlage angelegten Verss. werden eingehend nach Ausführung u. Ergebnissen besprochen. Es wurde in den letzten drei Jahren jährlich eine größere Menge (über 100) von Weizenmehlen auf Zus. u. besonders auf Mahl- u. Backfähigkeit untersucht u. dabei festgestellt, daß diese Proben, auch die aus demselben Jahre stammenden, beträchtliche Schwankungen darin, die nicht Unterschieden im Proteingehalte zuerkant werden konnten, zeigten. Die Verss. führten überhaupt nicht zu eindeutigen Ergebnissen, man kann daraus schließen, daß es noch kein allgemein bekanntes viscosimetr. Verf. gibt, nach dem die Backfähigkeit von Nebraskaer Weizenmehlen mit annehmbarer Genauigkeit vorausgesagt werden könnte, sowie ferner, daß es irgendeinen wesentlichen Umstand gibt neben der Art des Glutens — gemessen durch Best. der Viscosität — dem Gluteningehalte oder der diastat. Kraft, der die Backfähigkeit der Weizenmehle aus Nebraska bestimmt. Nach Meinung der Vff. muß erst noch die Einw. mancher Umstände, bekannter u. unbekannter, auf die Best. der Viscosität in angesäuerten wss. Mehlaufschwemmungen völlig erforscht sein, ehe diese Best. derart umgeändert werden kann, daß sie als schnelles u. wertvolles Mittel zur Feststellung der Backfähigkeit von Mehl dienen kann. (Cereal Chemistry 2. 191—201. 1925. Lincoln [Nebraska]) RÜHLE.

C. B. Kress, *Wissenschaft bei Backversuchen*. (Cereal Chemistry 1. 247; C. 1925. II. 869.) Vff. weist auf die Notwendigkeit der Verwendung wissenschaftl. Verf.

bei Backvers. hin u. erörtert dies im einzelnen. (Cereal Chemistry 2. 228—32. 1925. San Francisco [Calif.] RÜHLE.

Edward E. Smith, *Viscosität und Backfähigkeit*. Die Verss. werden eingehend nach Anstellung u. Ergebnissen besprochen. Es zeigte sich, daß die Best. der Viscosität nach dem Auslaugen der l. Bestandteile nach dem etwas abgeänderten Verf. von GORTNER (Cereal Chemistry 1. 75; C. 1925. II. 1568) die *Backfähigkeit von Mehlen* nicht besser anzeigt als die Best. der Viscosität am ursprünglichen Mehle. Alle Mehle von hoher Viscosität zeigten auch ausgezeichnete Backfähigkeit; Mehle von geringer Viscosität besaßen zum Teil ausgezeichnete, zum Teil nur eine schwache Backfähigkeit. Die Viscosität ist daher kein Maß für die Backfähigkeit, mit Ausnahme vielleicht gewisser Mehle, bei denen eine Beziehung zwischen beiden Werten zu bestehen scheint. (Cereal Chemistry 2. 177—90. 1925. Hillsdale [Mich.]) RÜHLE.

Ch. Schweizer, *Untersuchung über die durch Preßhefe erzeugte Brotgärung*. (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 16. 15; C. 1925. I. 2734.) Der Nachweis von Bierhefe in Preßhefe ist sehr schwierig, so daß es besser ist, den Handelswert einer Bäckereihefe nach ihrem Gürvermögen zu beurteilen. Zugleich empfiehlt es sich, einen Backvers. auszuführen. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 42. 313—20. 1925. Bern.) RÜHLE.

D. Marotta und F. Di Stefano, *Die rationelle Mahlung von Mais*. Beschreibung von prakt. Zylindermühlen, welche bedeutend bessere Prodd. liefern als die alten Mahlgänge. Im Original Analysen der einzelnen Mahlungprodd. (Annali Chim. Appl. 15. 227—38. 1925. Rom.) GRIMME.

A. Azadian, *Der Citronensaft*. Vf. bespricht die Kultur der Zitrone u. die Herst. u. die Verwertung des Citronensaftes in Ägypten u. gibt die Zus. von 5 verschiedenen selbst dargestellten Säften an; es schwankte die D. von 1,024—1,040, Trockenrückstand 5,90—9,71%, Asche 0,22—0,37%, Citronensäure 4,94—7,70% (4 Säfte, ein Saft zeigte 0,04% [Citron doux]), Refraktion bei 15° 35,2—47,3° (3 Säfte), P₂O₅ 0,016—0,028% (4 Proben), Gesamtzucker in 1 Probe (Citron doux) 3,60%. (Ann. des Falsifications 18. 412—14. 1925. Kairo.) RÜHLE.

Henri Jumelle, *Der Tabaktombak der Alaouiten*. Unter dem Namen „Tombak“ ist ein sehr starker Tabak mit ca. 5,8% Nicotiningehalt in Persien u. der Levante bekannt. Verss., die mit Samen aus dem Territorium der Alaouiten (Syrien) gemacht wurden, zeigten daß man es nicht mit *Nicotiana persica*, sondern eher mit *Nicotiana rustica* zu tun hat. Beide Pflanzen zeigten ziemliche Unterschiede, doch überschritten diese nicht die Grenze der Abarten, so daß Vf. N. persica u. den Tombak der Alaouiten zwar nicht für ident. halten, wohl aber beide zur Gruppe der stark nicotinhaltenen Pflanzen, der N. tabacum rechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 169—70. 1925.) HAASE.

D. B. Dill, *Die unmittelbare Zusammensetzung von gewissen Fischen der pazifischen Küste*. Bericht über Gewicht u. Gehalt an Trockensubstanz, Ä-Extrakt, Asche, N u) Protein der verschiedensten frischen Fische. (Ind. and Engin. Chem. 17. 629—30. 1925. San Diego [Calif.]) GRIMME.

Ch. Porcher, *Die verschiedenen Komplexe Calciumcaseinat + Calciumphosphat und die Art ihres Verhaltens gegenüber Lab*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1788; C. 1925. II. 1017.) Um Fällung des Ca-Caseinats durch Lab zu erreichen, muß man es mit einem unl. Salze beladen, das fähig ist, kolloidales Aussehen anzunehmen u. mit dem Caseinat einen stabilen Komplex zu bilden. Im klass. Vers. von HAMMARSTEN dient hierzu Ca-Phosphat; man kann aber die H₃PO₄ durch andere mehrbas. Säuren ersetzen, deren Erdalkalisalze in scheinbar kolloide Form überzugehen vermögen, das Ca durch Sr, Ba oder Mg. So läßt sich eine ganze Anzahl von Komplexen herstellen, die in analoger Weise gegen pro-

tolyt. Diastasen reagieren, bei saurer Rk. ($p_H < 7$) durch Lab, bei alkal. Rk. ($p_H > 7$) durch Trypsin zur Gerinnung gebracht werden. Durch Verss. mit Komplexen, welche bei gleichem p_H wechselnde Mengen von Ca-Phosphat enthielten, zeigt Vf., daß Schnelligkeit der Gerinnung u. Konsistenz des Gerinnsels mit dem Gehalte an Phosphat wachsen. Er sieht in diesem die wesentliche Substanz für B. des Gerinnsels, indem seine Micellen diejenigen des Caseinats mitreißen. Die Rolle des Labs wäre, durch eine äußerst schwache Verdauungswrkg. die Zähigkeit des Mediums zu vermindern, wodurch die Phosphatmicellen beweglicher werden u. leichter mit den verbundenen Caseinatmicellen verschmelzen können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1534—36. 1925.) SPIEGEL.

G. Guittonneau, *Über die Bedeutung des Labs und seine Wirkungsweise bei der Herstellung der Käse mit gekochter Masse (Gruyère und Emmenthal)*. Bei einer Milch, auf die das bei einer anderen bewährte Labpräparat mangelhaft einwirkte, wurden, stets mit diesem gleichen Präparat u. mit gleichen Reinkulturen von Milchsäurebildnern, folgende Feststellungen gemacht: 1. Vermehrung der Milchsäure um 0,1 g Milchsäure je l durch Zusatz von stark gesäuerten Molken verbesserte die Arbeitsbedingungen nur sehr unvollkommen. — 2. Vermehrung der Milchsäurebildner von 2‰ bis auf 10‰ lieferte auch keine befriedigenden Ergebnisse u. häufig wollige u. wenig gelochte Käse. — 3. Zusatz von 0,125—0,250 g CaCl₂ je l Kesselmilch ermöglichte schnelle B. des Kuchens u. führte zu schöner, zuweilen sogar etwas zu reichlicher Lochung. — 4. Bei Kombination der Säuerung u. der Anreicherung an CaCl₂ konnte man die Arbeit fast nach Belieben führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1536—38. 1925.) SPIEGEL.

J. W. Read und Harrison Hale, *Verfütterung chlorhaltiger Milch an Albinoratten*. Der Verwendung akt. Cl in Milch als keimtötendes Mittel wird beträchtliches Interesse entgegengebracht, weshalb Verss. mit weißen Ratten über eine etwaige schädliche Wrkg. des Cl angestellt wurden. Das Cl wurde in Form von Chlorwasser oder als Na- oder Ca Hypochlorit gegeben, im Verhältnis von 1 Teil akt. Cl zu 3000—7000 Teilen Milch. Es zeigte sich während der über 10 Monate ausgedehnten Verss. keine schädliche Wrkg. des Cl bei den Ratten. (Journ. Agricultural Research 30. 889—92. 1925. Univ. of Arkansas.) RÜHLE.

Willibald Winkler, *Über die heutigen Anforderungen an Kindermilch*. Darstellung der sanitären u. hygien. Anforderungen, denen eine gute Kindermilch genügen muß. (Wien. med. Wchschr. 75. 2057—62. 1925.) HÜCKEL.

Artur Schlossmann, *Moderne Richtlinien für die einwandfreie Rohmilchgewinnung*. Vorschläge für die Milchversorgung Wiens. (Wien. med. Wchschr. 75. 2013—18. 1925.) OPPENHEIMER.

L. A. Fitz, *Bericht des Ausschusses über einen Einheitsansatz und ein Einheitsverfahren bei Anstellung von Backversuchen*. (Vgl. Cereal Chemistry 1. 251; C. 1925. II. 867.) Die Vorschläge werden besprochen. (Cereal Chemistry 2. 232—35. 1925.) RÜHLE.

H. E. Weaver, *Wasserstoffionkonzentration und ihre Anwendung zur Mühlenkontrolle*. Die sich über 3 Jahre erstreckenden Unterss. ergeben, daß, wenn Weizen auch nur aus einer bestimmten Gegend bezogen wird, doch Wechsel der p_H bei verschiedenen Ernten u. während verschiedener Wachstumszeiträume stattfinden, die die p_H nicht als geeignet erscheinen lassen, zu einer Mühlenkontrolle durch Mischen u. Auswählen als Grundlage zu dienen. Der Gärvorgang (tempering process) beeinträchtigt p_H nur wenig, wenn er sich nicht über länger als 36 Stdn. erstreckt; darüber hinaus kann das Mehl verderben. Das Bleichverf. von ALSOP bewirkt eine geringe Zunahme der p_H , Cl-Gas eine bedeutende; die Verwendung von Agene u. von Novadel hat darauf keine Einw. (Cereal Chemistry 2. 209—12. 1925. St. Joseph [Mo.]) RÜHLE.

C. E. Mangels, M. B. Warren, C. B. Kress, J. C. Wood, C. H. Bailey und G. A. Shuey, *Bericht des Ausschusses über Verfahren*. Vorschläge zu Verf. zur Unters. von Korn u. Mehl. (Cereal Chemistry 2. 235—51. 1925.) RÜHLE.

John King, *Die Verfälschung von Konserven, mit besonderer Beziehung von Pektin und Agar-Agar*. Nach Erörterung der Bedeutung des Pektins für das Gelieren von Marmeladen u. Fruchtgallerten u. der mißbräuchlichen Verwendung von Agar-Agar zur Steigerung der Gelierfähigkeit, wird der Nachweis des Pektins u. insbesondere des Agar-Agars an Hand des Schrifttums u. eigener Verss. des Vfs. besprochen. Eine rohe Trennung von Pektin u. Agar-Agar wird durch Behandeln des Fruchterzeugnisses mit lauwarmem W., in dem sich Pektin löst, u. anschließend mit W. von 80°, in dem sich Agar-Agar löst, erreicht. Eine schärfere Best. u. Trennung des Pektins von Agar-Agar nach Abscheidung beider von den Zuckerstoffen durch Behandlung mit 95% ig. A. erfolgt durch Fällung des Pektins nach Hydrolyse mit $\frac{2}{100}$ n. NaOH in essigsaurer Lsg. ($\frac{1}{10}$ n.) mit 20 ccm 10% ig. CaCl₂-Lsg. als Ca-Pektat. Der gelatinöse Nd. wird sorgfältig mit h. W. gewaschen, filtriert u. zu konstantem Gewichte getrocknet. Es wurden so in verschiedenen Marmeladen an Pektin untl. in 95% ig. A. 0,13—0,53%, als Ca-Pektat, gefunden. Agar-Agar oder Gelose ist ll. in W. von 80° aufwärts, untl. in A. u. Aceton; es enthält das Radikal $R \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O} \end{array} \right\rangle \text{Ca}$ u. gibt nach Zers. durch Kochen mit HCl mit BaCl₂ Fällung von BaSO₄. Der Gehalt der Gelose an S, bezogen auf SO₃, beträgt 2,5—2,8%. Im Filtrate von der Fällung des Pektins als Ca-Pektat findet sich etwa zugesetztes Agar-Agar, soweit es noch nicht durch die Fruchtsäuren zers. ist. Weinsäure, Zitronensäure u. Apfelsäure zersetzen in der Wärme in 4 Stdn. in einer Konz. von 1%, wie sie also in Fruchterzeugnissen vorkommt, Agar-Agar völlig. Es empfiehlt sich deshalb, das Filtrat vom Ca-Pektatnd. sofort zu neutralisieren, dann einzuzengen, mit viel 95% ig. A. zu fällen, zu filtrieren u. den Nd. in h. W. zu lösen u. zu beobachten, ob die Lsg. gelatinisiert; es gelang leicht, auf diese Weise noch Zusätze von 0,1% Agar-Agar nachzuweisen. Daß Pektin durch die n. in Früchten vorkommenden Säuren zers. wird, ist bekannt; es wurden durch 3-stdgs. Kochen mit 1 u. 2% ig. Lsgg. von Zitronensäure u. Apfelsäure bis zu 37,0% des vorhandenen Pektins zers. Bei Best. des Agar-Agar in Fruchterzeugnissen kommt natürlich nur der von den Fruchtsäuren noch unzers. gelassene Anteil in Frage. Es werden dazu 100 g oder mehr des Fruchterzeugnisses — im Noffalle das zur qualitativen Prüfung gefüllte Agar-Agar — mit h. 95% ig. A. behandelt; der Rückstand auf dem Filter wird mit 200 ccm W. einige Minuten gekocht u. filtriert, wobei man die Temp. über 80° halten muß. Das Filtrat wird auf 300 ccm konzentriert u. in einem bekannten Anteile davon (100 ccm) die freie H₂SO₄ bestimmt; man muß dabei die HCl so spät wie möglich erst zugeben, damit kein Agar-Agar zers. werde. Die verbleibenden 200 ccm engt man auf 100 ccm ein, gibt gleichviel konz. HCl zu u. kocht 6 Stdn., wenn nötig unter Ergänzung der Säure; schließlich konzentriert man auf 25 ccm, verd. auf 300—400 ccm, filtriert h. u. fällt Gesamt-SO₃ mit BaCl₂. Das Gewicht an Agar-Agar berechnet man nach $15 \left[\frac{a}{2} - b \right]$, worin a Gesamt-BaSO₄, b das Gewicht des BaSO₄ von der freien H₂SO₄ bedeutet. 15 entspricht etwa dem Höchstwerte an BaSO₄, der nach Hydrolyse aus Agar-Agar erhalten wird. Nach diesem Verf. wurden in 3 Marmeladen, die auf 100 g mit je 0,5 g Agar-Agar versetzt worden waren, wiedergefunden: 0,59—0,504—0,51 g. — Weiterhin wird noch die Prüfung von Fruchtkonserven u. Mk. u. insbesondere auch an Hand einer Diatomeentafel der mikroskop. Nachweis von Agar-Agar mit Hilfe seines Gehaltes an Diatomeen besprochen. (Analyst 50. 371—83. 1925.) RÜHLE.

Heinr. Fincke, *Zur Bestimmung der Schalenbestandteile im Kakao*. Entgegnung auf die Ausführungen von R. Weber und W. Böttcher. (Vgl. Pharm. Zentralhalle

66. 441; C. 1925. II. 1317). Das Verf. von WEBER u. BÖTTICHER läßt die Trennung der Schalenbestandteile von den Bestandteilen des Kakaokerns nicht vollständiger ausführen als andere umständlichere Verff. Man ist noch immer auf den mkr. Nachweis angewiesen, der allerdings durch chem. u. physikal. Verff. meist wertvoll ergänzt werden kann. Bei hohen Schlämmrückständen kann eingehende chem. Unters. des aus größeren Mengen nicht entfetteten Materiales gewonnenen Rückstandes u. des darin enthaltenen Fettes zur weiteren Klärung beitragen. (Pharm. Zentralhalle 66. 565—67. 1925. Köln-Klettenberg.) DIETZE.

D. B. Dill, *Verschwinden von Glycogen nach dem Tode als ein möglicher Nachweis der Unbrauchbarkeit von Muscheln*. Die Möglichkeit, durch Best. des Verschwindens von Glycogen in Muscheln nach dem Tode die Unbrauchbarkeit zu bestimmen, wird verworfen. Während der einzelne Vers. über die Autolyse von zerkleinerten Muscheln in Ggw. von Toluol nicht schlüssig ist, geht weiter hervor, daß das Molluskengewebe mit seinem hohen Kohlenhydratgehalt gut geeignet zum Studium des Metabolismus der Kohlenhydrate ist. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 567—72. 1925. San Francisco [Calif.]) DIETZE.

Robert Lander Mackenzie Wallis, London, *Desinfektionsmittel*. Mischungen von Thymol oder ähnlichen Phenolen u. Furfurol oder anderen Furfuranabkömmlingen werden mit O₃, O₂, H₂O₂ o. dgl. behandelt. Die Erzeugnisse bilden mit W. Emulsionen, welche besonders zur Erhaltung von Nahrungsmitteln geeignet sind. (A. P. 1548077 vom 22/7. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜHLING.

Alwin Joseph Foyer, Haag, Niederlande, *Herstellung eines Nährpräparats*. Man vermischt Vollmilch mit Zucker u. Kernmehl, trocknet dieses Gemisch, z. B. durch Zerstäuben in einem w. Luftstrom, u. setzt der Mischung dann Calciumlactat zu. — Es wird ein weißes, mehmartiges Prod. erhalten, welches die Muttermilch ersetzen kann. (Schwz. P. 111115 vom 23/8. 1923, ausg. 16/7. 1925.) OEL.

Livingston A. Thompson, Waukesha, Wisconsin, *Nährmittel*, welches der Milch zugesetzt deren Koagulation während der Verdauung verhindert u. aus einer Mischung von Gelatine, Maltose u. Dextrin in kolloidaler Form, geeigneten Salzen u. einer leicht assimilierbaren organ. Fe-Verb. zusammengesetzt ist. (A. P. 1548493 vom 30/8. 1924, ausg. 4/8. 1925.) OELKER.

Abderrahmane Khodja, Algier, *Nährmittel*, welches aus 66% Vegetalin, 33,97% geschmolzener u. gesalzener Butter u. 0,03% Pflanzenfarbstoff besteht. (F. P. 592669 vom 5/12. 1924, ausg. 6/8. 1925.) OELKER.

Marcel Schoen, Paris, *Konservieren von Mehl u. dgl.* Man unterwirft das Mehl einem Entwässerungsprozeß bei niedriger Temp., füllt es darauf in Behälter, ersetzt in diesen die Luft durch ein indifferentes Gas u. verschließt sie alsdann hermetisch. (Can. P. 246074 vom 17/10. 1923, ausg. 13/1. 1925.) OELKER.

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: Franz Rahn, Nieder-Ingelheim a. Rh.), *Backverfahren*, dad. gek., daß zur Entw. von CO₂ Milchsäure, welche gegebenenfalls in Mehl, zweckmäßig unter Zusatz von milchsaurem Kalk, aufgetrocknet sein kann, mit der Maßgabe verwendet wird, daß die Triebwirkung derselben durch verhältnismäßig geringe Mengen von primären oder sekundären Phosphaten, vorteilhaft durch ein Gemisch beider verbessert wird, wobei von der Gesamtacidität der sauren Bestandteile im Höchstfalle die Hälfte auf die Phosphate entfällt. — Das nach diesem Backverf. hergestellte Gebäck zeigt ein dem Hefegebäck sehr ähnliches Gefüge. (D. R. P. 418341 Kl. 2c vom 20/7. 1922, ausg. 31/8. 1925.) OELKER.

Tobacco By-Products and Chemical Corporation, übert. von: Henry K. Mc Connell, Richmond, Virginia, V. St. A., *Gewinnung von Nicotin aus Tabak*. Blätter, Stengel oder Tabakabfälle werden fein zerkleinert oder gepulvert u. hier-

auf mit Kalkmilch, enthaltend 7—14% des Gewichtes des nicotinhaltigen Ausgangsstoffes an CaO gründlich durchmischt. Die gleichmäßig durchfeuchtete M. wird dann durch eine lange, schräg geneigte Kammer in eine mit ihr durch ein Rohr verbundene zweite lange, beheizte Kammer geführt. Die in dieser Kammer entwickelten nicotinhaltigen Dämpfe gehen im Gegenstrom in die erste Kammer zurück, wo sie mit dem frischen feuchten Gut in Berührung kommen u. dieses auf ca. 100° erwärmen. Das verflüchtigte Nicotin geht dann mit anderen Dämpfen in einen Kondensator. Die kondensierte wss. Lsg. kann in üblicher Weise konz. werden. (A. P. 1551676 vom 17/2. 1923, ausg. 1/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Max Claaß, München, *Umwandlung von Hartkäse in dauernd haltbaren Weichkäse*. Man erhitzt den Hartkäse unter Zusatz von neutralen Alkalisalzen der Phosphorsäure unter Umrühren kurze Zeit auf Temp. unter 100°. (Oe. P. 100222 vom 5/3. 1924, ausg. 25/6. 1925.)

OELKER.

Leopold Moll, Wien, *Herstellung von Kinderkäse*. Man stellt durch Kochen von genußfähiger Milch mit milchsaurem Kalk ein Kalkcaseinat her, das dann in üblicher Weise zu Käse verarbeitet wird. — Man verwendet auf 1 l Milch 4—5 g milchsauren Kalk in gel. Form. (Oe. P. 100453 vom 23/2. 1923, ausg. 10/7. 1925.)

OELKER.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Otto Kaufmann** und **Ernst Cramer**, Charlottenburg), *Einrichtung zum Haltbarmachen von safthaltigen Viehfutter* vermittelt elektrischen Wechselstromes, dad. gek., daß jeder Pol der Stromquelle mit mehreren senkrecht stehenden Elektroden verbunden ist, zum Zwecke, das Futter auch in Teilmengen behandeln zu können. — 2. gek. durch einen Behälter mit in Zonen oder Platten geteilten leitenden Seitenwänden. — 3. dad. gek., daß im Innern der Futtermasse Zwischenwände, Stäbe, Platten, Netze oder Seile als Zwischenelektroden angeordnet sind. — Es kann erheblich an elektr. Energie gespart werden, da beim Konservieren neu eingebrachter Futtermittel die schon früher behandelten Teile nicht wieder in den Stromkreis eingeschaltet zu werden brauchen. (D. R. P. 418481 Kl. 53 g vom 10/11. 1921, ausg. 7/9. 1925.)

OELKER.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin, übert. von: **Gerold Pfister**, Dresden, *Behandlung von Grünfutter*. Man erhitzt das Grünfutter auf eine für die Konservierung erforderliche Temp., behandelt es mit Milchsäurebakterien, komprimiert es u. überzieht die so erzeugten Ballen mit einer Schutzschicht aus Leim, Dextrin, Firnis o. dgl. (A. P. 1551427 vom 14/3. 1924, ausg. 25/8. 1925.)

OELKER.

Hermann Flüge, Altenwerder, Bez. Hamburg, *Milchprüfer*. (D. R. P. 417529 Kl. 421 vom 24/8. 1924, ausg. 15/8. 1925.)

PFLÜCKE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Fachini und **Dorta**, *Aceton in der Fettindustrie*. Vortrag, in dem auf die Vorzüge des Acetons als Extraktions- u. Entsäuerungsmittel hingewiesen wird. Im Einzelnen werden die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren verschiedener Öle u. Fette beschrieben. 5 g des Öles, in 50 ccm Aceton gel., werden bei 20° tropfenweise (Bürette) mit dest. W. versetzt, bis Opalescenz oder Trübung auftritt. Dieser Punkt ist für verschiedene Öle charakteristisch. Es beruht dies auf der Zus. der Fettsäuregemische. Die Säuren bis zur Myristinsäure bilden wahrscheinlich wahre molekulare Lsgg., die höheren Säuren verhalten sich wie Dispersionskolloide. Der Trübungspunkt ist der Dispersionspunkt des Systems u. ist durch die Zus. der verschiedenen Phasen bedingt. (L'industria degli olii e dei grassi 5. Nr. 6. 1925; Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 498—500. 1925. Ref. W—s.)

HELLER.

K. Löfl, *Die Pressung — Die Extraktion.* Nach Ansicht des Vf. gibt es für *Spiciscöle* nur ein Gewinnungsverf., nämlich die kalte Pressung. Werden die Öle weiterverarbeitet, so soll Extraktion allein richtig sein. (Seifensieder-Ztg. 52. 733—34. 1925. Berlin.)
HELLER.

E. O. Rasser, *Das Hydrieren der Fette usw., hauptsächlich für Genusßzwecke.* Geschichtliches zur Entw. der Margarineindustrie. Die hierfür wichtigsten Rohstoffe sind beschrieben, anhangsweise auch die Hartfette erwähnt, deren physiolog. Unschädlichkeit betont wird. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 528—29. 544—45. 556. 568—69. 580—81. 1925.)
HELLER.

J. Marcusson, *Die Polymerisation fetter Öle.* 4. Mitt. (3. Mitt.: Ztschr. f. angew. Ch. 38. 148; C. 1925. II. 1109.) Da WOLFF (Farben-Ztg. 30. 1263; C. 1925. II. 354) die vom Vf. gefundenen Werte der Mol.-Geww. erbitzter fetter Öle auf zu große Konz. zurückführt, so wird nachgewiesen, daß diese durchaus n. sind u. zu bimolekularen Werten führen. Solche wurden auch an Fettsäuren eines aus einem monatelang lagernden Holzöl abgeschiedenen Gels gefunden. Ein entgegenstehender Befund von EIBNER (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 81; C. 1924. II. 461) wird auf zu hohes Alter seines Films zurückgeführt. Nach FAHRION soll bei der Fettoxydation das sich primär bildende Moloxyd zu einer Ketoxysäure umgelagert werden. Vf. widerspricht dem, da aus geblasenem Cottonöl abgeschiedene Fettsäuren nach Red. mittels Na in alkoh. Lsg. dieselbe Acetylzahl hatten wie vor der Red. Mol.-Gew. 702 (RAST) bezgl. 716 (BECKMANN). Die nach bisherigen Erfahrungen wahrscheinlichste Reaktionsfolge bei der Oxydation der Fettsäuren wird kurz beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 780—82. 1925. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)
HELLER.

Otto Eckart, *Zur Bleicherde-Frage.* Die gravimetr. Analyse der aktivierten Erden läßt auf ihre Bleichkraft keinerlei Schlüsse zu. Wichtig ist nach Ansicht des Vf. der Gehalt an freier Säure, der mit 0,036% HCl als günstig bezeichnet wird. Bitumengehalt dürfte praktisch bedeutungslos sein. Vf. macht dann allgemeine Ausführungen über die Bewertung der Erden, die wahrscheinliche Natur des Bleichvorgangs u. seine techn. Durchführung. Bei der Mitverwendung von Kohle empfiehlt sich getrennte Behandlung. Die von BÖHM (Seifensieder-Zig. 52. 303; C. 1925. I. 2478) mitgeteilten Alterungserscheinungen von Bleicherden konnte Vf. nach 18-monatelanger Lagerung nicht feststellen. (Seifensieder-Ztg. 52. 753 bis 754. 774—775. 1925. München.)
HELLER.

Otto Eckart, *Der Ölsättigungswert der Bleicherden.* Nach der Methode von ECKART u. WIRZMÜLLER (Die Bleicherde, Braunschweig 1925, S. 27) angestellte Verss. zeigen, daß das Saugvermögen bei höherer Temp. größer ist. Das Verhältnis der Sättigungswerte verschiedener Erden bleibt jedoch nahezu dasselbe, so daß die Temp. für vergleichende Unterss. ohne Belang ist. Das Saugvermögen hängt von der Mahlung ab. (Ölmarkt 7. Nr. 35. 1—2. 1925.)
HELLER.

R. Deckert, *Zum Ölsättigungswert der Bleicherden.* Vf. bestimmt diesen wie folgt: 100 g Öl mit 5 g Erde bei ca. 100° unter starkem Rühren 15 Minuten behandeln. Alsdann solange durch gewogenes Filter abnutschen, bis kein Tropfen mehr die Erde verläßt. Gewicht des Kuchens ermitteln u. hieraus aufgenommene Ölmenge berechnen. Vf. gibt weiterhin einige Hinweise zur Prüfung von Bleicherden im allgemeinen. (Der Ölmarkt 7. Nr. 38. 1—2. 1925.)
HELLER.

R. Deckert, *Deutsche Fullererde.* Besonders die im Rheinland gefundene Fullererde kommt den engl. u. amerikan. Erden prakt. gleich. Wie diese nimmt ihre Wirksamkeit durch Glühen zu, auch sind sie regenerierbar. (Seifensieder-Ztg. 52. 754—55. 1925. München.)
HELLER.

Josef Augustin, *Emulgierkraft verschiedener Seifen.* Na-Seifen besitzen die höchste Emulgierkraft. Diese verhält sich zu der des reinen fettsauren K wie 5 : 3.

Je dünnflüssiger das Emulsum, um so leichtere Emulgierung, um so haltbarere Emulsion. Praktische Beispiele zur Darst. gebräuchlicher Emulsionen. Löst sich die Seife sowohl im Emulsum (beispielsweise Öl) als auch im Continens (beispielsweise A.), so entstehen die stabilsten Emulsionen. (Seifensieder-Ztg. 52. 731—32. 1925. Fürstenfeldbruck.) HELLER.

H. Rasquin, *Vom Holzöl und seinen Bearbeitungsmöglichkeiten*. Kritik der Patentliteratur, die sich auf die Verhinderung des Gelatinierens bei starkem Erhitzen bezieht. Die Geschwindigkeit des Gelatinierens hängt von der Temp. ab, wie Vf. durch Laboratoriumsverss. nachweist. Auf Anregung von H. REBS versuchte Vf. die Holzölpräparation durch Erhitzen mit wechselnden Mengen der gebräuchlichsten Lacklösungsamm. unter Rückfluß. Die nötige Konsistenz wird bei Verwendung von *Dekalin* am schnellsten erreicht. Es werden ferner Verss. über das Verh. derart hergestellter Lacke beim Trocknen mitgeteilt. Auch hier lieferten die Dekalinlacke die besten Filme. Zusatz von Co-trockner ist nötig. Die Verss. zeigen jedenfalls die Möglichkeit der Herst. glatt- u. harttrocknender Holzölfilme, die insbesondere für säure- u. sodafeste Farben in Betracht kommen. (Farbe u. Lack 1925. 420—421.) HELLER.

Yoshiyuki Toyama, *Über die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch- und Rochenleberöle*. V. Neben dem ein in Ä. unl. Bromid gebenden Stoff findet sich im Unverseifbaren des fetten *Dornhaibles* auch ein Stoff, der ein in PAc. unl. Bromid liefert. Das V. mehrerer stark ungesättigter Alkohole im Unverseifbaren wird bestätigt. Die unsicheren Analysenzahlen erlauben jedoch keine eindeutige Einreihung dieser in die Gruppe des Selachylalkohols. Zus. u. F. der Bromide aus dem Unverseifbaren mehrerer Öle werden mitgeteilt. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 113—15. 1925.) HELLER.

F. R., *Schmierseifenausbeuten*. Vf. wendet sich scharf gegen die Verwendung von Kartoffelmehl zur Streckung von Schmierseifen. Erörterung der die Ausbeuten wesentlich bedingenden Umstände, wie Konz. u. Zus. der Lauge u. des Fettansatzes, der Füllmittel u. der seifensieder. Behandlungsweise. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 450—51. 1925.) HELLER.

C. Fellner, *Unkostenerniedrigung bei Schmierseifen*. Eine solche ist möglich durch Ersatz des K_2CO_3 . Im Sommer kommt hierfür insbesondere calcinierte Soda in Frage. Im Winter empfiehlt sich daneben etwas KCl. Seifensiederische Angaben aus der Praxis. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 512—13. 1925.) HELLER.

J. A., *Helle abgesetzte Seifen mit hohem Harzgehalt*. Der Leimniederschlag abgesetzter Harzkernseifen wird am besten nicht mit dem neuen Sud, sondern für sich verarbeitet. Zu viel Salz ist zu vermeiden. Zahlreiche seifensieder. Einzelheiten zur Erzielung einer hellen Kernseife mit 50% Harz. Bleichung mit *Blankit* oder *AZA* wird verworfen, solche mit Bisulfit, Zn-Staub u. H_2SO_4 empfohlen. Je mehr Harz, um so mehr Hartfette müssen im Ansatz sein. (Seifensieder-Ztg. 52. 751 bis 752. 1925.) HELLER.

F. R. Tappert, *Das Geruchlosmachen von Tran und Transeife*. An Hand zweier schemat. Abbildungen wird die techn. Entdüftung von beiden Prodd. beschrieben. Vf. nimmt diese durch Erhitzen des Trans auf 300° mit nachfolgender H_2SO_4 -Behandlung vor. Die Seife hingegen wird unter 40 Atmosphären auf 280° erhitzt u. läßt sich dann vorteilhaft auf Olein verarbeiten. Mehr als 20% Transeife soll Waschseife nicht enthalten. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 446—48. 1925. Benrath a. Rh.) HELLER.

J. Krause, *Die Fettspaltung mittels Zink und die Reinigung der dabei anfallenden Glycerinwässer*. Die in Deutschland schon lange betriebene Zn-spaltmethode hat sich wegen der damit erzielten hellen Fettsäuren immer mehr durchgesetzt. Spaltend wirkt nur ZnO , nicht aber der Zn-staub. Techn. Fragen, insbesondere

die Trennung des Glycerinw. von den Fettsäuren, die oft Schwierigkeiten macht, werden erörtert. (Seifensieder-Ztg. 45. 527—529. 1925.) HELLER.

M. Gelbke, *Der Idrapidspalter*. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 213—20. — C. 1925. II. 1640.) HELLER.

M. Gelbke, *Die Idrapidulfosäure*. Genaue Beschreibung der Analyse des Ätherlöslichen in handelsüblichem Idrapidspalter. Neben 6—7% Unverseifbarem wurden etwa 45% einer krystallin. Sulfosäure mit geringem Spaltvermögen u. ca. 40% polymerisierte, stark fettspaltende Sulfosäuren unbekannter Konst. festgestellt. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fetttind. 45. 509—10. 1925. Melle i. Hann., SUDFELDT & Co.) HELLER.

Angelo Contardi, *Mitteilung über die Glycerinindustrie*. Besprechung neuerer Verff. zur Herst. von Glycerin durch Verseifung, katalyt. Fettspaltung, Vergärung von Zucker nach NEUBERG. (Annali della R. Scuola d'Ingegneria di Padova. 1. 191 bis 200. 1925. Padua, Sep.) GRIMME.

G. F. Pickering, *Die industrielle Destillation von Fettsäuren und Wollfett*. Es besteht keine strenge Beziehung zwischen Jodzahl u. Menge des Pechrückstandes in der Blase, sondern nur allgemeine Proportionalität. Die Best. der ungesättigten Säuren mittels Bromierung gibt einen Anhalt zur Bewertung hinsichtlich der Destillierbarkeit. Erörterung der bei der Dest. entstehenden Prodd. Das Mol.-Gew. der Pechfettsäuren beträgt 370 bis 680; Kautschukpeche enthalten bis 80% Verseifbares. Eingehende Beschreibung der Wollfettdest. Zahlreiche Zahlenangaben zur Kennzeichnung des Rohmaterials u. des Destillates, sowie des Olcins u. Stearins hieraus. Deren technische Trennung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 424—30. 1925.) HELLER.

Jean de Raeve, *Klärung von Wollwaschwässern und Gewinnung von Wollfett*. Die Wollwaschwässer werden mit Dampf auf 70—80° erhitzt u. auf je 100 Teile mit 1 Teil frisch gelöschem Kalk versetzt. Heiß filtrieren u. abkühlen auf 29°. Einleiten von Cl₂ gemäß der Alkalität im Sinne der Gleichung $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, mit berechneter Menge H₂SO₄ zur B. freier HClO versetzen, 2—3 Minuten kräftig rühren. Abgeschiedenes Fett sammeln u. 2—3 Tage stehen lassen, h. filtrieren; überschüssiges Cl₂ kann durch Auswaschen mit Thio-sulfat entfernt werden. (Ind. and Engin. Chem. 17. 837—38. 1925. Darlinghurst, Sydney [Australien].) GRIMME.

M. Auerbach, *Bestimmung des Unverseifbaren, besonders in Tranen und Wollfett*. (Collegium 1925. 374—76. — C. 1925. II. 699.) GERNGROSS.

G. R. Greenbank und **G. E. Holm**, *Messung der Oxydationsempfindlichkeit von Fetten*. Das Fett oder die Fett enthaltende Substanz wird in einen 175 cm Kolben gegeben, dieser evakuiert u. mit O₂ gefüllt. Einstellen in Thermostaten von 70°, verbinden mit einem Manometer, der mit elektr. Läutewerk in Verb. steht. Sobald die Temp. von 70° erreicht ist, regelt man den Gasdruck durch einen Dreiweghahn. Nimmt das Fett O₂ auf, so sinkt der Druck, der Kontakt wird gel. u. das Läutewerk tritt in Funktion. Fig. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 625. 1925. Washington (D. C.)) GRIMME.

A. D. Powell, *Der Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl*. (Vgl. SHELLEY, Analyst 50. 182; C. 1925. II. 992.) Der Nd., der zuweilen bei der Bellicerschen Probe u. bei der Probe nach LÜERS auch bei Abwesenheit von Erdnußöl entsteht, besteht anscheinend hauptsächlich aus saurem K-Palmitat, begleitet von unverseifbarer Substanz. Um den Anlaß für die B. dieses Nd. zu vermeiden, empfiehlt Vf. wie folgt zu verfahren: Man verseift 1 g Olivenöl mit 5 ccm 2-n. alkoh. KOH (90%ig. A.), verd. mit 25 ccm W., entfernt das Unverseifbare durch Schütteln mit 30 ccm Ä., soweit dies dadurch möglich ist, säuert die wss. Lsg. mit 2 ccm konz. HCl an u. schüttelt

die Fettsäuren mit 20 ccm Ä. aus. Die äth. Lsg. wäscht man mit 10 ccm W., verdunstet den Ä., erwärmt die Säuren 10 Min. im Wassertrockenschrank, löst sie in 50 ccm 70%ig. A. u. läßt bei 14—15° 1 Stde. oder länger stehen. Die meisten untersuchten Öle geben mit 5% Erdnußöl Nd. bei 15° in 1/2 Stde., bei einem an f. Fettsäuren reichen Öle war dazu Abkühlen auf 14° erforderlich. Die meisten reinen Olivenöle blieben klar bei 12°; in einem Falle eines solchen Öles entstand aber ein Nd. bei 14—15°. Bei Ndd. über 14° sollte daher stets F. vom Nd. genommen werden. Bei Abwesenheit von Erdnußöl schmilzt der ursprüngliche Nd. nach dem Waschen mit k. 70%ig. A. bei etwa 52—54° u. nach Umkrystallisieren aus 90%ig. A. bei 60—61°. Der Nd. von Ölen mit 5—10% Erdnußöl schmilzt entsprechend bei 60—65° u. nach Umkrystallisieren aus 90%ig. A. bis über 70°. Das öfters abweichende Verhalten gewisser Öle bei der Bellierschen u. der Lüersschen Probe ist unzweifelhaft bedingt durch die Ggw. von Olivenkernöl im Olivenöl infolge des Zertrümmerns vieler Kerne bei dem Mahlen der Oliven nach den neuerzeitlichen Verf. der Ölgewinnung. Olivenkernöl enthält aber nach LEWKOWITZ wahrscheinlich Stearinsäure, die sich bei der angegebenen Probe ausscheidet. Erdnußöl darf also nur dann als vorhanden nachgewiesen gelten, wenn F. des umkrystallisierten Nd. über 70° liegt. (Analyst 50. 395—96. 1925.) RÜHLE.

E. Boedtker, *Über die Gegenwart von Lecithin in fetten Stoffen*. Lecithin kommt in allen vegetabil. Fetten u. Ölen, außer in Ricinusöl, u. in vielen tier. Ölen vor. Ein Verf. zur Best. wird beschrieben, auch ein solches zur Best. in dem sehr lecithinreichen *Leinöl*. Man kann N im Leinöl nach KJELDAHL bestimmen. Man erhitzt 5 g Öl mit 100 g H₂SO₄ (N-frei) in einem birnenförmigen Jenaer Kolben von 500 ccm, anfangs sehr vorsichtig, weil die M. stark schäumt. Man findet 0,077 bis 0,082% N, die etwa 4,5% Lecithin entsprechen. Auch der Nachweis von S im Leinöl wird beschrieben. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 107—13. 1925. Oslo.) DIETZE.

Ölwerke Germania G. m. b. H. und Wilhelm Normann, Emmerich a. Rh., *Verfahren zur Umesterung von Fettsäureestern*, bei welchen die Fettsäuren im Mol. entweder nur an mehrwertige oder an ein- u. mehrwertige Alkoholradikale gebunden sind, dad. gek., daß man das Estergemisch, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, längere Zeit auf höhere Temp. erhitzt. — Hierbei erfolgt eine Umlagerung der Fettsäurereste unter B. gemischter Ester. Dies ist äußerlich an der Veränderung des F., der in der Regel herabgedrückt wird, sowie auch durch Umkrystallisieren der Prodd. erkennbar. Es lassen sich *Glyceride* von Säuren mit gleicher, wie auch weit auseinanderliegender Anzahl von C-Atomen, ferner einfache u. gemischte Glyceride verwenden. Man kann so zu dem natürlichen Butterfett sehr ähnlichen Fetten gelangen. Etwa nicht umgeesterte Anteile stören im allgemeinen nicht, nötigenfalls lassen sie sich durch besondere Behandlung, wie Dest., beseitigen. Ähnlich den Glyceriden verhalten sich die Ester anderer Alkohole, wie die *Glykolyde*. Auch zwischen Estern verschiedener Alkohole findet Umlagerung der Säurereste statt. Vorteilhaft arbeitet man in Ggw. von Katalysatoren, wie aromat.- oder aliphat.-aromat. Sulfonsäuren, Sn u. Sn-Verbb., Alkalimetallalkoholaten. Z. B. wird ein Gemisch von 10% *Tristearin* u. 90% *Sojaöl* im Vakuum auf 250° erhitzt. Nach 9 1/2 std. Erhitzen geht der ursprüngliche F. 54,5° auf 50,8°, nach 17 Stdn. auf 43,7°, nach 24 Stdn. auf 34,3° herab. Das hochschm. *Tristearin* wird also in Glyceride mit niedrigerem F. umgewandelt. — Beim Erhitzen von 2 Moll. *Tristearin* u. 1 Mol. *Triacetin* während 72 Stdn. unter Druck auf 200—250° geht die ursprüngliche harte, spröde, pulverisierbare Mischung in ein zwar hartes, aber nicht sprödes, zwischen den Fingern talgig bis wachsartig werdendes *Prod.* über, was von besonderem techn. Wert ist. — Erhitzt man gleiche Teile neutrales *Kokosöl* u. *Stearinsäureäthylester* aus reiner Stearinsäure, F. 69°, 18 Stdn. in Ggw.

von 1% Sn als Katalysator unter Durchleiten eines schwachen CO₂-Stromes (zum Abdestillieren der flüchtigen Prodd.) auf 250°, so macht sich sehr bald der angenehme Geruch der Äthylester der niedrigeren Fettsäuren bemerkbar. Das Destillat zeigt die VZ. 221, während für Stearinsäureäthylester die VZ. sich mit 180 u. für die Äthylester von Kokosfettsäuren des mittleren Mol.-Gew. 202 mit 244 berechnet. Der Stearinsäureäthylester wird also weitgehend umgeestert. — Nach dem Erhitzen einer Mischung von 20 Teilen *Tristearin* u. 80 Teilen *Kokosöl* mit 1% Naphthalinsulfosäure als Katalysator während 2 1/2 Stdn. auf 250° beträgt der ursprüngliche F. 57,3° nur noch 34,5° u. nach 1/2 std. Erhitzen derselben Mischung im Vakuum in Ggw. von 0,2% NaOC₂H₅ auf 140° ist der F. bis auf 31,4° herabgesunken. (D. R. P. 417215 Kl. 12o vom 26/6. 1920, ausg. 7/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Konrad Kubierschky, Rittergut Froschgrün b. Naila, *Extraktion von Öl- und Fettgemischen mit Alkohol* im Gegenstrom, dad. gek., daß die Alkoholextraktlg., ehe sie den App. verläßt, in einem kolonnenartigen Aufsatz bezw. in einem angegliederten Waschraum mit so viel W. versetzt wird, daß die mit aufgelösten Neutralöle zusammen mit einem Teil des eigentlichen Extraktstoffes ausgefällt werden. Es werden wertvollere Extrakte erhalten u. die Ausbeuten an Neutralölen erhöht. (D. R. P. 417964 Kl. 23a vom 28/5. 1920, ausg. 21/8. 1925.) OELKER.

John W. Ruwe, Los Angeles, Calif., *Raffinieren von animalischen Fetten und Ölen*. Man vermischt die Fette u. Öle mit einem vegetabilischen Öl, erhitzt die Mischung auf etwa 80—110° F., setzt Na₂CO₃-Lsg. in solcher Menge hinzu, daß sie genügt, die freien Fettsäuren zu neutralisieren, nicht aber das Neutralfett zu verseifen, steigert die Temp. um 20—40° F. u. läßt dann die Mischung stehen, bis sich das Neutralfett von der Seife getrennt hat. (Can. P. 244547 vom 17/4. 1924, ausg. 18/11. 1924.) OELKER.

De Nordiske Fabriker De-No-Fa Aktieselskap, Oslo, Norw. (Erfinder: **H. Hausmann** und **J. Lund**), *Polymerisieren von ungesättigten Fettsäuren*. (Schwed. P. 57672 vom 26/4. 1919. Norw. Prior. 4/6. 1918. — C. 1921. IV. 1101.) OELKER.

Celite Company, Los Angeles, überf. von: **Charles V. Zoul**, Santa Monica, Californien, *Entemulgieren von Flüssigkeiten*. Emulsionen von Öl u. W. werden durch ein Filter geschickt, das einen aus vorgetrockneten Öl gleichen Charakters wie das Abzutrennende u. Holzbrei hergestellten Überzug besitzt. Das Filtrat wird einer Trennung seiner Bestandteile unterzogen. (A. P. 1547712 vom 26/12. 1922, ausg. 28/7. 1925.) KAUSCH.

E. R. Squibb & Sons, New York, überf. von: **Adelbert William Harvey**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Reinigen von Ricinusöl*. Man neutralisiert die in Öl enthaltenen freien Fettsäuren mittels einer 10—20% ig. Lsg. von KOH u. entfernt die entstandenen Seifen durch Waschen mit W., das von Erdalkalivrb. befreit ist. (A. P. 1548838 vom 11/9. 1922, ausg. 11/8. 1925.) OELKER.

Jean Baptiste-Gaston Aubry, Frankreich (Nord), *Behandlung von Ricinusöl zwecks Darstellung eines Emulgierungsmittels*. Man polymerisiert Ricinusöl in einer indifferenten Gasatmosphäre bei 240°, sulfoniert das Prod., läßt 48 Stdn. stehen, wäscht mit formalinhaltigem W. aus u. neutralisiert mit NH₃. (F. P. 592764 vom 30/1. 1925, ausg. 10/8. 1925.) OELKER.

Thermocept Corporation, New York, überf. von: **Walter W. Willison**, Brooklyn, New York, *Konservieren von Kokosnüssen*. Man zerkleinert die Kerne von frischen Kokosnüssen, reduziert den Feuchtigkeitsgehalt der M. auf etwa 20%, gibt frische Kokosnußmilch hinzu, trocknet die Mischung bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 20% u. verpackt sie in evakuierten Behältern. (Can. P. 244238 vom 2/11. 1923, ausg. 4/11. 1924.) OELKER.

M. A. Julien und **D. G. Goonewardene**, Colombo, Ceylon, *Konservieren von Nußkernen*. Um die Kerne von ölhaltigen Nüssen, Kokosnüssen u. dgl. vor der

Einw. von Luft u. der durch diese bewirkten B. von Fettsäuren etc. zu schützen, versieht man sie mit einem Überzug aus geeigneten Chemikalien, wie z. B. Alaun, Formaldehyd, Kaliumbichromat, Borax, Borsäure usw. (E. P. 236713 vom 11/6. 1924, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

Julio Cesar de Almeida Rainha und **Wilhelm Schroeder**, Portugal, *Extraktion von Olivenölkuchen mittels flüchtiger Lösungsmittel*. Um bei der Extraktion der Ölkuchen die B. von Metallseifen (Eisen-, Kupferseifen), welche eine Färbung des extrahierten Öles bewirken, zu verhindern, werden die Teile des App., welche mit dem einen hohen Säuregehalt aufweisenden Öl in Berührung kommen, mit Stoffen überzogen, welche von den Fettsäuren nicht angegriffen werden. Das gewonnene Öl kann evtl. noch einer Bleichung unterworfen werden. (F. P. 591951 vom 22/1. 1925, ausg. 22/7. 1925.) OELKER.

D. H. Hansen, Andenes, Vesteraalen, Norwegen, *Gewinnung von Fischölen, Lebertran u. dgl.* Die gewaschenen u. zerkleinerten Fischlebern werden durch eine 1—10std. Behandlung in geeigneten, mit Rührwerken ausgestatteten Extraktoren ausgeschmolzen. Das gewonnene Öl wird einige Zeit auf eine Temp. von 45—50° gehalten, evtl. unter Durchleiten indifferenten Gase, wodurch die flüchtigen Verunreinigungen entfernt werden. (E. P. 227474 vom 12/1. 1925, Ausz. veröff. 11/3. 1925. Prior. 11/1. 1924.) OELKER.

Einar Viggo Schou, Palsgaard, Dänemark, *Herstellung von Margarine bezw. Speisefetten*, 1. dad. gek., daß die Margarine bezw. die Speisefette vor, während oder nach der Fabrikation mit einem zähe u. elast. gemachten Öl von hoher wasserdispersierender Kraft versetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Margarine bezw. die Speisefette vor, während oder nach der Fabrikation mit einer mittels des zähen u. elast. Öles hergestellten, einen wss. Bestandteil in gleichmäßiger Verteilung enthaltenden öllöslichen Emulsion in geeigneter Menge versetzt werden. — Als zähe u. elast. Öle kommen solche in Betracht, welche durch Gelatinierung von linol- oder linolensäurehaltigen Ölen durch Polymerisation erhalten werden. — Man erreicht eine außerordentlich innige Mischung der Fette mit dem wss. Bestandteil. (D. R. P. 418171 Kl. 53h vom 4/3. 1922, ausg. 26/8. 1925.) OELKER.

O. Mustad & Søn, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Margarine*. An Vitaminen reiche Substanzen werden mit Margarine oder anderen eßbaren Fetten im Vakuum oder in einer sauerstofffreien Atm., z. B. in einer solchen von CO₂, N oder H₂, vermischt. (E. P. 237242 vom 16/7. 1924, Ausz. veröff. 9/9. 1925. Prior. 16/7. 1924.) OELKER.

Grain Soaps Corporation, Dover, Delaw., V. St. A., *Herstellung von Seife aus Cerealien*. (D. R. P. 417864 Kl. 23e vom 3/9. 1921, ausg. 20/8. 1925. A. Prior. 20/11. 1919. — C. 1921. II. 233.) OELKER.

José Navas Escuder, Spanien, *Seife*, welche gleich bei ihrer Herst. mit einem blauen Farbstoff (Ultramarinblau) vermischt wird, zum Zweck, das nachträgliche Blauen der Wäsche unnötig zu machen. (F. P. 592698 vom 7/1. 1925, ausg. 6/8. 1925. Span. Prior. 3/7. u. 16/12. 1924.) OELKER.

P. Villain, Brixton, London, *Herstellung von Seifen*. Zwecks Erzeugung transparenter Seifen mit einem hohen Gehalt an äther. Ölen oder desinfizierenden u. medicin. Stoffen, welche beim Lagern weder ihre Transparenz noch ihr Parfüm verlieren, werden erhalten, indem man bei etwa 80° eine transparente Seife mit einer großen Menge des äther. Öles (bis zu 33%) o. dgl. u. einer gleichen Menge Methylalkohol vermischt u. dieser Mischung, bevor man sie in die Formen laufen läßt, eine kleine Menge eines l. Cellulosederivates, z. B. Celluloseacetat zusetzt. (E. P. 228282 vom 7/11. 1923, ausg. 26/2. 1925 u. F. P. 591845 vom 5/11. 1924, ausg. 18/7. 1925. E. Prior. 7/11. 1923.) OELKER.

Walther Schrauth, Rosslau, Anh., *Spalten von Fetten, Ölen und Wachsen*. Man vermischt die Fette etc. mit einer im Kern durch einen Alkylrest, z. B. eine i-Propylgruppe, substituierte Sulfosäure mehrkerniger KW-stoffe u. W. u. erhitzt diese Mischung. (Can. P. 245373 vom 10/3. 1924, ausg. 16/12. 1924.) OELKER.

René Félix Braud, Gironde, Frankreich. *Waschmittel*. Man vermischt eine durch Extraktion von Panamaholz gewonnene Saponinlg. unter Rühren mit Soda, pastenförmigen Terpentinharz, Pech u. Oxalsäure, dampft bis auf 33—34° Bé ein, läßt unter Rühren krystallisieren u. trocknet. (F. P. 589736 vom 7/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) FRANZ.

Robert Balsan, Paris, *Trennung von Schlamm und Fettstoffen, die in Wasser enthalten sind*. Der Schlamm u. das Fett werden abgetrennt u. die klare Fl. wird wieder zur Wollereinigung verwendet. (A. P. 1548702 vom 23/5. 1922, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

Bernard Bezault, Frankr., *Apparat zur Sedimentierung von in Wasser suspendierten Ölen und Fetten*. Der App. besteht im wesentlichen aus einem Behälter, der in mehrere Abteilungen durch Scheidewände geteilt ist. (F. P. 591094 vom 29/10. 1924, ausg. 27/6. 1925.) KAUSCH.

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

E. Belani, *Die Entwicklung des Schröter-Filters*. Eine Studie über die Filtration von Fabrikationswasser. Einrichtung u. Handhabung der Filter, bei denen die verschlammte Filterschicht mechan. aufgelockert u. durch Rückspülung gereinigt wird, ist beschrieben. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 1035—39. 1925. Villach.) SÜVERN.

Sigurd Samuelsen, *Stoffgewinnung aus dem Abwasser*. Die verschiedenen Stoffängertypen in der Papierherst. werden besprochen u. ihre Vorteile u. Mängel erörtert. Besondere Angaben beziehen sich auf Warm- u. Kaltselefereien u. Zellstoffabriken. Bilder von Fasern in den verschiedenen Abwässern werden gezeigt. (Zellstoff u. Papier 5. 308—13. 1925. Nach „Papir-Journalen“.) SÜVERN.

M. Bergoo, *Sulfitstoff-Kocher*. Nach Beschreibung verschiedener Konstruktionen wird ein senkrechter Kocher empfohlen mit direkter Dampfeinführung u. zwangsläufiger Bewegung der Lauge. (Zellstoff u. Papier 5. 303—04. 1925. Sundsvall. Nach „La Papeterie“.) SÜVERN.

E. Belani, *Das Keramonit und seine Verwendungsmöglichkeit in der Zellstoff- und Papierindustrie*. Keramonit ist eine innige Verb. zwischen Porzellantonen u. Metalldrähten, von hoher Festigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturänderungen, Säure- u. Alkalibeständigkeit u. ist für Kocherauskleidungen, Heizschlangen, für Bleichgefäße, Bleichholländer, zum Überziehen von Preßwalzen u. Trockenzylindern geeignet. (Wehbl. f. Papierfabr. 56. 978—79. 1925. Villach.) SÜVERN.

J. Chintschin, *Zur Frage der Harzleimung bei hartem Fabrikationswasser. Erwiderung an Teicher und R. Lorenz*. Gegenüber LORENZ (Papierfabr. 23. 205; Wehbl. f. Papierfabr. 56. 259; C. 1925. II. 110. 1570) wird die Ansicht vertreten, daß größere Verdünnung der Harzsuspension mit hartem W. die Ausflockung begünstigt. (Zellstoff u. Papier 5. 299—300. 1925. Moskau.) SÜVERN.

Rudolf Lorenz, *Zur Frage der Harzleimung bei hartem Fabrikationswasser. Erwiderung an J. Chintschin*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus mitgeteilten Verss. wird gefolgert, daß mit abnehmender Solkonz. einer Erschwerung der Flockung, mit zunehmender eine Erleichterung eintritt. Allgemein gegen Härteflockung eine Steigerung der Stoffdichte anzuraten, ist nicht angängig, andere Mittel, besonders Schutzkolloide, sind von allgemeinerer Wrkg. (Zellstoff u. Papier 5. 300—3. 1925.) SÜ.

E. Berl und W. Pfannmüller, *Die Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier*. Die Verss. ergaben, daß die Druckerschwärze von Altpapier sehr gut durch Flotation entfernt werden kann. Die besten Resultate wurden erzielt durch Kochen mit $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{60}$ -n. NaOH u. Durchschütteln mit W. u. Tetralin. Die letzten Reste Tetralin werden aus dem Papierbrei durch Zentrifugieren entfernt. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 887—88. 1925. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

E. C. Sherrard und J. O. Closs, *Einwirkung der Vordampfung auf die Hydrolyse von Holz*. Vergleichende Verss. ergaben, daß eine Vordampfung vor dem Zusatze der Säure kaum von Einfluß auf die Zuckerausbeute ist. Die höchsten Werte erhielt man nach Zusatz von Säure u. Katalysator mit energischer Dämpfung. (Ind. and Engin. Chem. 17. 847—49. 1925. Madison [Wis.]) GRIMME.

Erik Hägglund, *Untersuchungen über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung*. III. (II. vgl. Svensk Kem. Tidskr. 36. 284; C. 1925. I. 1033.) Zum Reaktionsmechanismus beim Aufschließen von Holz mit Lsgg. von SO₂ u. Sulfiten wird festgestellt, daß zunächst eine oder mehrere Ligninsulfosäuren gebildet werden, die aus dem Rückstand mit W. nicht ausgewaschen werden können. Das Lignin ist im Holz mit Kohlenhydraten chem. gebunden. Die Bindung des Sulfits oder der SO₂ verläuft zunächst recht schnell, später nur langsam. Die zunächst entstehende Lignosulfosäure-Kohlenhydratverb. hindert das Eindringen des Sulfits. Zunahme der Menge der Lignosulfosäure im Rückstand kann gegebenenfalls nur erfolgen, wenn die Hydrolyse der Kohlenhydratverb. langsamer als die Lignosulfosäurebildung vor sich geht. Der Gehalt des Rückstandes an Lignosulfosäure kann auch geringer werden, wenn die Temp. wesentlich gesteigert wird. Die Zuckerbildung während der Kochung geht mit der Auflösung der Lignosulfosäure parallel. Wahrscheinlich handelt es sich im wesentlichen um eine nicht vergärbare Biose aus Hexosereseten. Man soll mit Kochlaugen, die hinreichend viel CaO enthalten, arbeiten, die Kochung soll vor oder jedenfalls nicht lange nach dem Verbrauch des Sulfits abgestellt werden. Die Lignosulfosäure (oder -säuren) ist an Stärke den starken Mineralsäuren vergleichbar. Im Laufe der Kochung nimmt mit der B. der Lignosulfosäure die Konz. der SO₂ ab. Der jeweilige Zustand ist dann davon abhängig, wie sich CaO zwischen den beiden Säuren verteilt, man kann schätzen, daß am Ende der Kochung der weitaus größte Teil des CaO von der Lignosulfosäure gebunden ist u. nur eine geringe Menge der Säure frei vorkommt. So lange die Lauge eine hellgelbe Farbe hat, was der Fall ist, wenn von vornherein genügend Sulfit vorhanden ist, kann Lignosulfosäure nur in ganz geringer Menge vorhanden sein, sonst würde bei der hohen Temp. Braunfärbung der Lauge eintreten müssen. In dem Maße wie weitere Mengen Lignosulfosäure entstehen, wird die Möglichkeit der Absättigung geringer, die Konz. der Lignosulfosäure größer, die [H⁺] steigt, H₂SO₄-Bildung kommt dazu, es kommt zur Schwarzkochung. Das tritt um so eher ein, je weniger CaO von vornherein in der Kochlauge vorhanden ist. (Svensk Kem. Tidskr. 37. 116—24. 1925. Åbo, Akad.) SÜVERN.

Anton D. J. Kuhn, *Einrichtungen und Arbeitsmethoden amerikanischer Zellstofffabriken*. Angaben über Holzaufbereitung, SO₂-Laugenbereitung, Kocherei, Stoffaufbereitung u. -sortierung, Äste- u. Splitteranfall u. seine Aufbereitung. (Wehlbl. f. Papierfab. 56. 1059—63. 1925. Bad Liebenwerda.) SÜVERN.

R. N. Miller und W. H. Swanson, *Chemie des Sulfitverfahrens. Untersuchungen über die Säurehydrolyse von Holz*. Zu den Verss. diente Holz, welches nach näher angegebener Verf. von den ursprünglich vorhandenen Kohlenhydraten befreit war. Sulfitierungsverss. ergaben dann, daß das Lignin bis auf Spuren hydrolysiert wird bei Tempp. zwischen 120 u. 150° u. Erhöhung der Säurekonz. von 1 auf 3%. Zusatz von Salzen starker Säuren zur kochenden Fl. beschleunigt die Hydrolyse, von Salzen schwacher Säuren verlangsamt sie. Dies ist auf Veränderung der H-Ionen-

konz. zurückzuführen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 843—46. 1925. Madison [Wis.]) GRIMME.

Arthur Foulon, *Die Celluloseacetate, ihre Herstellung und spezielle Verwendung für Kunstseide*. Einige Acetylierungsverf. u. ältere Färbeverf. für Acetatseide werden besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 469—71. 1925.) SÜVERN.

E. Ristenpart, *Der Nachweis geringer Schwemengen auf Gespinnstfasern*. Man legt die Probe trocken auf einen Objektträger, setzt 1 Tropfen dest. W. darauf, läßt vollständig einziehen, legt trocknes Reagenspapier auf, bedeckt mit einem zweiten Objektträger u. belastet mit 1 kg. Es lassen sich so auf 1 g Faser noch 0,000 001 g Essigsäure oder H₂SO₄ mit Lackmuspapier u. 0,000 01 g H₂SO₄ mit Kongopapier nachweisen. Die Probe läßt sich quantitativ kolorimetr. ausgestalten. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 460. 1925. Chemnitz.) SÜVERN.

R. Dieckmann, *Die Betriebskontrolle in der Zellstoffindustrie*. (Zellstoff u. Papier 5. 313—18. 350—55. — C. 1925. II. 994.) SÜVERN.

H. Wenzl, *Die Erkennung von Bleichschäden durch Ermittlung des Reduktionsvermögens insbesondere durch die Bestimmung der Kupferzahl*. Die Ermittlung von Bleichschäden durch Best. des Reduktionsvermögens (Cu-Zahl-Best. in der behandelten Faser) führt ohne gleichzeitige Prüfung der Festigkeitseigenschaften nicht zum Ziel. Je stärker alkal. die angewendete Bleichflotte ist, um so größer ist das Lösungsvermögen für Oxycellulose. Die Best. der Cu-Zahl nach SCHWALBE in der Ausführungsform nach HAGGLUND gestattet schnell u. zuverlässig die Best. des Reduktionsvermögens von Faserstoffen. Vorschläge zur Abänderung der titimetr. Cu-Best. haben gegenüber der Best. mit Ferrisulfatschwefelsäure keine Vorteile. Die Cu-Zahlbest. nach BRAIDY ist eine apparative Vereinfachung gegenüber SCHWALBE, als Betriebsanalyse wird sie abgelehnt. Die Selbstzersetzung der Fehlingschen Lsg. läßt sich bei Verwendung reiner Reagentien u. einer Apparatur, die die Überhitzung der Lsg. an den Wänden des Reaktionsgefäßes ausschaltet, auf einen innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Betrag erniedrigen. (Wchbl. f. Papierfabr. 56. 994—97. 1024—27. 1925. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

Alexis Jean Marie Bialland, Seine, Frankreich, *Mittel zum Undurchlässigmachen von Geweben oder anderen Stoffen*. Man löst Abfälle von Leder, Holz, in doppelt. Alkalilsg., gießt nach einigen Stdn. ab, neutralisiert teilweise mit einer Säure, HCl, u. völlig mit der Lsg. eines undurchlässigmachenden Metalles u. filtriert; die erhaltene M. wird auf das Gewebe aufgestrichen, nach dem Trocknen wird das Gewebe gewaschen. (F. P. 588 408 vom 5/1. 1924, ausg. 7/5. 1925.) FRANZ.

Charles Ernest Gaeng, Seine-et-Oise, Frankreich, *Undurchlässigmachen von Faserstoffen*. Man imprägniert die Faser mit einem Gemisch aus schweren Ölen, Fetten, Pech oder Wachsorten. (F. P. 588 363 vom 31/10. 1924, ausg. 6/5. 1925.) FRANZ.

Antonio Ferretti, Italien, *Herstellung von Filz, insbesondere für Hüte*. Man verwendet ein Gemisch von Wolle mit tier. Haaren, wie Kaninchen, Hase, Kamelhaare. (F. P. 590 277 vom 5/12. 1924, ausg. 13/6. 1925; Ital. Prior. 24/10. 1924.) FRANZ.

Antonio Ferretti, Italien, *Herstellung von Filz, insbesondere für Hüte*. Man verwendet ein Gemisch von etwa 60% Wolle, 20% tier. Haare, wie Hasen-, Kaninchenhaare, u. 20% pflanzl. Faser, wie Baumwolle, Kunstseide, Jute. (F. P. 590 278 vom 5/12. 1924, ausg. 13/6. 1925; Ital. Prior. 24/10. 1924.) FRANZ.

Felix Günther, Greiz, *Herstellung von Mehrfachpapieren, bei denen eine oder mehrere Lagen pergamentiert werden*, dad. gek., daß Mehrfachpapiere aus geleimten

u. ungeleimten Lagen der Pergamentierung unterworfen werden. — Die so erhaltenen Papiere haben nicht die Brüchigkeit der völlig durchgehend pergamentierten Papiere. (D. R. P. 418376 Kl. 55f vom 25/3. 1924, ausg. 4/9. 1925.) OELKER.

Hermanus Thomassen, Heelsum b. Arnhem, Holland, *Entfernen von Verunreinigungen aus Papierstoff*. Der Papierbrei wird kontinuierlich einem Zentrifugalseparator zugeführt, dessen Trommel mit einer solchen Geschwindigkeit rotiert, daß der Papierbrei sich in einer zylindr., mit der Rotationsachse konzentriert. Schicht ansammelt u. über den Rand der Zentrifuge austritt, während die Verunreinigungen in derselben zurückbleiben. (Can. P. 246384 vom 21/2. 1924, ausg. 27/1. 1925.) OE.

Georges Auguste Ernest Trombert, Rhône, Frankreich, *Herstellung von Gegenständen aus Papier und Kunstharzen*. Man überzieht Papier auf einer oder auf beiden Seiten mit einer Lsg. oder mit geschmolzenen Kunstharzen, beispielsweise Phenolformaldehydkondensationsprod. formt in geeigneten Vorr. u. erwärmt die Gegenstände bis zur völligen Polymerisation des Kunstharzes; man kann das Verf. zur Herst. von Gefäßen für Akkumulatoren, elektr. Isolatoren, Behälter für die chem. Industrie, Verpackungsmaterial, Wärmeisoliermassen, Ornamente usw. benutzen. (F. P. 590756 vom 20/10. 1924, ausg. 23/6. 1925.) FRANZ.

Minnesota Mining & Manufacturing Company, V. St. A., *Herstellung von Glaspapier oder anderen ähnlich zusammengesetzten Stoffen*. Man versieht die Oberfläche des Papiers mit einem Überzug, darauf mit dem Schleifmittel u. schließlich mit einem Klebstoff. (F. P. 592898 vom 23/12. 1924, ausg. 11/3. 1925. A. Prior. 29/12. 1923.) KAUSCH.

Greif-Werke vorm. Deutsche Buero-Bedarfsgesellschaft Bruer & Co., Goslar, übert. von: **Fritz Herold**, Goslar, *Schablonenblätter*. Man stellt eine Emulsion aus Caseinlg. mit einem Öl oder Fett her u. bringt die Emulsion auf ein faseriges, poröses Papier auf. (A. P. 1548315 vom 25/10. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KAUSCH.

Pozsonyer Dachpappen-Holzement, Asphalt- und Isolierplatten-Fabrik, K. C. Menzel und Paul Meyersberg, Preßburg, Tschechoslowakei, *Flammensichere, teerfreie Dachpappe*. (Oe. P. 99918 vom 22/8. 1925, ausg. 11/5. 1925. D. Prior. 12/9. 1922. — C. 1925. I. 798.) FRANZ.

Henry James Craymer, Engl., *Entrinden faseriger Stoffe*. Man läßt die Stoffe zwischen ein paar ihre Entzündung herbeiführenden Körpern hindurch gehen, die die Oberflächen der Stoffe in entgegengesetzten Richtungen senkrecht zur Länge der Fasern reiben, wobei die Reibwrkg. während des Durchganges der Stoffe immer in der gleichen Richtung erfolgt. (F. P. 593303 vom 27/12. 1924, ausg. 20/8. 1925.) KAUSCH.

Société Industrielle pour l'Application de Brevets et Procédés, Rueil, Frankr., übert. von: **Jaques Edwin Brandenberger**, Paris, *Herstellung von Cellulosehydraten*. (A. P. 1544885 vom 4/6. 1923, ausg. 7/7. 1925. — C. 1923. IV. 860.) OELKER.

Brown Company, Berlin, Newhampshire, übert. von: **Georges A. Richter**, Berlin N., *Zellstoff*. Man digeriert rohes Cellulosematerial in einer sd. Fl. einer sauren Na-Verb., trennt, neutralisiert u. konz. die Ablauge u. schm. u. gewinnt in einer alkal. Lsg. die Na-Verb. daraus, führt letztere in Na₂CO₃ über u. säuert diese alkal. Fl. mit SO₂ an. (A. P. 1545522 vom 10/7. 1924, ausg. 14/7. 1925.) KA.

Gebr. Himmelsbach A.-G., übert. von: **Carl Schantz**, Freiburg i. Br., *Erhöhung der Absorptions- und Diffusionsfähigkeit von Konservierungsmitteln und Farbstoffen in quellfähigen Stoffen, wie Holz oder Cellulose*. (A. P. 1550395 vom 16/7. 1924, ausg. 18/8. 1925. — C. 1925. I. 2518.) SCHOTTLÄNDER.

Guy C. Howard, Seattle, Washington, *Behandlung von Sulfitablauge*. Man rührt u. belüftet die Lauge u. fällt gleichzeitig ein Gemisch von organ. u. anorgan.

Stoffen, unterwirft das erhaltene Prod. ohne Filtration weiterem mechan. Rühren u. Belüften, wobei der gefällte organ. Stoff frei von anorgan. Stoff entfernt wird. Ebenso wird der gefällte anorgan. Stoff frei von gefälligem organ. Stoff von der Fl. getrennt u. gewonnen. (A. P. 1551882 vom 2/4. 1923, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Linn Bradley, Montclair, N. J., übert. von: Edward P. McKeefe, New York, *Behandlung von Schwarzlauge*. Man bildet in der Schwarzlauge eine Lsg. von Alkalialuminat, fällt Al_2O_3 u. organ. Stoffe in innigem Gemisch, unterwirft den Nd. der Dest. u. elektrolysiert schließlich das erhaltene Gemisch von C u. Al_2O_3 im Schmelzfluß. (Can. P. 245831 vom 1/12. 1921, ausg. 6/1. 1925.) KAUSCH.

E. L. Rinman, Djursholm, *Verwertung von Sulfitzellstoffablauge*. Sulfitablauge oder Schlempe von der Dest. von Sulfit sprit wird abgedampft u. mit $CaSO_4$ u. Stoffen, welche Al_2O_3 , Fe_2O_3 u. SiO_2 enthalten, in solchem Verhältnis gemischt, daß beim Glühen unter Entweichen von SO_2 ein zur Zementherst. geeigneter Rückstand entsteht. (Schwed. P. 57863 vom 8/6. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KÜHLING.

Harry Boardmen Smith, Albany, N. Y., *Behandlung von Seide*. (Can. P. 245378 vom 22/3. 1923, ausg. 16/12. 1924. — C. 1924. II. 566.) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, übert. von: Josef Huber, Dessau-Anhalt, und Paul Eckert, Dessau-Ziebick, *Feine Viscoseseide*. (A. P. 1550360 vom 14/8. 1924, ausg. 18/8. 1925. — C. 1925. I. 594 [E. P. 220935].) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, übert. von: Josef Huber, Dessau, Anh., und Paul Eckert, Dessau-Ziebick, *Feine Viscoseseide*. (A. P. 1550361 vom 14/8. 1924, ausg. 18/8. 1925. — C. 1924. II. 2807.) KAUSCH.

Leon Lilienfeld, Wien, *Cellulosederivate*. Die durch Einw. von Halogenfettsäuren, wie Monochloressigsäure, α -Brompropionsäure, auf Cellulosexanthogenate entstehenden Cellulosexanthogenfettsäureverbb. werden mit NH_3 behandelt; die Behandlung mit NH_3 kann nach Abscheidung der Cellulosexanthogenfettsäurederiv. oder auf das rohe Reaktionsgemisch erfolgen, man kann das NH_3 auch vor, während oder nach der Herst. der Cellulosexanthogenfettsäure zusetzen, die Prodd. sind unl. in W., l. in wss. Alkalien, aus ihren Lsgg. werden sie durch Säuren oder saure Salze gefällt; die Lsgg. dienen zur Herst. von Kunstfäden, Filmen usw.) E. P. 231802 vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925, Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Filmen, Kunstfäden, plastischen Massen, Wasserfarben, Klebstoffen, Appreturmitteln, Tinten usw. aus Cellulosederivaten*. Es werden die alkal. Lsgg. von Oxyalkylcellulosen verwendet, die man durch Behandeln von Cellulose mit Monohalogenhydrinen in Ggw. von starken Alkalien erhalten kann, die alkal. Lsgg. können mit anderen Kolloiden u. Weichmachungsmitteln vermischt werden, wie in Alkalien l. Hydrocellulose, Viscose, Eiweißstoffe, Gelatine, Proteine, Stärke, Dextrin, Harze, in Alkalien l. harzartige Kondensationsprodd., Schellack, Glycerin, Diglycerin, Seifen, Fette, Türkischrotöl; als Fall- bezw. Fixiermittel verwendet man Schwefelsäure, Essigsäure, Ammoniumchlorid, Tannin, Formaldehyd. (E. P. 231808 vom 30/5. 1924. Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Filme und Kunstfäden aus Cellulosederivaten*. Man behandelt Cellulose oder ein in Alkalien unl. Celluloseumwandlungsprod. mit Monohalogenfettsäuren oder deren Salze oder Ester u. Alkalien in Abwesenheit oder in Ggw. von höchstens 20% A. auf 100 Teile W. u. zwar soll die Menge der verwendeten Monohalogenfettsäure im umgekehrten Verhältnis zur Stärke der Alkalilsg. stehen, die Rk. kann in Ggw. von Kontaktkörpern, wie Cu, Ag, Fe, Benzoylsuperoxyd, usw. durchgeführt werden, die erhaltenen Cellulosefettsäurederiv. können aus dem Reaktionsgemisch durch Füllen mit Säuren, sauren Salzen oder A. abgeschieden werden, die Lsgg. können zur Herst. von Kunstfäden, Filmen, plast.

MM., Überzügen, Appreturmitteln, Verdickungsmittel für Zeugdruckfarben usw. verwendet werden. (E. P. 231809 vom 30/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Filmen, Kunstfäden, plastischen Massen, Wasserfarben, Appreturmitteln, Klebstoffen usw. aus Cellulosederivaten*. Man verwendet die durch Einw. von Halogenfettsäuren, deren Salzen oder Ester auf Cellulose oder ihren in Alkalien unl. Umwandlungsprodd. u. Alkalien in Abwesenheit oder in Ggw. von nicht mehr als 20% A. auf 100 Teile W. erhältlichen Cellulosefettsäuren, wie Celluloseglykolsäure; die alkal. Lsg. der Cellulosefettsäuren kann mit alkalilöslicher Hydrocellulose, Viscose, Eiweißstoffen, Proteinen, Leim, Stärke, Dextrin, Harzen, Kunstharzen, Glycerin, Polyglycerinen, Glykol, Zucker, Seifen, Türkischrotöl, Füllmitteln oder Farbstoffen vermischt werden; zum Füllen oder Fixieren verwendet man die zum Füllen der Viscose oder der Kupferoxydammoniakcellulose üblichen Stoffe. (E. P. 231811 vom 30/5. 1924, Ausz. veröff. 27/5. 1925, Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Adolf Kämpf, Deutschland, *Vorrichtung für die Weiterbehandlung der auf Bobinen aufgewickelten Kunstseide, -haaren, -bändern*. Man bringt an beiden Seiten der Bobine einen Ring aus elast. Stoffen, wie Kautschuk, an, dessen kleiner Durchmesser etwas kleiner ist, als der äußere Durchmesser der Bobine, hierdurch wird das Loslösen der Kunstseide beim Behandeln in Fll. vermieden. (F. P. 589608 vom 25/11. 1924, ausg. 2/6. 1925, D. Prior. 3/7. 1924.) FRANZ.

Eastman Kodak Company, Rochester, New York, übert. von: **Paul C. Seel**, *Herstellung von Celluloseacetat*. Die Faser wird mit W. in einer Schlagvorr., wie sie z. B. zur Herst. von Zellstoffbrei verwendet wird, behandelt u. dann zerrissen, der erhaltene Brei wird entwässert, z. B. durch Pressen oder durch Quetschwalzen; die erhaltene zusammenhängende flaumige M. wird mit Acetylierungsmischungen behandelt, die M. wird hierbei sofort völlig durchtränkt, ohne daß Klumpenbildung eintritt, man erhält daher ein gleichmäßig acetyliertes Prod. (A. P. 1544944 vom 5/6. 1924, ausg. 7/7. 1925.) FRANZ.

Jacques Edwin Brandenberger, Neuilly-sur Seine, Frankreich, *Viscosefilme usw.* Man koaguliert eine wss. Lsg. von Cellulosexanthogenat zu Filmen, läßt das Koagulat durch eine wss. Mineralsäure hindurchgehen, wäscht die erhaltene Cellulose mit NaOH-Lsg., bleicht, behandelt sie mit Glycerin u. trocknet sie. (A. P. 1548864 vom 19/6. 1923, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Henry Dreyfus, England, *Künstliche Textilprodukte*. Man verwendet Lsgg. von Celluloseacetat oder anderer Cellulosederiv. in einem Gemenge eines oder mehrerer Lösungsm. mit einem oder mehreren nichtlösenden Fll. von höherem Kp. als die Lösungsm. (F. P. 593102 vom 9/2. 1925, ausg. 17/8. 1925. E. Prior. 29/3. 1924.) KAUSCH.

Jaques Delpech, Rennes, Frankr., *Textilprodukt*, bestehend aus Kunstseide, Celluloid u. anderen Textilfasern. (Schwz. P. 110918 vom 16/10. 1924, ausg. 1/7. 1925. F. Prior. 17/10. 1923.) KAUSCH.

Joseph Boyet, Oise, Frankreich, *Kunstleder*. Lederabfälle werden mit W., verd. Alkalien, wie NaOH, K₂CO₃, NH₃, gewaschen, dann in eine Lsg. von NaHCO₃ gebracht u. hierauf in einer Zerkleinerungsvorr. zerrissen, die erhaltene M. wird mit Säure neutralisiert u. bis zur völligen Entfernung der Säure gewaschen; diese M. wird mit tier. Gewebe, wie Nerven, Sehnen, die durch Schlagen, Kratzen zerfasert worden sind, vermischt u. hydraul. gepreßt; zur Herst. von Kunstleder behandelt man die Mischung kurz vor dem Formen mit einer Lsg. von NaCl, Alaun oder anderen gerbend wirkenden Stoffen; nach dem Formen wird getrocknet u. gegebenenfalls mit einer Kautschuklsg. überzogen. (F. P. 590905 vom 27/2. 1924, ausg. 25/6. 1925.) FRANZ.

Société de Carsalade & Regimbeau, Seine, Frankreich, *Verfahren zur Erleichterung des Eindringens von Formaldehyd in Caseinmassen*. Man taucht die Caseinmassen zunächst in eine sehr verd., etwa 2%ig. Formaldehydsg. bei etwa 40°, nach dem völligen Durchdringen der M. erhöht man die Konz. der Formaldehydsg. allmählich bis auf etwa 80%. (F. P. 585954 vom 13/11. 1923, ausg. 12/3. 1925.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

M. Dolch, *Über die Wirtschaftlichkeit der Entgasung von Brennstoffen im Drehofen*. Vf. lehnt in ausführlichen krit. Erörterungen die von ROSER (Brennstoffchemie 6. 153: C. 1925. II. 995) festgestellten Werte u. die daraus abgeleiteten Folgerungen ab, teils infolge unzulänglicher Bewertung der Erzeugnisse, teils infolge der erforderlichen Richtigstellung in wichtigen Punkten. Die von ROSER gebrachten Zahlenwerte stimmen mit dessen eigenen Angaben techn. Art nicht überein, sind aber auch an sich zu beanstanden, vor allem die zu hoch angesetzten Heizungskosten u. die willkürlich — für Braunkohle viel zu niedrig — ausgeworfenen Beträge für Instandhaltung u. Verzinsung. (Brennstoffchemie 6. 285—290. 1925. Wien-Klosterneuburg.) WOLFFRAM.

Roser, *Entgegnung auf vorstehende Kritik von M. Dolch an meiner Arbeit: „Über die Wirtschaftlichkeit der Entgasung von Brennstoffen im Drehofen.“* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. verteidigt die Richtigkeit seiner Angaben u. weist nach, daß DOLCH einen wesentlichen Irrtum dadurch begangen hat, daß er die besonders bei Braunkohle stets erforderliche Vortrocknung durch die Abgase des Drehofens nicht mit in Rechnung stellte. Die im Interesse der Allgemeinheit notwendige Verbilligung der Erzeugungskosten von Kraft u. Wärme ist nur zu erreichen durch Schwelung der Kohle vor ihrer Verbrennung u. Veredlung des Urteers im eigenen Betriebe unter Ansschaltung jedes Zwischenhandels. (Brennstoffchemie 6. 290—91. 1925. Mülheim, Ruhr.) WO.

M. Dolch, *Erwiderung auf die Entgegnung von Roser auf meine Arbeit: „Über die Wirtschaftlichkeit der Entgasung von Brennstoffen im Drehofen.“* Vf. beharrt auf seinem absprechenden Urteil, da ROSER die von ihm zahlenmäßig begründeten Einwände nicht ebenso behandelt u. unterlassen hat, darauf hinzuweisen, daß seine Verss. in einer 6 Jahre zurück liegenden Anlage ausgeführt u. bereits überholt sind. (Brennstoffchemie 6. 291. 1925. Klosterneuburg-Wien.) WOLFFRAM.

Alfred Faber, *Regeln zur Betriebstechnik und Überwachung der Generatorenbedienung*. (Sprechsaal 58. 342—44. 1925. Leipzig.) WECKE.

F. S. Sinnatt und **J. G. King**, *Teere und Öle aus Kohle. Die Produkte der neuen Methoden*. Besprechung der Eigenschaften u. Zus. der Öle von dem Urteer- u. Bergius-Verf. (Chem. Trade Journ. 77. 123—25. 1925.) BÖRNSTEIN.

H. M. Bunbury und **A. Davidson**, *Industrielle Anwendungen der Steinkohlen-teer-Produkte*. (Chem. Age 13. 296—98. 1925.) BÖRNSTEIN.

Edgar C. Evans, *Feste rauchlose Brennstoffe, ihre Eigenschaften und Anwendungen*. Besprechung der Eigenschaften der verschiedenen Anthracite u. Koksarten als Heizstoffe; Best. der Reaktionsfähigkeit von Koks gegen O₂ u. gegen CO₂ u. der Entzündungstemp. Unterss. über den Einfluß verschiedener Umstände — des Charakters der verwandten Kohle, feiner Zerteilung, der Verkokungsmethode, des Gehalts an flüchtiger Substanz in der Kohle, ihrer Porosität, ihres Aschengehalts — auf die Reaktionsfähigkeit des Kokes. Methoden zur Hebung der Reaktionsfähigkeit des Hochtemp.-Koks: Kohlenmischung, Zusatz von Koksgrus, feine Mahlung, Beimischung anorgan. Substanzen, Art der Retorte. Bemerkungen über vorteilhafte Darst. von Halbkoks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 383—91. 1925.) BÖR.

A. Weindel, *Beiträge zur Kenntnis der Urteerphenole*. II. Vf. hat in ersten Teil seiner Arbeit (vgl. Brennstoffchemie 6. 217; C. 1925. II. 1908) nachgewiesen,

daß im Urteer gewisse, von den Carbonsäurehomologen verschiedene Phenole enthalten sind, die sich durch Bzl. u. bes. durch Ä. aus den Na-Phenolat-Lsgg. extrahieren (e-Phenole) u. so von den nicht extrahierbaren Carbonsäurehomologen (n-Phenole) trennen lassen. Sie unterscheiden sich von diesen durch höhere Mol.-Geww. u. geringere spezif. Geww. bei gleichem Kp., sind aber leichter zersetzlich. Infolge dieser Eigenschaft sind die e-Phenole in Generatorurteeren, die bei ihrer Entstehung schonender behandelt werden, reichlicher vorhanden, als in Drehtrommelurteeren, die stärkerer Hitze einw. unterliegen. Mithin stellen die Phenole des Urteers keine einheitliche Körperklasse vor, nur die Anfangsglieder sind mit den bekannten Carbonsäurehomologen verwandt oder ident., die mittleren u. höheren Phenole weichen mehr oder weniger davon ab. Nahezu alle Bestandteile der Urteerphenole sind mehr oder weniger unbeständig, bei der Zers., die besonders durch Wärme befördert wird, kann das Auftreten von asphalt- u. huminsäureartigen Stoffen beobachtet werden. (Brennstoffchemie 6. 234—38. 1925. Essen.) BÖRNST.

M. Aubert, *Physiko-chemische Studie an vier Brennölen aus einem Urteer, der von Extraktionsrückständen von französischen Domianalminen aus dem Saargebiet stammt*. Von den 4 ersten Fraktionen eines Urteers, der aus Schiefen von 55 bis 65% Aschengehalt im Drehrohrföfen dest. war, wurden die Konstanten bestimmt. (Chaleur et Ind. 6. 311—19. 429—31. 1925.) BÖRNSTEIN.

Jerome J. Morgan und Merl H. Meighan, *Praktische Methoden zur Bestimmung von Phenolen in Teerölen*. Für exakte Bestst. benutzt man die Eigenschaften der Phenole mit metall. Na H₂ zu entwickeln. Letzterer wird in geeignetem App. (Fig. im Original) aufgefangen, gereinigt u. gemessen. Für techn. Zwecke genügt folgende Methode: 100 cem des betreffenden Teeröls werden mit NaOH geschüttelt, die Na-Phenolatlg. in kleinem Kolben mit 20%ig. H₂SO₄ angesäuert. Nach dem Abkühlen Eingießen in Teerschütteltrichter unter Nachspülen mit 65 cem Bzl.-Saure Lsg. ablassen u. mit Bzl. auf 100 cem auffüllen. Zugabe von 50 cem 10%ig. NaOH, kräftig schütteln, alkal. Lsg. ablassen u. noch zweimal mit 20 cem NaOH ausschütteln. Verringerung des Bzl.-Vol. = %-Phenol. (Ind. and Engin. Chem. 17. 626—28. 1925. New York. [N. Y.]) GRIMME.

Jerome J. Morgan und Merl H. Meighan, *Formelgewichte von Tieftemperaturphenolen*. Eingehende Verss. ergaben, daß die bei der Herst. von Wassergas auftretenden Phenole ein Formelgewicht zwischen 110—212 bei einem mittleren Kp. von 290° haben. Die Phenole aus der Steinkohlengasfabrikation zeigten Werte zwischen 109 u. 163 bei einem mittleren Kp. von 270°. (Ind. and Engin. Chem. 17. 854—56. 1925. New York [N. Y.]) GRIMME.

W. H. Hoffert, *Benzol aus Kohlen- und Koksofen-Gasen. Gewinnung durch feste Adsorptionsmittel*. Vergleich der Adsorptionskraft für Bzl.-Dämpfe von akt. Kohle, Silica-Gel u. Fe₂O₃-Gel. Die Verss. ergaben als Maximalaufnahmefähigkeit bis zur Sättigung des trockenen Adsorptionsmittels aus einem Gase mit 2,5 Gall. Bzl. pro 12,000 Cubf., das bei 18° mit W. gesättigt war:

	g Bzl. die v. 100 g des Adsorpt.-Mittels aufgen. wurden	g Bzl., die v. 100 cem des Adsorpt.-Mittels aufgen. wurden
aktive Kohle	15—30	5,8—11,6
Silica-Gel	8—14	5,7—10
Fe ₂ O ₃ -Gel	4—16	4,6—7,0

(Chem. Trade Journ. 77. 184. 1925. Leeds.)

BÖRNSTEIN.

A. Trippensee, *Zur Aufhebung der Tauchung in Teervorlagen*. Ein durch ein Heberrohr mit der Teervorlage in Verb. stehendes Gefäß wird während der Ladung der Retorten gehoben, so daß das Gasabzugsrohr durch Tauchung geschlossen wird; während der Gasung wird es gesenkt u. so der Tauchungsdruck aufgehoben.

(Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 5. 147—48. 1925. Karlsruhe.) BÖRNSTEIN.

P. Lebeau, *Über die thermische Fraktionierung der gasförmigen Destillationsprodukte fester Brennstoffe*. Vf. erhitzten Proben von je 1 g Anthracit, Steinkohle u. Braunkohle in einem Quarzgefäß, das sich in einem elektr. Widerstandsofen befand u. durch ein Quarzrohr mit einer auf -80° gekühlten Vorlage für die kondensierbaren Destillate u. einer Hg-Wanne für die Gase verbunden war. Nach Herst. des Vakuums wurde auf 100° u. dann in Abständen von je 100 bis auf 1000° , in einigen Fällen bis 1200° erhitzt. Auf jeder dieser Stufen wurde die Temp. 1 Stde. gehalten u. dann die dabei entwickelte Gasmenge für sich gemessen u. analysiert. Aus den so erhaltenen Zahlen wurden Kurven konstruiert, die den Gang der Abspaltung der einzelnen Gase darstellen. Die Kurven der drei Brennstoffe zeigen unter sich ähnliche Formen, verschieden von denen, die zum Vergleich für Stärke u. einige andere Kohlenhydrate hergestellt wurden. (Chimie et Industrie 14. 10 bis 20. 1925.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer, *Flüssige Brennstoffe aus Wassergas*. Der Ausgangspunkt zur Herst. fl. Brennstoffe aus Wassergas ist CO. Vf. schildert eingehend die verschiedenen Verff. der Großtechnik, um aus CO unter Verwendung geeigneter Katalysatoren Methylalkohol, Synthol (ein Gemisch verschiedener Alkohole) [vgl. FISCHER u. TROPSCH, Brennstoffchemie 5. 201; C. 1925. II. 1544.] u. Synthin (ein Prod. ähnlich dem Bzl.) herzustellen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 574—76. 1925. Mülheim [Deutschland].) GRIMME.

J. A. Harritt, *Gas aus Heizöl. Wie es gemacht wird*. Beschreibung einer Öl-gasapparatur. (American Gas Journ. 123. 193—94. 206—7. 1925.) BÖRNSTEIN.

Hudler, *Braunkohlenflammkoks*. (Vgl. Feuerungstechnik 13. 208; C. 1925. II. 1323). Besprechung der Gewinnung von Rohbraunkohlenflammkoks nach dem Verf. von SEIDENSCHNUR-PAPE. Vergleich des Rohbraunkohlenflammkoks mit Grudekoks. (Feuerungstechnik 13. 256. 1925.) BÖRNSTEIN.

Grunewald, *Die rheinische Braunkohle*. Beschreibung der neuen Verff. u. App. für eine rationelle Wärmewirtschaft in den einzelnen Stadien der Braunkohlen-Brikett-Fabrikation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 1005—12. 1925.) BÖRNSTEIN.

B. Ciusa und A. Galizzi, *Untersuchungen über einige Bestandteile der Lignite*. III. (II. vgl. CIUSA u. CROCE, Gazz. chim. ital. 52. I. 125; C. 1922. IV. 389.) Lignite von Fognano wurde mit Ä. extrahiert u. der äth. Extrakt nacheinander mit 10%ig. HCl u. 10%ig. NaOH gewaschen, wodurch die Phenole, Säuren u. bas. Bestandteile entfernt wurden. Das zurückbleibende neutrale Öl wurde unter vermindertem Druck dest., wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1. Kp.₇₅ 130 bis 210° , 2. Kp.₇₅ $210-230^{\circ}$ u. 3. Kp.₇₅ $230-245^{\circ}$. Durch Verreiben mit wenig A. schied sich aus den beiden letzten Fraktionen *Simonellit*, C₁₅H₂₀, fast quantitativ als krystallin. Pulver ab. Die Filtrate dieser beiden Fraktionen wurden vom A. befreit u. mit der ersten Fraktion vereinigt, worauf die gesamte M. über metall. Na dest. wurde. Hierbei wurden drei opt.-akt. (rechtsdrehende) *KW-stoffe* erhalten: C₁₅H₂₈ (I), Kp.₇₅₋₇₉ $143-155^{\circ}$, Hauptmenge Kp. $230-249^{\circ}$; C₁₅H₂₆ (II), Kp.₇₅₋₇₉ 155 bis 190° ; C₁₅H₂₄ (III), Kp.₇₅₋₈₀ $190-224^{\circ}$, Hauptmenge Kp.₇₅ $220-227^{\circ}$. Alle drei *KW-stoffe* wurden durch ihr Verh. gegen Br u. KMnO₄ als ungesätt. erkannt; I u. III bestehen aus Gemischen von gesätt. u. ungesätt. *KW-stoffen*. I wurde durch Bromierung von dem beigemengten ungesätt. *KW-stoff* befreit; der Rückstand erwies sich als gesätt. *KW-stoff* C₁₅H₂₈, Kp.₇₀ 147° , rechtsdrehend. Unter den gleichen Bedingungen wurde aus II eine Bromverb. C₁₅H₂₆Br erhalten, Kp.₁₅ 185° , farblos. III wurde mit KMnO₄ behandelt, wobei der ungesätt. Anteil oxydiert wurde; der zurückbleibende gesätt. *KW-stoff* C₁₁H₁₄, hatte Kp.₇₀ $209-211^{\circ}$. — Bei der Dest. des Lignits von Fognano mit Wasserdampf wurden (außer III) die gleichen *KW-*

stoffe wie bei der äth. Extraktion erhalten: I, II u. Simonellit, sowie ein *KW-stoff* $C_{15}H_{24}$, Kp.₁₃ 140—141°, der im äth. Extrakt nicht gefunden wurde. III ist anscheinend mit Wasserdampf nicht flüchtig u. deshalb bei diesem Verf. nicht gefunden worden. (Annali Chim. Appl. 15. 209—14. 1925. Bologna, Univ., Ist. di Chim. Generale.) ZANDER.

G. Stadnikow, *Über Torfgewinnung nach dem Hydrotorfverfahren*. Bei dem, von R. KLASSON u. V. KIRPISCHNIKOW erfundenen Verf. wird das Torfmoor durch einen Hochdruckwasserstrahl (20 Atm.) abgebaut u. der entstehende dicke Schlamm mit 95,5% W., unter Trennung von vorhandenen Holzeinschlüssen, maschinell aufgesaugt, gut dispergiert u. homogenisiert, auf das Trockenfeld gepumpt u. hier zu einer ca. 200 mm dicken Schicht ausgegossen; dann wird die M. durch eine Trommel zu Soden von 80 mm Dicke u. 40 mm Zwischenraum geformt. Die Soden zeichnen sich nach dem Trocknen an der Luft durch große Gleichmäßigkeit u. Festigkeit aus. — Eine künstliche Entwässerung wurde von den Vf. durch Kombination von Koagulierung der Hydromasse durch eine kolloidale $Fe(OH)_3$ -Lsg. mit dem Madruckverf. ermöglicht. Dabei wird die koagulierte M. in drei Stadien entwässert: durch Filtrieren ohne Druck auf einen W.-Gehalt von 95%, unter kleinem Druck auf 85—86%, dann weiter nach Zusatz von trockenem Torfpulver in der Madruckpresse. Schließlich kommt die Masse nach Passieren des Reißwolfes in den Trockenraum u. kann dann als Pulver verbrannt oder brikiert werden. (Brennstoffchemie 6. 271—77. 1925. Moskau.) BÖRNSTEIN.

Sander, *Öllagerung und Sicherheitswesen*. Vf. behandelt die für gefahrlose Lagerung von Mineralölen wichtigen Fragen, wie auslaufende brennende Fl. u. durch Erwärmung entstandene explosible Dampf-Luftgemische am wirksamsten bekämpft bzgl. verhindert werden. Unterird. Lagerung wird empfohlen; auf Schiffen muß für Ausgleich etwa entstehenden Überdrucks in den Behältern gesorgt werden. Als Löschmittel für Großfeuer kommt nur das Schaumlöschverf. in Betracht. (Petroleum 21. 1612—16. 1925. Hamburg.) HELLER.

E. Belani, *Die Abscheidung des Paraffins aus dem Paraffinöle mittels des Zellenfilter-Saugtrockners*. Eine neue Hochleistungsmaschine für die Paraffinfabrikation. Durch Abbildungen erläuterte Darst. des App. der Firma R. WOLF A.-G., Magdeburg. (Petroleum 21. 1616—19. 1925. Villach.) HELLER.

Gesp, *Die Dampfturbinen-Öle*. Vf. hält die Best. der Verteerungszahl nach KISSLING für geeignet zur Wertbeurteilung. Für Zirkulationsöle wird ein maximaler Säuregehalt von 0,01—0,015% (berechnet als SO_3) gefordert. Emulsionsb. wird befördert durch große Zusätze von Na_2CO_3 bei der Speiswasserreinigung sowie durch nicht sehr großen Erdschluß des Turbogenerators. Günstigste Viscosität: 2,5 Engler bei 50°. (Der Ölmarkt 7. Nr. 38. 2—3. 1925.) HELLER.

B. J. Williams, P. A. Lasselle und H. A. Reed, *Die stark reduzierenden Substanzen in frischen Holzdestillaten*. Die reduzierende Kraft frischer Holzdestillate beruht vor allem auf der Ggw. von Phenolverbb. oder Aldehyden, wobei mit dem Steigen des Kp. auch das Red.-Vermögen steigt. Pyrogallol kommt jedoch hierfür nicht in Frage. Genaue Unterss. ergaben, daß die hochsd. Destillate zu 10—16% aus 1-Monomethylpyrogallol, aus Homologen des Brenzcatechins, überhaupt aus o-Dihydroxyphenolen besteht. In alten Destillaten gehen diese Bestandteile infolge von Kondensationsvorgängen zurück. (Ind. and Engin. Chem. 17. 851—53. 1925. Eugene [Ore]) GRIMME.

Thomas Midgley, jr., *Gefahr von Tetraäthylbleivergiftungen*. Sammelbericht über Eigenschaften u. Gewinnung von Tetraäthylblei, seine Verwendung als Antiexplosionsmittel u. die Gefahren seiner Anwendung. (Ind. and Engin. Chem. 17. 827—28. 1925. New York [N. Y.]) GRIMME.

Franz Fischer, *Methanol und Synthol aus Kohlenoxyd als Motorbetriebsstoff*. Fahrverss. mit dem Automobil unter Verwendung von Methanol, Nationalbrennstoff (Benzin: A. 1 : 1), Benzin mit 20% Leuchtpetroleum u. 2% Pb(C₂H₅)₂, u. Benzin mit 30% Leuchtpetroleum u. 2% Pb(C₂H₅)₂, zeigten, daß in einem Motor von 6 Atm. Kompression fl. Brennstoffe ohne Umänderung des Motors verwandt werden können. Der Verbrauch an Methanol ist für die gleiche Weglänge dem Vol. nach fast doppelt so groß als bei einem Benzin-Leuchtpetroleum-Gemisch, nach Call. aber etwas geringer. (Brennstoffchemie 6. 233—34. 1925. Mülheim-Ruhr.) BÖRNSTEIN.

F. C. Wirtz, *Zusammenhang zwischen Verbrennungswärme und Gehalt flüchtiger Stoffe*. Vf. bespricht Methoden zur indirekten Best. der Verbrennungswärme von Brennstoffen u. erörtert eine Arbeit von RALSTON (Techn. Paper 93. Bur of Mines, Graphic Studies of Ultimate Analysis of Coals) u. die Methode von GOUTAL (Chaleur et Ind. 5. 409; C. 1924. II. 2189). (Chem. Weckblad 22. 420—24. 1925.) K. WOLF.

A. E. Beet, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Kohle*. In acht kleinen Quarzriegeln, die von einem Quarzgestell getragen werden, können acht 1-g-Proben zugleich in einer gas- oder elektr. geheizten Muffel auf 900° erhitzt werden u. sind nach 7 Min. verkocht. (Fuel 4. 382. 1925.) BÖRNST.

O. Künle, *Beitrag zur Urteerbestimmung im Fischerschen Aluminiumschwapparat*. Bei den Destst. aus dem Al-App. blieben stets kleine, unter sich dem Gew. nach sehr verschiedene Teermengen im Ansatzrohr zurück, zu deren Gewinnung Vf. nach vollzogener Dest. 20 ccm Xylol in den App. füllt u. durch Dest. desselben den Teer in ein besonderes Gefäß überführt, wo er nach Entfernung des Xylols gewogen werden kann. (Brennstoffchemie 6. 238. 1925.) BÖRNSTEIN.

Hans Broche, *Über die Ermittlung der Urteerausbeute im Aluminiumschwapparat*. Bei Ermittlung der Urteerausbeute im Aluminiumschwapp. ist besonderer Wert auf die Best. des W.-Gehaltes des erhaltenen Urteer-W.-Gemisches zu legen, um genaue Wert zu erhalten. Diese Best. erfolgt am genauesten nach der von ERDMANN abgeänderten Xylolmethode (Jahrbuch d. Halleschen Verbandes 4. Lfrg. 2. 380. 1924.) (Brennstoffchemie 6. 292—94. 1925. Mülheim-Ruhr, Analyt. Abt. des Kaiser WILHELM-Inst. für Kohlenforschung.) WOLFFRAM.

W. Normann, *Zur Konsistenzmessung von Maschinenfetten*. Das Verf. beruht darauf, die Tiefe zu messen, bis zu der ein Fallstab bekannten Gewichts (50 g) in eine hinreichend große Probe des luftfreien Fettes bei bestimmter Temp. einsinkt. Als Temp. dient die jeweilige unter Benutzung eines Faktors zur Umrechnung auf 20°. Abbildung des einfachen App. im Original. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 115—17. 1925.) HELLER.

Lucien Liais, Frankreich (Seine), *Behandlung von pulverförmigen Brennstoffen, um sie für Kesselfeuerungen geeignet zu machen*. Man imprägniert den Kohlenstaub o. dgl. zunächst mit etwa 3—10% einer Masut, Teere oder Asphalt enthaltenden Lsg., vermischt die M. dann mit pulverförmigem Asphalt o. dgl. u. homogenisiert dann diese M. in geeigneten Mischapp. (F. P. 593 097 vom 9/2. 1925, ausg. 17/8. 1925.) OELKER.

John F. O'Donnell, Morris Run, Pa., V. St. A., *Herstellung von Kohlenbriketten*. Man vermischt 50 Teile feine Kohle mit 50 Teilen Kohlenstaub u. unterwirft diese Mischung in der Form einem hohen Preßdruck bei einer Temp. von etwa 1000°. (Can. P. 246 280 vom 19/5. 1924, ausg. 20/1. 1925.) OELKER.

Société de Recherches et de Perfectionnements Industriels, Frankreich, *Reinigung von Brennstoffen insbesondere alkoholischer Brennstoffe*. Die Brennstoffe werden in Ggw. einer kleineren Menge als 1% eines Reinigungsstoffes (Metall, Oxyd, Hydrat, Carbonat, Alkoholat oder Carbid eines Alkal. oder einer alkal. Erde

oder ein Gemisch dieser) destilliert. (F. P. 589712 vom 16/1. 1924, ausg. 4/6. 1925.) KAUSCH.

Harald Nielsen und Bryan Laing, Hatfield Herts, Engl., *Trockene Destillation von festem, kohlenstoffhaltigem Gut in Drehtrommeln*. Das Ausgangsmaterial wird zunächst in einer Drehtrommel bis zum Klebrigwerden erhitzt u. dann, während die M. sich noch im plast. Zustande befindet, brikettiert. Die Brikette werden dann in eine zweite Drehtrommel gebracht, in der sie einem Destillationsprozeß unterworfen werden. Es wird auf diese Weise die Herst. von Briketten mit einer ununterbrochenen Gasgewinnung vereinigt. (Schwz. P. 109678 vom 19/5. 1924, ausg. 16/4. 1925 u. F. P. 588983 vom 3/6. 1924, ausg. 18/5. 1925. E. Prior. 17/6. 1923.) OELKER.

Merz & Mc Lellan, England, *Destillation von Brennstoffen*. Man läßt durch eine die Brennstoffe enthaltende Retorte ein Gemisch h. Verbrennungsprodd. u. Dampfströme u. wenig Luftströme. (F. P. 592130 vom 26/1. 1925, ausg. 28/7. 1925. E. Prior. 30/12. 1924.) KAUSCH.

Asphalt Cold Mix Ltd., England, *Bituminöse Emulsionen*. Man emulgiert geschmolzene bituminöse Stoffe mit h. W. unter Verwendung von Naphthensäure oder deren Alkalisalzen als Emulgierungsmittel. (F. P. 593134 vom 10/2. 1925, ausg. 17/8. 1925. E. Prior. 14/2. 1924.) OELKER.

Compagnie des Mines de Vicoigne, Noeux et Drocourt, Frankreich (Seine), *Teilweise Umwandlung von Kohle in leichte Kohlenwasserstoffe*. Man leitet fein pulverisierte, in einem Gasstrom, z. B. Wasserdampf, H₂ oder Leuchtgas etc., suspendierte Kohle durch einen auf geeignete Temp. erhitzten Destillierapp. (F. P. 591958 vom 11/3. 1924, ausg. 22/7. 1925.) OELKER.

Robert Joseph Lacau, Frankreich, *Entwässerung von Teer*. Die Fl. wird einem Druck unterworfen, der hinreicht, das W. herauszupressen. (F. P. 590749 vom 16/2. 1924, ausg. 22/6. 1925.) KAUSCH.

Robert Joseph Lacau, Frankreich, *Öle aus Steinkohlenteer*. Man stellt einerseits ein an Naphthalin gesätt. Öl, das aber nur wenig Anthracen enthält u. andererseits ein Öl her, das an Anthracen gesätt. ist, aber nur wenig Naphthalin enthält u. mischt beide. (F. P. 590750 vom 16/2. 1924, ausg. 22/6. 1925.) KAUSCH.

Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges., Abteilung Schalke und Heinrich Hock, Gelsenkirchen, *Verfahren zur Abscheidung der sauren Anteile, insbesondere der Phenole, aus Gemischen mit neutralen Ölen*, 1. dad. gek., daß man das Ölgemisch mit 5—10%ig. Lsgg. von Alkalicarbonaten, vorzugsweise Na₂CO₃, bei höheren Temp., mit oder ohne Anwendung von höherem Druck, in solchen Mengen behandelt, daß sich die Phenole zu Phenolaten umsetzen. — 2. dad. gek., daß die bei der Abscheidung abfallende zurückgebildete Na₂CO₃-Lauge im Kreislauf bei dem Verf. wieder verwendet wird. — Bringt man eine 5—10%ig. Na₂CO₃-Lsg. bei höheren Temp. unter Druck mit phenolhaltigen Ölen zusammen, so gehen die Phenole in Na₂CO₃-Lsg. über u. können so von dem Neutralöl abgetrennt werden. Die Lsg. der Phenole in Na₂CO₃ wird bei der nachfolgenden Abkühlung wieder aufgehoben, indem die hydrolyt. Spaltung des Carbonats in NaOH u. NaHCO₃ bei niederen Temp. wieder stark rückläufig wird. Z. B. wird ein etwa 40% Phenole enthaltendes Teeröl mit ca. 10%ig. Na₂CO₃-Lsg. bei 240—250° unter Druck u. guter Durchmischung 1/2 Stde. behandelt. Man läßt absitzen u. trennt das schwerere Phenol-W.-Na₂CO₃-Gemisch, in dem die Phenole anfänglich als Phenolate vorliegen, von dem überstehenden leichteren, nunmehr phenolärmeren Öl. Beim Abkühlen des Gemisches auf 15° scheiden sich die gel. Phenole als solche aus, werden von der Na₂CO₃-Lsg. abgetrennt u. diese zur Auslaugung weiterer Phenolmengen in den Extraktionsapp. zurückgegeben. Nach 2—3-maliger Behandlung mit der gleichen Na₂CO₃-Lsg. werden ca. 83% aus dem Ausgangsstoff entfernt, d. h. das

Neutralöl enthält nur noch 14%, saure Bestandteile, die aus höheren, ganz schwach sauren Homologen bestehend, sich durch Fortsetzung des Verf. ebenfalls extrahieren lassen, deren Entfernung jedoch techn. bedeutungslos ist. (D. R. P. 417971 Kl. 12q vom 15/8. 1922, ausg. 20/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Askania-Werke A.-G. vorm. Centralwerkstatt-Dessau und Carl Bamberg, Berlin-Friedenau, *Regelung der Gasentnahme bei Retorten oder Kammeröfen*, dad. gek., daß die Absaugung der Gase durch Vermittelung eines Differenzdruckreglers so eingestellt wird, daß in der Retorte der gleiche Druck herrscht, wie in den Heizzügen. — Gasverluste oder eine Verschlechterung des entwickelten Gases wird vermieden. (D. R. P. 406160 Kl. 26a vom 18/10. 1922, ausg. 4/9. 1925.) OELKER.

Juhan C. Smith, Montreal, Quebec, Canada, *Wassergas*. Man bringt W. in Form von Dampf in Berührung mit auf eine Temp. erhitzter Kohle, bei der sie sich mit dem O₂ des W. verbindet zu CO unter Entstehen von Wärme u. Absorption der letzteren bei der Zers. des W. Durch die Kohle läßt man einen elektr. Strom gehen. (Can. P. 245557 vom 27/5. 1922, ausg. 23/12. 1925.) KAUSCH.

Albert Hermann, Rheinfelden, *Reinigungsmische für Acetylen und andere Gase*. Man mischt prakt. chloridfreie bas. Hypochlorit mit einem Bindemittel u. W. Gegebenenfalls setzt man Mg, Al oder deren Legierungen zu. (A. P. 1551878 vom 8/5. 1925, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Jura Ölschiefer-Werke A.-G., Stuttgart, *Gewinnung von Öl aus Ölschiefer u. dgl.*, dad. gek., daß bei der unmittelbaren Einw. der bei dem Ausbrennen der abgeschwulsten Schieferrückstände sich bildenden h. Gase auf frischen Schiefer das Schwelen u. das Brennen des Schiefers in getrennten übereinander befindlichen Räumen vorgenommen wird, durch die das Gut nacheinander absatzweise von oben nach unten hindurchgeht. (D. R. P. 415847 Kl. 10a vom 20/8. 1920, ausg. 2/7. 1925.) OELKER.

Standard Oil Company of California, San Franzisko, übert. von: **Richard W. Hanna** und **Joseph F. Brooks**, Richmond, Calif., *Raffinieren von Petroleumölen*. Man treibt beständig auf etwa 200° erhitztes Öl mit H₂SO₄ durch eine gegen die Luft abgeschlossene Leitung u. entfernt die Reaktionswärme, so daß das Gemisch auf etwa F. 215° bleibt. (A. P. 1548992 vom 20/1. 1920, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., *Kracken von Öl*. Das Öl wird in einer Heizschlange erhitzt, zu einer oder mehreren Verdampfkammern geleitet, wo es verdampft u. C sich niederschlägt. Die Verdampfkammer wird period. ausgeschaltet u. zugleich eine andere Dampfkammer eingeschaltet, welche letztere zu dieser Zeit unter einem vorher bestimmten Öldruck u. -Temp. gehalten wird, die gleich sind dem Druck u. der Temp. der ersten Kammer zu der Zeit, da sie ausgeschaltet wurde. (A. P. 1549352 vom 9/12. 1920, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

James B. Blackburn, Pittsburgh, übert. von: **George L. Fogler**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Trennung kondensierbarer Dämpfe von Gasen*. Man bringt einen Strom von solche Dämpfe enthaltendem Gas im Gegenstrom in Berührung mit einem schwächeren Strom einer Dampf absorbierenden Fl. u. alsdann das Gemisch zur Rotation um seine Achse, worauf man die absorbierende Fl. sammelt. (A. P. 1550156 vom 8/4. 1921, ausg. 18/8. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Robert T. Pollock**, Boston, Mass., *Behandlung von Kohlenwasserstoffölen*. (A. P. 1550568 vom 12/5. 1920, ausg. 18/8. 1925. — C. 1923. II. 598.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., *Behandlung von Petroleumölen*. Das Öl wird durch eine Schlange in eine Heizzone geführt, wo es unter Druck erhitzt wird. Das hochehitze Öl wird

in eine breitere Reaktionskammer geführt, von der der unverdampfte Anteil in die Rohrschlange zurückkehrt. Die in dieser Kammer entwickelten Dämpfe gelangen in einen Dephlegmator. (A. P. 1550 607 vom 5/4. 1923, ausg. 18/8. 1925.) KAUSCH.

Mathieson Alkali Works, Inc., N. Y., übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Sound Beach, Conn., *Behandlung gekrackter Öle*. Die beim Kracken erhaltenen leichten KW-stoffe werden flüssig einer hohen Temp. unter der Kracktemp. unter hohem Druck ausgesetzt u. dann destilliert. (A. P. 1550 673 vom 17/2. 1923, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustaf Egloff** und **Harry P. Benner**, Independency, Kansas, *Kracken von Petroleumöl*. Das Öl wird unter Druck gekrackt, indem man es durch eine Heizfläche erhitzt, die Dämpfe sammelt u. verdichtet, indem man sie zuerst einer Rückflußkondensation unterwirft, hierauf trennt, u. das Rückflußkondensat sammelt. (A. P. 1550 892 vom 20/8. 1920, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., *Behandlung von Kohlenwasserstoffen*. Um KW-stoffe von niedrigem Kp. zu erhalten, wird Öl gekrackt unter Druck, wobei eine Mischung des Öles mit einer bestimmten Menge des Rückflußkondensats gemischt u. der flüchtige Bestandteil des Öles in einer Expansionskammer völlig verdampft wird. Hierauf werden die Dämpfe von dem festen Rückstand ohne Anwendung starker Hitze getrennt. (A. P. 1551 090 vom 24/5. 1924, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

Thomas W. Pritchard, New York, *Gewinnung von Öl aus Ösanden*. Man erhitzt den Sand in einer Retorte auf eine zwischen 650 u. 800° F. liegende Temp., leitet die entwickelten Öldämpfe u. Gase durch einen Kondensator u. führt einen Teil der nicht kondensierten Gase in die Retorte zurück, um die Hitze in dieser zu regulieren u. zu verhindern, daß die Temp. auf eine Höhe steigt, welche zur Spaltung des Öles ausreichen würde. (Can. P. 244540 vom 27/2. 1924, ausg. 18/11. 1924.) OELKER.

Benzonafte, Mailand, *Gewinnung von Kohlenwasserstoffölen und Gasen*. Es wird eine aus geeigneten Retorten, Kondensatoren u. Gassammlern bestehende Apparatur beschrieben, welche zur Durchführung des Verf. nach E. P. 231157 (C. 1925. II. 1722) dient. (E. P. 231459 vom 10/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 26/3. 1924 u. F. P. 592214 vom 28/3. 1924, ausg. 29/7. 1925.) OELKER.

Le Pétrole Synthétique, Frankr., *Katalysator und Adsorptionsmittel besonders für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen, die analog den natürlichen Petroleumderivaten sind*, bestehend aus einem Gemisch von Kohle u. Ni, Co, Fe, Mn, Cu, B, Ca, Na, Ti, Ur oder Vd u. einem festen KW-stoff. (F. P. 589831 vom 28/11. 1924, ausg. 5/6. 1925. Belg. Prior. 20/9. 1924.) KAUSCH.

De Laval Separator Company, New Jersey, übert. von: **Luther D. Fulton**, Titusville, Pennsylvan., *Raffinieren von Öl*. Man läßt das Öl in großem Vol. u. ohne Rühren oder Richtungswechsel in breitem Strome fließen u. kühlt die Fl. allmählich u. zunehmend indirekt durch entgegenströmendes Kühlmittel ab. Das gekühlte Öl wird zentrifugiert. (A. P. 1544734 vom 20/7. 1922, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

Artur D. Smith, Arcansas, Kansas, *Gasolin und andere niedrigsiedende Destillationsprodukte aus schwereren Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden gekrackt u. die zurückbleibende Fl. filtriert, zentrifugiert u. wieder in die Krackzone zurückgeführt. (A. P. 1550115 vom 17/4. 1920, ausg. 18/8. 1925.) KAUSCH.

H. A. Mackay, London, *Bituminöse Emulsionen*, welche für den Straßenbau, zur Herst. von Briketten, zu Überzügen, für Imprägnierungszwecke usw. Verwendung finden können, werden in der Weise hergestellt, daß man ein geschmolzenes oder fl. bituminöses Material, z. B. mexikan. Asphalt, mit einer kleinen Menge eines sulfonierten fetten Öles u. mit h. W., mit oder ohne Alkalizusatz, vermischt. Die

Mischung kann in einer Kolloidmühle vorgenommen werden. (E. P. 236 641 vom 8/4. 1924, ausg. 7/8. 1925.) OELKER.

Don Juan Sarda Ballester, Spanien, *Künstliche schwarze oder gefärbte Asphalte*. Man mischt die festen, k., undurchlässigen, schmelzbaren u. l. Stoffe in der Hitze mit einem inerten Pulver wie SiO₂, Kalkstein usw. oder Metalloxyden. (F. P. 591 119 vom 25/11. 1924, ausg. 29/6. 1925. Span. Prior. 6/11. 1924.) KAUSCH.

The Burmah Oil Co., Ltd., Glasgow, **Hugh Logie Allan** und **James Moore**, Syriam (British Indien), *Vorrichtung zum Trockenschwitzen von Paraffin und sonstigem Wachs*. Über u. unter einer unter Luftabschluß stehenden Kammer sind im wesentlichen wagerechte hohle Heiz- u. Kühlzellen u. ein Füllrohr vorgesehen, durch welches das Wachs von unten eingeführt wird, während ein Luftauslaß an der Oberfläche die verdrängte Luft entweichen läßt. — Das Wachs wird von der unmittelbaren Berührung mit Luft ferngehalten, u. es findet eine gleichmäßige Erwärmung u. Kühlung statt. (Oe. P. 100 455 vom 8/8. 1923, ausg. 10/7. 1925.) OEL.

Lewis P. Litzinger, **Peter F. Conerty**, **Butler**, und **William Snodgraß**, **Bruin**, Pensylv., *Destillieren von Brennöl und Gasöl*. Das Öl wird einem Krackprozeß unter Druck unterworfen, wobei eine Zirkulation des Öles in der Kolonne von unten nach oben stattfindet. (A. P. 1551 410 vom 2/5. 1921, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

De Laval Separator Company, **New York**, übers. von: **Luther D. Fulton**, **Titusville, Pa.**, **V. St. A.**, *Raffinieren von Mineralölen*. Zur Abscheidung von Paraffin aus Mineralölen leitet man diese von oben nach unten durch einen Behälter u. unterwirft sie darin einer allmählich fortschreitenden Abkühlung, indem man durch in dem Behälter gelagerte Kühlschlangen zunächst k. Öl u. dann eine kältere Fl. strömen läßt. — Das derart abgekühlte Öl wird dann durch einen Zentrifugalseparator geleitet u. nach Abscheidung des ausgeschiedenen Paraffins zu der vorerwähnten Vorkühlung des Öles benutzt. (Can. P. 246 286 vom 7/12. 1922, ausg. 20/1. 1925.) OELKER.

Standard Oil Company, **Whiting, Indiana**, übers. von: **Robert E. Wilson**, **Chicago**, *Schmiermittel für Automobile bei k. Wetter*, bestehend aus von kolloidalem C, festen Stoffen u. unangenehmem Geruch freiem Oil von einer Saybottviscosität von wenigstens 140 bei 100° F., das zwischen 7—15% bei 300—400° F. sd. Fraktionen enthält. (A. P. 1547 141 vom 15/1. 1925, ausg. 21/7. 1925.) KAUSCH.

The Texas Company, **New York**, übers. von: **Frederick T. Manley**, **Houston, Texas**, *Schmiermittel*, welches aus 49% Talg, 9,04% NaOH, 9,04% W., 16,26% Paraffin, 16,26% bas. Asphaltrückstand u. geringen Mengen Graphit besteht. (A. P. 1550 912 vom 1/10. 1920, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

James A. Burton, **Brooklyn, N. Y.**, *Schmiermittel*, welches aus einem Mineralöl mit hochviscosen Bestandteilen, einem leichten KW-stofföl, fein verteiltem Graphit, Ä. Cassiaöl u. Fettsäureestern, wie Amylacetat, Äthylacetat u. Äthylbutyrat besteht. (Can. P. 245 670 vom 23/5. 1924, ausg. 30/12. 1924.) OELKER.

Maria Stahl, **Frankreich (Seine et Oise)**, *Holzverkohlung in Meilern*. Der Meiler wird auf einen dichten, festen Boden aufgebaut, der von den Kondensationsprodd. nicht angegriffen wird u. dessen Oberfläche gegen den mittleren, mit einer Öffnung versehenen Teil geneigt ist, derart, daß die Kondensationsprodd. in einem unter der Öffnung aufgestellten Sammelbassin aufgefangen werden können. (F. P. 590 882 vom 23/2. 1924, ausg. 24/7. 1925.) OELKER.

J. D. Riedel Aktiengesellschaft, **Berlin-Britz**, *Betriebsstoff für Explosionsmotoren* aus hydrierten Naphthalinen u. niedrig sd. aliph. KW-stoffen nach Pat. 414 245, gek. durch die weitere Mitverwendung von Spiritus der Art, daß durch Hinzugabe geringer Mengen Ä. oder eines höher sd. Alkohols ein homogenes, kältebeständiges Gemisch erzielt wird. — Es wird einerseits bei einer etwas zu

reichlichen Einstellung des Vergasers die Rußbildung verhindert u. andererseits wird auch eine Energiesteigerung erzielt. (D. R. P. 416838 Kl. 46 d vom 16/8. 1921, ausg. 30/7. 1925. Zus. zu D. R. P. 414245; C. 1925. II. 1648.) OELKER.

William Coulling Perry, Kansas City, Missouri, *Motortreibmittel*, welches aus einer Mischung von Gasolin, Bzl. u. einer Naphthylaminlg. besteht, in welcher die Gasolinmenge überwiegt. (Can. P. 245359 vom 23/5. 1924, ausg. 16/12. 1924.) OELKER.

Pietro Zampa, Italien, *Verfahren zur Erhöhung der thermischen Wirkung von Motortreibmitteln*. Man behandelt die Treibmittel in feiner Verteilung mit CH_4 . (F. P. 592030 vom 17/3. 1924, ausg. 22/7. 1925. Ital. Prior. 23/1. 1924.) OELKER.

Union Apparatebaugesellschaft m. b. H., Deutschland, *Heizwertbestimmung von Gasen*. Die verwendete Vorr. besteht aus einem mit Luft gefüllten Behälter, der mit einer Zufußleitung für W., einem Überlauf u. Rohren ausgestattet ist, welche ihn mit dem Meßgefäß für das zu untersuchende Gas, einem mit Hg gefüllten Kippbehälter u. einer Schreibvorr. verbinden. Das zu untersuchende Gas strömt durch den Meßbehälter u. eine Capillare, an deren Ende es durch eine ständig brennende Flamme entzündet wird. Wenn das aus dem Luftbehälter aufsteigende W. die Nullmarke erreicht hat, wird mittels des Kippbehälters das Ende des Capillarrohrs in den Hohlraum des Kalorimeters eingeführt. In diesem befindet sich ein Luftthermometer, dessen Gasraum ebenfalls mit der Schreibvorr. in Verb. steht. (F. P. 589584 vom 24/11. 1924, ausg. 2/6. 1925.) KÜHLING.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

George D. McLaughlin und **George E. Rockwell**, *Über die Bakteriologie des Weichens von Kalbshaut*. (Vgl. Ledertechn. Rdsch. 17. 27; C. 1925. II. 254.) Gesalzene Häute haben viel mehr Bakterien an sich als frische, außerdem sind die Bakterien der Salzhäute NaCl-resistenter geworden. Die Bakterien brauchen eine bestimmte Zeit nach Einbringung der Haut in das Weichwasser, ehe Vermehrung stattfindet, u. zwar bei 1 Teil Kalbshaut auf 4 Teile Weichwasser von 20° 8—12 Stdn. Kann man die Weiche also in dieser Zeit vollenden, so ist die Gefahr der bakteriellen Schädigung abgewehrt. Mit der relativen Menge des W. im Vergleich zur Haut verringert sich die vorhandene Salzkonz. u. die Periode der Unschädlichkeit. Von 20° abwärts bleiben die Bakterien wohl am Leben, aber ohne sich zu vermehren. Das Wechseln des W. beim Weichen hat den Vorteil, der Hinausschwemmung u. Verminderung der anfänglichen Bakterienzahl u. der Verringerung der Konz. gel. Proteine, welche letztere für die Vermehrung der Bakterien nötig sind; jedoch den Nachteil der Verminderung der entwicklungs-hemmenden NaCl-Konz. Vor allem ist darauf zu achten, daß die Haut, wenn die Weiche in ihr die chem. u. physikal. Bedingungen für den Beginn der Äscherung geschaffen hat, auch in dem besten Zustand für die Bakterienschädigung ist. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 312—33. 1925. Cincinnati, University, Dep. of Leather Research.) GERNGROSS.

Rosalie M. Cobb und **Frank S. Hunt**, *Eine gradlinige Funktion im Gerbfaß*. Während Gerbvers. im Becherglas zeigen, daß dünne Häute mehr Chrom aufnehmen als dicke, ergibt sich beim Großvers. im rotierenden Faß, daß mit steigender Dicke der Häute der prozent. Cr-Gehalt wächst. In einem Diagramm, mit den Prozentgehalten an Cr_2O_3 als Ordinate, den Dicken verschiedener Häute als Abszisse, ergibt sich ein gradliniger Anstieg. Verantwortlich für die Erscheinung ist der geringere Säuregehalt im Innern dicker Häute u. außerdem die verstärkte Eindringung der Cr-Brühe in dicke Häute bei der Bewegung, während in der Ruhe die Diffusion bei dicken Häuten nicht ausreicht. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 341—50. 1925. Peabody, Mass.) GERNGROSS.

George McLaughlin und Edwin R. Theis, *Tierisches Hautfett und seine Beziehung zu gerberischen Prozessen*. Das Hautfett ist nur zum geringeren Teil ohne weiteres mit Fettlösungsmitteln sondern erst nach Hydrolyse der Hautsubstanz vollkommen extrahierbar. Ein 5% CH_3COOH -haltiges Fettlösungsmittel extrahiert doppelt soviel Fett als ein säurefreies. 24 Stdn. nach dem Tode des Tieres ist 12% mehr Fett mit Aceton extrahierbar als unmittelbar nach dem Tode. Die SZ. wächst durch Abspaltung von Fettsäuren mit der Zeit ständig an. Diese *post mortem* Veränderungen treten beim Einlegen der Haut in gesättigte NaCl -Lsgg. nicht ein. In W. sind diese Veränderungen jedoch vergrößert. Die Fettabspaltung aus der Haut im Weichwasser nimmt mit wachsender Temp. bis 37° zu, dann aber bei weiterer Temperatursteigerung wieder ab, ein Zeichen, daß die Fettlockerung durch Bakterien bewirkt wird, die ähnlich wie die chem. Hydrolyse der Hautproteine wirken, u. durch zu weitgehende Entziehung des Hautfettes schädigend bei der Lederherst. wirken können. Der reine k. CaO -Äscher verseift nur sehr wenig Fett, während bei Ggw. von Na_2S die verseifende Wrkg. des Äschers verstärkt ist. Das mit Aceton ohne Hydrolyse der Hautsubstanz extrahierte Fett von Lederhaut samt Epidermis zeigt folgende Kennzahlen: VZ. 155,5—162,3; JodZ. 41,3; Unverseifbares 21,92; Fettsäuren 68,9; mittlere VZ. der Fettsäuren 193,5; mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 290; *Lecithin* (ber. v. P_2O_5) 4,55; *Cholesterin* 4,8—13,2%. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 234—46. 1925. Cincinnati, University Department of Leather Research.) GERNGROSS.

George D. McLaughlin und Edwin R. Theis, *Einige Grundsätze für die Haarlockerung*. 16 verschiedene amerikan. Kalkproben geben bezgl. MgO -Gehalt Schwankungen von 0,62 bis 15,58%. Der MgO -Gehalt hat keinen anderen Einfluß als daß er die wirksame CaO Menge verringert. Ein öfterer Wechsel der Äscherbrühe (Einbringen der Häute in frisch angesetzte Äscher) in einer 120stg. Äscherperiode verringert die Blößenausbeute u. zwar beträchtlich mehr bei amerikan. Zahnhäuten als bei *Frigorificos*. Überdies geben letztere wohl infolge besserer Konservierung größere Ausbeuten als Zahnhäute. Die Epidermis u. Unterhautbindegewebe enthaltende Rohhaut adsorbiert vielmehr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als die Lederhaut (Korium); nach 5—6 Tagen ist die maximale Adsorption erreicht. In einem Diagramm, in welchem die % gel. N als Ordinate, der Überschuß CaO über die Sättigung der Äscherbrühen mit solchem als Abscisse eingetragen sind, ergibt sich ein auffallend scharfes Maximum gel. N-haltiger Substanz bei 4—8% CaO -Überschuß, dann bei weiterer Steigerung des CaO -gehaltes ein rascher Abfall des gel. N. Dies würde bedeuten, daß man zweckmäßig mit starkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuß äschern sollte. Schädigung des Haares findet erst bei Zusatz > 0,2% Na_2S vom Hautgewicht zum CaO -äscher statt. Der gel. N in den Brühen stammt etwa zu gleichen Teilen von der Haar- u. der Aasseite. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 246—76. 1925. Cincinnati, Univ., Department of Leather Research.) GERNGROSS.

Buchner, *Lederkonservierung*. Vf. gibt den tier. Fetten durchaus den Vorzug. (Seifensieder-Ztg. 52. 781. 1925. München.) HELLER.

Johann Sebesteny, *Über ein Diagramm für die Lederbereitung*. Schemat. Zeichnung für Lehrzwecke, aus der zu ersehen ist, wie aus 100 kg Rohhaut bei der Lederbereitung nach Abscheidung des Abfalles (Horn, Haare, Leimleder, Schmutz, Wasser, Äscherverlust) u. Zutritt von Gerbstoff 53,5 kg Sohlleder resultieren. (Collegium 1925. 377—78. Bistrita, Rumänien.) GERNGROSS.

Heinrich Rose, *Die Hydrolyse des lohagaren Leders*. Nach dem Auslaugen des Leders bei gewöhnlicher Temp., wobei nur locker eingelagerter Gerbstoff entfernt wird, zeigt die zurückbleibende Ledersubstanz 76% Hautsubstanz u. 44% Gerbstoff. (Collegium 1925. 465—79. Krakau, LUDVINOFF.) GERNGROSS.

Schweizer Versuchs-Anstalt St. Gallen, *Über die Reaktionen von reinem, von sulfitiertem und von mit Cellulose-Extrakten versetztem Quebracho-Extrakt. II. Versuche an den Gemischen von Quebracho- und Cellulose-Extrakten.* (Vgl. Collegium 1924. 162; C. 1924. II. 1423.) Sind bei einem natürl. Quebrachoextrakt zum potitiven Ausfall der Br-W.-Rk. mehr als 0,01 g nötig, so enthält das Produkt mindestens 5% „Cellulose-Extrakt.“ Wenn der Schwellenwert für die Gelatinefällung $> 0,02$ g Quebrachoextrakt beträgt, kann man auf mindestens 10% Sulfitcellulose-Zusatz schließen. Durch Zusatz von 20% Ablauge fällt die Essigesterlöslichkeit des Quebrachos von 74 auf ca. 62. Das Gerbstoff-Nichtgerbstoff-Verhältnis fällt durch 20%igen Zusatz fast um $\frac{1}{3}$ seines Wertes. Da die Verhältniszahl 9 bis 10 für reinen Quebracho zutreffend ist, weist eine Verhältniszahl < 7 auf Verfälschung hin. (Collegium 1925. 438—55.) GERNROSS.

Wilhelm Vogel, *Die südamerikanischen Quebrachoextrakte.* Von den nur in Südamerika vorkommenden Quebrachoarten enthält nur der rote Qu. (Qu. colorado) Gerbstoff. Von den beiden Arten desselben, Qu. Chaqueño u. Qu. Santiagueho wird vorwiegend ersterer zur Extraktgewinnung benutzt u. zwar nur das Kernholz mit ca. 20% Gerbstoff. Das als Hirnschnitt geraspelte Holz wird h. ausgelaugt u. der zuletzt im Vakuumapp. eingedickte Extrakt warm auf Säcke gefüllt. Verfälschungen kommen nicht in Betracht. Reiner Qu. gibt rote, stark nachdunkelnde Leder, weshalb fast ausschließlich sulfitierter Extrakt (mit Sulfit oder Bisulfit behandelt) verwandt wird. (Ledertechn. Rdsch. 17. 90—94. 99—102. u. 116—19. 1925.) RIESS.

B. Lauffmann, *Über den Einfluß verschiedener Sulfittierungsverfahren auf die Aussalzbarekeit von Quebrachoauszug und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Aussalzbarekeit von Gerbstoffauszügen.* (Vgl. Ledertechn. Rdsch. 17. 49; C. 1925. II. 505.) Je 100 cem 1%ig. Gerbstofflsg. werden mit 11, 22 u. 32 g Kochsalz 2 Stdn. geschüttelt u. die Filtrate nach LÖWENTHAL titriert. Die Ergebnisse werden in % der Löwenthalzahl der unausgesalzenen Gerbstofflsg. ausgedrückt. — Bei der Sulfittierung von Quebracho mit NaHSO_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird die Aussalzbarekeit des Gerbstoffes annähernd in gleichem Maße vermindert, während $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eine geringere Wrkg. ausübt. (Ledertechn. Rdsch. 17. 89—90. 1925.) RIESS.

C. R. Oberfell, *Analyse und genaue Angaben für verschiedene Materialien. Kommissions-Bericht.* Berücksichtigt sind W., H_2SO_4 , NaOH , NaCl , Na_2S , Kalk, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Kohle, *Petroleum-Lederöl* u. andere Lederöle. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 207—18. 1925.) GERNROSS.

W. Ackermann, *Einiges über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in der Gerberei.* Prakt. Durchführung der $[\text{H}^+]$ -Messungen u. Hervorhebung ihrer Bedeutung in der Gerberei. Bei wenig „puffernden“ Lsgg. wie Weichwässern ergibt die Michaelissche Dauerreihenmethode mit den Nitrophenolindikatoren infolge des sauren Charakters dieser Indikatoren große Fehler. Im Na_2S -haltigen Äscher stellt sich bei elektrometr. Messungen das Potential langsam ein, ist aber doch meßbar. Verschiedene Äscher gaben pH 12,1—12,5. Na_2S verändert die Indikatoren für hohen pH wie Phenolphthalein u. Alizarin gelb R. Für Beizen sind die Indikatorenmethoden gut anwendbar. Verschiedene pflanzliche Gerbbrühen zeigten $\text{pH} = 4,0$. Brühen in Angerbefässern gingen infolge CaO -Abgabe bis auf 5,0—5,6; für Unterleidergerberei sollte man dort pH niedriger halten. Hautpulverquellungsverss. mit Essigsäure, Milchsäure u. HCl ergeben Unabhängigkeit vom Anion u. bloß Abhängigkeit vom End- pH -Wert, der sich nach Erreichung des Quellungsleichgewichtes einstellt. Man kann also mit der billigen HCl dieselbe Schwellung wie in organ. Säuren erreichen (vgl. dagegen OSTWALD, KUHN, BÖHME, Kolloidchem. Beihefte 20. 412; C. 1925. II. 2117). (Collegium 1925. 232—46.) GERNROSS.

S. Smetkin, *Ein Meßapparat zur Bestimmung der Elastizität von Sohlenleder*. Das Ledermuster, 10 mm \times 110 mm, wird zwischen 2 horizontal gelagerten Metallstäben eingespannt, von denen sich der obere in einem Rahmen vertikal gegen den unteren bewegen läßt. (Fig. im Original). Durch einen gemessenen Druck auf eine Spiralfeder, welche an dem oberen Stab eingreift, wird das Ledermuster durchgebogen u. der Weg der zusammengedrückten Spiralfeder durch ein Rollensystem auf eine rotierende Walze mit einem registrierenden Stift übertragen. (Collegium 1925. 378—81. Taganrog, Rußl.) GERNGROSS.

P. Pawlowitsch, *Zur Prüfung des Leders auf Abnutzung*. Beschreibung einiger dafür bestimmter App. (Figg. im Original). Bewährt hat sich besonders der vom Bureau of Standards of the Department of Commerce in Washington, bei welchem ein 30 Umdrehungen in der Minute machendes, um eine horizontale Achse rotierendes Rad von $d = 37,5$ cm die Ledermuster am Radumfang trägt. Diese so befestigten Muster werden an eine horizontal angeordnete, um eine vertikale Achse drehbare Scheibe, welche eine Carborundumoberfläche hat, mit bekanntem Druck angelegt, so daß die Scheibe durch die Reibung von dem rotierenden, senkrecht stehenden Rad mitgenommen wird. Der Grad der Abnutzung wird durch den Gewichtsverlust des Leders nach bestimmter Zeit ermittelt. Bei der Apparatur des Vfs. wird gegen das die Ledermuster ebenfalls am Umfange tragende Holzrad eine Stahlraspel gedrückt, u. die mit einem Tourenzähler gezählte Umdrehungszahl zum Gewichtsverlust in Beziehung gesetzt. Mit diesen App. werden die bekannten Beobachtungen, daß Fetten den Widerstand gegen Abnutzung erhöht, u. daß die Festigkeit des Leders gegen Seite u. Kopf der Tierhaut abnimmt, bestätigt. (Collegium 1925. 455—65. Taganrog.) GERNGROSS.

F. P. Veitch und **T. D. Jarrell**, *Bericht über die Bestimmung von Feuchtigkeit im Leder*. Es werden Vergleichsverss. gemacht mit der Trocknung im elektr. Trockenschrank bei 100° a) mit u. b) ohne Durchleiten trockener Luft, endlich c) nach der Methode von BIDWELL u. STERLING (Ind. and Engin. Chem. 17. 145; C. 1925. I. 2099), bei welcher man das zu untersuchende Gut mit Toluol überschichtet, dest. u. das übergegangene W.-Volumen abliest. Die Toluolmethode u. die Trocknung ohne Luftstrom geben vorzügliche Übereinstimmung; die Trocknung im Luftstrom zeigt bis zu 1% höhere Werte an. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 334—41. 1925. U. S. A. Dep. of Agriculture, Bureau of Chemistry.) GERNG.

T. Blackadder, *Bestimmung von freier Schwefelsäure in vegetabilisch gegerbten Ledern*. 1924—1925 *Kommissionsbericht*. Der früher eingenommene Standpunkt (vgl. letzten Kommissionsber. STACY, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 506; C. 1925. I. 189), daß vegetab. Gerbbrühen beträchtlich höheren p_H als 3 haben u. daß ein p_H von 3 in der Auslaugfl. des Leders bereits schädliche Säure anzeige, ist bedenklich; denn nach modernen Verf. unter Säurezusatz gegerbte Sohlleder können sehr nahe an p_H 3 liegen. Die Kohn-Credemethode (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 189; C. 1923. IV. 269) ist ebenso — als informativ — wertvoll für die Ermittlung der freien Mineralsäuren in Leder anzusehen wie die bisher übliche Procter-Searlsche Methode. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 277—82. 1925.) GERNGROSS.

R. E. Porter, *Unmittelbare Messung der Schwellwirkung von Gerbbrühen*. Die Methoden, durch Gewichtsveränderung von Blößenstücken einerseits u. durch direkte Messung der Dicken der Blößen nach WILSON u. GALLUN (Ind. and Engin. Chem. 15. 376; C. 1923. IV. 513), andererseits das Schwellvermögen verschiedener Lohbrühen u. anderer Fl. zu bestimmen, werden miteinander verglichen. Letztere Methode, die sich als die viel bessere bewährt, besteht darin, die Blößenstücke zuerst nach Aufbewahrung unter dest. W. bei 7° u. dann nach 24 Stdn. Verweilen in den zu untersuchenden Lsgg. mittels eines Randal-Stickney-Dicken-

messers unter konstantem Druck zu messen, u. das Verhältnis der Enddicke zur Anfangdicke festzustellen. Der Dickenmesser hat eine flache Metallplatte, auf die das Quadrat Hautstück von 2 cm Seitenlänge gelegt wird u. einen kreisförmigen Stempel von 1 qcm Flächeninhalt, der auf dem Hautstück lastet. Die Dickenablesung erfolgt genau 2 Min. nach Auflegung des Stempels. Die Methode ist jedoch nur brauchbar, wenn Hautstücke ganz gleicher anfänglicher Dicke verwendet werden. Vergleichsverss. unter Variation der [H]- u. Salzkonz. zeigen, daß die Dickenmeßmethode viel feiner auf diese Veränderungen reagiert als die Gewichtsmethode. Es ergibt sich ferner, daß die bekannte Quellwrkg. der Hofmeisterschen Ionenreihe genau mit der Wilson-Gallunschen Methode verfolgt werden kann, während nach der Gewichtsmethode die Reihenfolge sowohl der Kationen wie der Anionen fehlerhaft verändert erscheint. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 282—93. 1925.)

GERNGROSS.

R. Lauffmann, *Ein Verfahren zur Bestimmung der Acetylaufnahme der Gerbstoffauszüge und anderer Stoffe und die Verwendbarkeit der acetylierten Gerbstoffauszüge zu ihrer Unterscheidung und Prüfung.* (Vgl. Ledertechn. Rdsch. 17. 49; C. 1925. II. 505.) 1,5 g fl., eingetrockneter oder 0,8 g trockener Substanz wird mit 10 ccm Essiganhydrid 20 Minuten unter Rückfluß gekocht, dann die Fl. in einer offenen Schale verdampft, der Eindampfrückstand getrocknet. Die Gewichtszunahme entspricht der Acetylaufnahme des zu prüfenden Stoffes. Der Acetylgehalt der Trockensubstanz vegetabil. Gerbstoffauszüge beträgt 32—41%, während bei Sulfitcelluloseablage (23,4), bei Neradol D (12,6), Neradol ND (6,0) u. Ordoval (8,0) viel weniger gefunden wird. Dies soll neben anderen Rkk. auf künstliche Gerbstoffe zu ihrer Feststellung in natürlichen Gerbextrakten verwendet werden. Die Eigenschaft der Acetylierungsprodd. natürlicher Gerbstoffe, im Gegensatz zu den Acetylierungsprodd. von Sulfitcelluloseablagen u. künstlichen Gerbstoffen in W. wl. oder unl. zu sein, kann zur Trennung dieser Verb. benutzt werden. (Collegium 1925. 370—74. Freiberg i. S., Vers.-Anst. f. Lederind.)

GERNGROSS.

H. T. Beans und **Ernest Little**, *Gebrauch eines Cadmium-Halbelementes für die Bestimmung der Acidität einer Gerbflüssigkeit.* Um den Endpunkt der Titration der stark gefärbten Brühen genau u. außerordentlich einfach zu bestimmen, wird ein Cd-Halbelement aus 12%ig. Cd-Amalgam u. einer Lsg. von CdSO₄ u. KJ nach SHARP u. MAC DOUGALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1193; C. 1922. IV. 608) hergestellt, das gegen eine H-Elektrode in einer Lsg. von genau p_H = 7 keine Potentialdifferenz zeigt. Die zu titrierende Gerbfl., in welche eine H-Elektrode taucht, wird durch eine Brücke mit gesättigter KCl-Lsg. mit dieser geeichten Halbelektrode verbunden (Zeichnung im Original) u. so lange z. B. 0,05-n. Alkali zu der Gerbfl. gegeben, bis Stromlosigkeit in dem in den Stromkreis eingeschalteten empfindlichen Galvanometer den Endpunkt der Titration (p_H = 7) markiert. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 218—23. 1925. New York, Columbia Univ.) GERNG.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Merkel**, Offenbach a. M.), *Verfahren zum Schnellgerben* nach D. R. P. 414867, dad. gek., daß man die dort verwendeten Chromisalze ganz oder teilweise durch II. anorgan. Al-Salze, vornehmlich AlCl₃, ersetzt. — Die schädlich wirkende hydrolyt. Spaltung der Al-Salze kann ebenfalls durch Red. auf äußerste Flottenkürze herabgedrückt werden. Man kann sowohl n. als auch bas. z. B. halbbas. AlCl₃ zur Gerbung verwenden. Die Konz. der Gerbflotte ist etwa so hoch zu bemessen, daß deren Al₂O₃-Gehalt den des festen kristallisierten Alauns erreicht, kann aber auch soweit gesteigert werden, daß in der Flotte der Al₂O₃-Gehalt des kristallisierten Alauns beträchtlich übertroffen wird. Man erreicht hierdurch eine bedeutend schnellere Durchgerbung u. eine Herabminderung der bei Anwendung verdünnterer

Lsgg. eintretenden, die Reißfestigkeit des Leders sehr beeinträchtigenden Hydrolyse u. Proteolyse u. vermeidet ferner das Auskrystallisieren von Al-Salz auf dem Pelzleder, wie dies bei Anwendung von Alaun häufig der Fall ist. Auf diese Weise können die II. Al-Salze für die Gerbung schwerer u. mittlerer Leder sowie zur Glacé- u. Pelzgerbung verwendet werden, wobei die Kombination mit anderen Gerbmitteln, wie Chromsalzen, oft zweckmäßig erscheint. Beispiele für die Gerbung von Rindsblößen mit $AlCl_3$ -Lsg. u. Zellpechlg., sowie von Kaninchenfellen (von der Fleischseite aus) mit halbbas. $AlCl_3$ - u. halbbas. Chromchloridlsg. sind angegeben. (D. R. P. 417865 Kl. 28 a vom 13/1. 1922, ausg. 19/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 414867; C. 1925. II. 792.)

SCHOTTLÄNDER.

Hugh Young, Christine, Texas, V. St. A., *Gerbverfahren*. In üblicher Weise zubereitete, sorgfältig entkalkte Hautblößen werden mit einem Gemisch von gepulvertem $Al_2(SO_4)_3$, Catechu u. W. gegerbt. — Die in Salzwasser geweichten Blößen werden auf der Haarseite mit dem gepulverten $Al_2(SO_4)_3$ bestreut, hierauf 2 Tage gelagert u. schließlich 2—10 Tage mit einer wss. Catechulsg. nachbehandelt. Die gegerbten Häute können im Bedarfsfall gefärbt werden u. werden dann mit einem Gemisch von W., Sulfoölsäure, Talg, Paraffin u. Klauenöl nachbehandelt. Behandelt man z. B. die gegerbten Häute mit dem durch Erhitzen von Lohbrühe mit Lampenruß u. $FeSO_4$ in einem rostigen Eisengeschirr erhältlichen Prod., so wird ein fleischfarbendes Leder gewonnen. (A. P. 1551000 vom 6/11. 1923, ausg. 25/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Alfred Ehrenreich, Paris, und **Kristian Bendixen**, Kopenhagen, *Leder aus Haifischhaut u. dgl.* (D. R. P. 417899 Kl. 28 a vom 18/12. 1923, ausg. 20/8. 1925. — C. 1925. I. 1260.)

SCHOTTLÄNDER.

Hyran-Singh, Seine, Frankreich, *Erhöhung der Widerstandsfähigkeit und Weichheit von Leder*. Man löst nicht vulkanisierten Kautschuk, Guttapercha oder Balata in CS_2 oder CCl_4 u. versetzt mit Terpentinöl; dann vermischt man Kolophonium mit Pech u. löst unter Erwärmen in Leinöl oder Tran, vermischt mit Vaselineöl, Kopalfirnis, Siccativen u. Kaliumbichromat u. vermischt die so erhaltene M. mit der Kautschuklg. Die M. eignet sich besonders zum Überziehen von Schuhsohlen, Treibriemen usw. (F. P. 585565 vom 7/11. 1923, ausg. 3/3. 1925.) FRANZ.

Gabriel Félix Bertout und **Paul Duclos**, Seine-et-Marne, Frankreich, *Mittel zum Wasserundurchlässigmachen von Leder, Papier, Holz u. dgl.* Man löst Steinkohlenteer in Petroleum oder Spiritus unter Rühren in der Wärme, nach dem Abkühlen wird vom Ungelösten abgossen u. mit einer Lsg. von Kautschuk, Paraffin u. Wachs vermischt bis eine homogene M. entstanden ist. (F. P. 589372 vom 1/2. 1924, ausg. 28/5. 1925.)

FRANZ.

Guy C. Howard, Seattle, Washington, V. St. A., *Gewinnung von pflanzlichen Gerbstoffen aus gerbstoffhaltigen Rinden*. Die lufttrockenen Rinden werden fein zerkleinert u. hierauf scharf getrocknet. Dabei sammeln sich die Gerbstoffe staubförmig auf der Oberfläche der Rindenteilchen an u. werden durch Schütteln u. Abschaben in Ggw. eines trockenen Luftstromes entfernt. (A. P. 1551881 vom 29/12. 1921, ausg. 1/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *In kongoneutraler Lösung anwendbare Metallsalze synthetischer Gerbstoffe.* (Oe. P. 99903 vom 18/4. 1918, ausg. 11/5. 1925. D. Priorr. 1/9., 20/9., 25/10. 1916 u. 1/2. 1917. — C. 1921. II. 832. 833. IV. 162. 1922. IV. 812 [F. P. 527928].)

SCHOTTLÄNDER.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Oskar Spengler** und **Alfred Thurm**, Dessau in Anb., *Gerbstoffe*. (A. P. 1550589 vom 3/7. 1924, ausg. 18/8. 1925. — C. 1925. II. 1119.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung gerbender Stoffe*, dad. gek., daß man 2 Moll. Acetaldehyd auf 1 Mol. eines Phenols in Ggw.

neutraler Sulfite oder auf 1 Mol. eines Alkaliphenolats in Ggw. der entsprechenden Mengen Disulfite einwirken läßt u. die so erhaltenen Prodd. ansäuert oder mit Metallsalzen bis zur kongoneutralen Rk. umsetzt, wobei man die vor oder nach dem Ansäuern erhaltenen Prodd. mit *natürlichen Gerbstoffen* oder *Glucose* weiter verketteten kann. — Z. B. werden *techn. Xylenole* mit wss. Na_2SO_3 -Lsg. u. 2 Moll. CH_3CHO mehrere Stdn. unter Druck erhitzt. Das Reaktionsprod. wird angesäuert, die H_2SO_4 verkocht, mit Alkali neutralisiert u. mit $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ umgesetzt. Das trockne Prod. ist in W. nur teilweise unter Abscheidung bas. Salze l., das Filtrat gibt auf Lackmus saure, auf Kongo neutrale Rk., fällt Leim stark mit bräunlicher Farbe u. verkohlt beim Erhitzen ohne F. — Prodd. von analogen Eigenschaften erhält man durch Kondensation von: *Phenol* mit CH_3CHO , Na_2SO_3 u. Umsetzung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, — *Kresolen* mit *Acetaldehyd*, Na_2SO_3 u. Umsetzung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, — wss. *Rohxylenol-Na-Lsg.* mit NaHSO_3 -Lauge 40°Bé , CH_3CHO u. Umsetzung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, — *techn. Xylenol*, Na_2SO_3 , *Eichenholzextrakt* u. CH_3CHO , — *Resorcin* mit Na_2SO_3 u. *Acetaldehyd*, — sowie von *techn. Kresolgemisch* mit Na_2SO_3 , *Glykose* u. *Acetaldehyd*. Die in W. ll. Na-Salze der *Kondensationsprodd.* sind in Bzl., Chlf., Ä., absol. A. völlig unl. u. kuppeln mit aromat. Diazoverbb., so daß die mit ihnen behandelten *Haute* nachträglich gefärbt werden können. (D. R. P. 417972 Kl. 12q vom 11/7. 1920, ausg. 20/8. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Ernst Treiber, *Tinten*. Beschreibung der Fabrikation der Eisengallus- u. Blauholztinten u. ihrer Prüfung. (Umschau. 29. 672—75. 1925.)

JUNG.

Elektrochemie G. m. b. H., Ludwigsburg, *Herstellung einer leicht löslichen Tintenpaste* aus einem Farbstoff u. Gummi- oder Dextrinschleim, dad. gek., daß konz. Farbstofflsg. in Mischung mit dem Gummi- oder Dextrinschleim schwach eingedampft wird. (D. R. P. 416464 Kl. 22g vom 20/8. 1921, ausg. 16/7. 1925.)

KA.

C. H. Emery, Leigh-on-Sea, Essex, *Reinigungsmittel*. Für Metalle, Fußböden, Anstriche. Man vermischt KOH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als Pulver mit kaltem Palmöl. (E. P. 233280 vom 28/1. 1925, ausg. 28/5. 1926.)

FRANZ.

Urbain Pierre Marius Chandeysson, Frankreich, *Bohnermittel*. Wachs u. Leim werden in h. W. zum Quellen gebracht u. dann mit NH_3 l. gemacht. (F. P. 592991 vom 3/5. 1924, ausg. 13/8. 1925.)

KAUSCH.

Fabrique de Produits Chimiques S. A., Yverdon, Schweiz, *Unentzündbares Bohnerwachs*, bestehend aus der Lsg. eines Wachses u. von Kolophonium in einem unentzündbaren Lösungsm. (Schwz. P. 109311 vom 9/5. 1924, ausg. 1/6. 1925.)

KAUSCH.

George W. Darlington, San Pedro, California, V. St. A., *Poliermittel*. Es besteht aus einer wss. Emulsion von 24 Teilen Eucalyptusöl, 24 Teilen Leinöl, 12 Teilen chinesisches Holzöl, 3 Teilen Bienenwachs, 1 Teil Carnaubawachs in 160 Teilen W. (A. P. 1544224 vom 19/6. 1924, ausg. 30/6. 1925.)

FRANZ.

Mina W. Gleeson, Chicago, *Metallreinigungsmittel*, bestehend aus CCl_4 , Paraffinöl, Tripel u. venetian. Rot. Das Mittel ist besonders zum Reinigen von Gegenständen geeignet. (A. P. 1544735 vom 24/6. 1924, ausg. 7/7. 1925.)

KÜHLING.

Médéric Vigeant, Brookline, V. St. A., *Metallputzmittel*, bestehend aus in W. gel. Mischungen von NaCN u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, vorzugsweise eine Lsg. von 14 Teilen NaCN u. 2 Teilen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in 128 Teilen W. Das Mittel ist besonders zum Putzen von Silberwaren geeignet. (A. P. 1545219 vom 25/2. 1924, ausg. 7/7. 1925.)

KÜHLING.

Hilda Koskela, Le Roy, Ohio, *Reinigungsmittel* bestehend aus 1 Quart saure

Milch, 7 Unzen NaCl, 1 Pint Essig, 1 Pint Zitronensaft u. 1 Pint A. (A. P. 1549558 vom 18/11. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KAUSCH.

J. P. Willis, Manchester, *Poliermittel für Messing, Silber usw.* bestehend aus einem Gemisch von 1¼ Unze Kreide, 1 Unze gepulvertem Bathziegel (Putzstein), ¼ Unze venetian. Rot u. 3½ Unzen Paraffinöl. (E. P. 235986 vom 8/4. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KAUSCH.

Thomas William Cappon und Harold Steele Mc Kaye, Brooklyn, N.-Y., *Tintebeseitiger.* (Can. P. 242305 vom 7/11. 1923, ausg. 19/8. 1924. — C. 1924. I. 608.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Das Silber in der Photographie.* Die verschiedenen Färbungen des kolloidalen Ag sind von CAREY LEA den verschiedenen Verteilungsgraden zugeschrieben worden, eine Ansicht, die bereits POGGENDORF (Ann. der Physik 75. 337 [1848]) ausgesprochen hatte. Schwarzes Ag ist sehr fein verteilt, es kann durch Red. von AgNO₃ mit Pyrogallol u. Na₂CO₃ erhalten werden; ohne Na₂CO₃ bildet sich ein gröberer, weißer Nd. Von großem Einfluß auf den bei der Emulgierung entstehenden Dispersionsgrad sind Reagenzien, die AgBr lösen, z. B. Sulfit. Es wird ein Rezept angegeben zur Darst. verschiedenfarbiger Ag-Sole; das gelbe Sol hat die kleinsten, das blaue die größten Teilchen. In der photograph. Platte macht sich die Entstehung von solchem kolloidalem Ag durch die B. von farbigen Schleiern bemerkbar. Mit steigender Ausbildung ergibt sich derselbe Farbenübergang von gelb bis blau. In photograph. Beziehung wichtig ist das Adsorptionsvermögen des Ag, vor allem gegenüber dem Na₂S₂O₃ der Fixierbäder; diese Adsorption ist ausschlaggebend für den Abschwächungsvorgang mit K₂S₂O₈. Das Ag ist in den schwächer belichteten Stellen feiner verteilt als in den Lichtern; infolge der ungleichen Adsorption werden die vom Na₂S₂O₃ weniger geschützten Lichter von K₂S₂O₈ schneller angegriffen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 294—302. 1925.) KELLERMANN.

Lüppo-Cramer, *Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.* V. Mitt. (IV. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 227; C. 1925. II. 875.) Der große Einfluß der Mischungsart bei der Bereitung der Halogen-Ag-Emulsionen deutet auf intragranuläre Reifungserscheinungen. Ein Bromidüberschuß wirkt einer Schleierbildung entgegen, andererseits kann man dadurch die Empfindlichkeit vermehren; denn das überschüssige Bromid fördert die Kornvergrößerung. Verss. des Vfs. zeigen, daß eine aus NH₄Br u. ammoniakal. Ag-Lsg. hergestellte Emulsion bei Bromidüberschuß schneller reift. Derartige Platten neigen ungewöhnlich stark zur Solarisation. Mikrophotograph. Vergleichsaufnahmen ergeben, daß bei Bromidüberschuß die Körner stärker vergrößert u. gleichmäßiger ausgebildet sind. Wird der Bromidüberschuß erst nach Fertigstellung der Emulsion zugegeben, so tritt starke Verzögerung der Reifung ein. Bei NH₃-freien Emulsionen wirkt Bromidüberschuß immer verzögernd. KBr hat geringere Wrkg. als NH₄Br. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 286—94. 1925.) KELLERMANN.

W. Meidinger, *Silberbestimmung in photographischen Präparaten.* Vgl. vergleicht die von EGGERT (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 209; C. 1924. I. 2664) u. die von MARASCO (Ind. and Engin. Chem. 16. 951; C. 1924. II. 2603) ausgearbeiteten Methoden zur Best. von Ag in photograph. Präparaten. Er findet, daß die Eggertsche Methode an Schnelligkeit u. Genauigkeit überlegen ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 282 bis 285. 1925.) KELLERMANN.