

# Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I.

Nr. 2.

13. Januar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**C. Matignon**, *Die Entdeckung des Aluminiums*. (Vgl. MATIGNON u. FAURHOLT, Chem. Ind. 13. 9; C. 1925. I. 2053.) OERSTEDT hat wahrscheinlich bei seinen Verss. metall. Al erhalten, konnte aber die Bedingungen nicht reproduzieren, stellte nur Farbe u. Glanz, sonst keine Eigenschaften fest u. veranlaßte WÖHLER die Arbeiten fortzusetzen. Auch WÖHLER gelang es nicht, nach dem Verf OERSTEDTS Al zu erhalten. WÖHLER hat das Verdienst, das Verf. gefunden zu haben, nach dem man lange Zeit Al herstellte. Die Darst. gegossener Stücke durch SAINTE-CLAIRE DEVILLE ermöglichte erst die Feststellung der Eigenschaften des Metalls. (Chimie et Industrie 14. 368—70. 1925.) JUNG.

**Ernst Cohen**, *Zur Geschichte der Chemie im Raume*. Entgegnung auf die Veröffentlichung von RASSOW (Naturwissenschaften 13. 606; C. 1925. II. 877). (Naturwissenschaften 13. 700. 1925. Utrecht, VAN'T HOFF-Labor.) JOSEPHY.

**B. Rassow**, *Zur Geschichte der Chemie im Raume*. (Vgl. Naturwissenschaften 13. 606; C. 1925. II. 877.) Nochmals ein Hinweis auf die Verdienste von WISLICENUS um die Stereochemie. Entgegnung auf die Veröffentlichung von COHEN (vorst. Ref.). (Naturwissenschaften 13. 819. 1925.) JOSEPHY.

**R. Jokisch, K. Wahl, Kühne, K. Bunte und K. Lempelius**, *Hans Bunte* †. (Gas- u. Wasserfach 68. 603—6. 1925.) NEUSS.

**Theodor Steche**, *Über das Y in der chemischen Nomenklatur*. Bemerkungen zu den Aufsätzen von DAMMANN (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 232; C. 1925. I. 1971) u. BRUHNS (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 351; C. 1925. I. 1485). DUMAS hat bei der Schreibweise „glucose“ nur das griech. y phonetisch wiedergegeben. Von den 3 Möglichkeiten: 1. Kompromißlösung: Glükose, 2. Beibehaltung von Glucose als künstlichem Wort, 3. unter Annahme, daß FISCHERS Anschauungen falsch waren, Abschaffung der Form Glucose, ist die zweite am meisten zu empfehlen. Sie hat nur den Nachteil sprachgeschichtlicher Unrichtigkeit; das Wort *Glucose* ist als künstlicher Trivialnamen ohne Zusammenhang mit γλυκός aufzufassen. — Es würde das Richtigste sein, die Wörter Dextrose u. Lävulose aufzugeben u. in der Wissenschaft nur Glucose u. *Fruktose*, in der Technik die Ausdrücke *Trauben-* u. *Fruktzucker* zu gebrauchen. — Auch in *Baryt* müßte y durch i ersetzt werden. — Die Schreibweise *Oxyd* ist durchaus unglücklich; man sollte Oxid schreiben, entsprechend den Sulfid, Chloriden, Nitrid usw. (Z. f. angew. Chem. 38. 911—13. 1925. Göttingen, Univ.) JUNG.

**M. Courtines**, *Ein Modell für die Anordnung der Elemente nach dem natürlichen System*. Das Modell wird aus Karton hergestellt, auf dem durch parallele Gerade Streifen abgegrenzt sind, die wiederum in quadrat. Felder geteilt wurden. Jedes von diesen trägt in der Reihenfolge der Ordnungszahlen das Symbol eines Elementes. Von den Streifen sind 2 für die kleinen u. 3 für die großen Perioden bestimmt, ein 6. enthält die Symbole Ra bis U; für H u. He sind besondere Quadrate vorgesehen. Durch Kniffen des Kartons längs der Seiten der Felder u. Zusammenkleben der freibleibenden Ränder erhält man das Modell, welches einem oben offenen Gebäude mit horizontal gestrecktem, aus 4 Stockwerken bestehenden Unterbau u. einem ihn mit 2 Stockwerken überragenden achteckigen Turm (den Feldern

der kleinen Perioden) ähnelt. Die Felder mit den Symbolen der Metalle der seltenen Erden werden harmonikähnlich zusammengefaltet u. in einem durch Entfernung von 2 Quadraten hergestellten Ausschnitt eingeklebt. Jedes Feld trägt außerdem in verschiedener farbiger Schrift die Ordnungszahl, das At.-Gew., die At.-Geww. der Isotopen u. die Anzahl der Elektronen in den einzelnen Schalen. (Journ. Chem. Education 2. 107—09. 1925. Paris, Collège de France.) BÖTTGER.

G. G. Longinescu und C. N. Theodosiu, *Vorlesungsversuche, die die Absorption von Gasen und Dämpfen durch Tierkohle zeigen*. Es wird ein App. angegeben, bestehend aus einem Gummigebläse, durch welches durch eine Flasche, in der sich die zu untersuchenden Gase oder Dämpfe entwickeln, Luft geblasen wird, um die entwickelten Dämpfe mitzuräumen. Auf der Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, ist ein T-Stück mit zwei Röhren, von denen die eine mit Tierkohle gefüllt, die andere leer ist, angebracht. Durch Kombination zweier solcher Systeme läßt sich die B. der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Nebel aus  $\text{NH}_3$  u.  $\text{HCl}$  ohne Tierkohle u. ihre Verhinderung durch Tierkohle zu gleicher Zeit zeigen. — Vf. kommen bei der Absorption zum Schluß, daß es sich um eine Lsg. der Gase handelt. Bei der Temp. der fl. Luft lassen sich nicht absorbieren: He,  $\text{H}_2$  u. Ne. Bei der Temp. des fl.  $\text{H}_2$  ist He das einzige Gas, das nicht absorbiert wird. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 27. 3—8. 1924. Bukarest, Univ.) ENSZLIN.

T. Batuecas, *Revision des Normallitergewichtes und der Abweichung des Methylchlorids von der Avogadrochen Regel*. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 343—57. 1925. — C. 1925. II. 1123.) HANTKE.

J. D. Main Smith, *Gruppen mit drei Haftstellen in Komplexen von tetraedrischer und oktaedrischer Symmetrie*. Vf. entwickelt die Isomeriemöglichkeiten in Nebenvalenzverbb., die ein metall. Zentralatom mit der Koordinationszahl 6 u. 2 Gruppen mit 3 Haftstellen oder eine solche Gruppe u. außerdem Gruppen mit 1 u. 2 Haftstellen enthalten. Danach sind z. B. bei den von POPE u. MANN (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2085. 1924; C. 1924. II. 613) beschriebenen Komplexen von Co u. Rh mit  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triaminopropan 4 isomere u. zwar 2 opt. akt., enantiomorphe Cisformen, eine inakt. Cisform u. eine inakt. Transform möglich. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1682—87. 1925. Birmingham, Univ.) KRRÜGER.

H. G. Grimm, *Über Bau und Größe der Nichtmetallhydride*. 8. Mitt. über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen. (7. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 30. 467; C. 1925. I. 463.) Vf. faßt das Tatsachenmaterial über die physikal. Eigenschaften der Nichtmetallhydride, oder besser „flüchtige Hydride“ durch eine Art Verschiebungsgesetz zusammen. Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von  $a = 1, 2, 3, 4$  Wasserstoffatomen derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im period. System um  $a$  Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind. Die Ähnlichkeit der Pseudoatome mit den Elementen bezieht sich nicht nur auf die der „Feldwirkung“ sondern bei gleicher Elektronenzahl auch auf die Ähnlichkeit der absol. Größe. Vf. sucht aus Stoßionisationsmessungen die Dissoziationsarbeiten von  $\text{O}_2$  (216 k cal/Mol.) u.  $\text{N}_2$  (366) zu berechnen u. schließt weiter auf unbekanntes Dissoziationsarbeiten nichtpolarer Moll. Es lassen sich die wahren Durchmesser einfacher Nichtmetallhydride berechnen. Diese Werte im Zusammenhang mit den vorhandenen Daten über Kernabstände u. den Gang der Dissoziationsarbeiten gestatten es, Molekülbilder einfacher organ. Verbb. zu entwerfen, die ein wenig über die Tetraedermodelle hinausgehen u. die den wahren Größenverhältnissen u. den physikal. Eigenschaften Rechnung zu tragen versuchen. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 474—80. 1925. Würzburg, Univ.) ULMANN.

**G. Antonow**, *Die Theorie der molekularen Wechselwirkung im flüssigen Zustand*. Die Auffassung, daß sich die Fl. in ihrem molekularen Aufbau grundsätzlich vom Gaszustand unterscheiden, d. h. gegenüber ihrem „Dämpfen“ sämtlich assoziiert sind, hat allmählich an Boden gewonnen u. wird mehr oder weniger ausdrücklich u. a. von JEANS u. W. H. BRAGG vertreten. Wenn letzterer als letzte Einheit des Krystalls einen Komplex von mehreren Moll. annimmt, im Gaszustand aber die Stoffe monomolekular gefunden werden, so muß im Temp.-Gebiete zwischen krit. Temp. u. F. irgendwo Assoziation auftreten u. dies sollte in irgendwelchen, wenn nicht allen Eigenschaften zum Ausdruck kommen. Vf. hat 4 Eigenschaften bei *Hexamethylen*, *Äthylacetat* u. *n-Propylalkohol* untersucht unter Benutzung vorhandener Daten. Es sind: die Differenz der D.D. von fl. u. gasförmigem Stoff, latente Verdampfungswärme, Oberflächenspannung u. Viscosität. Die Temp.-Abhängigkeitskurven dieser Eigenschaften, vom krit. Punkt abwärts betrachtet, zeigen Unregelmäßigkeiten, die sich als Schnittpunkte einzelner Kurvenäste deuten lassen. Dies tritt besonders deutlich hervor bei der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temp. Die Schnittpunkte für die verschiedenen Eigenschaften liegen zwanglos sehr nahe bei denselben Temp., was auch ein Argument dafür bietet, daß es sich nicht um Zufälligkeiten handelt. Die einzelnen Kurvenäste werden durch Exponentialformeln dargestellt, die sich nur durch die Konstanten unterscheiden. Vf. schließt aus diesen Befunden, daß die Assoziation stufenweise vom krit. Punkt abwärts erfolgt. Die Konstanten der einzelnen Kurven weisen gewisse Regelmäßigkeiten — Ab- oder Zunahme — mit Entfernung vom krit. Punkt auf bei den im bisherigen Sinne als „normal“ zu bezeichnenden Fl. cyclo-Hexan u. Äthylacetat. Beim „assozierten“ Propylalkohol ist ihr Verh. unregelmäßig, indem selbst Vorzeichenwechsel auftreten. (Philos. Magazine [6] 50. 265—89. 1925.) KY.

**Eugene C. Bingham**, *Bildsamkeit*. Vf. diskutiert den Begriff der *Bildsamkeit*. Für die experimentelle Erfassung dieser Größe käme die Best. zweier Eigenschaften der Materie, die *Beweglichkeit* u. der Wert der *Nachgiebigkeit*, in Betracht. Ferner wird versucht die für die Technik wichtigen Begriffe, wie *Härte*, *Zugfestigkeit*, *Duktilität*, *Elastizität* u. *Konsistenz* besser zu definieren u. dadurch ihre Best. zu erleichtern. (Journ. Physical Chem. 29. 1201—04. 1925. Lafayette Coll.) HAASE.

**Edwin H. Hall**, *Die vier Umwandlungseffekte und ihre Beziehungen in gewissen Metallen*. Vf. behandelt die Beziehungen der HALL-, ETTINGSHAUSEN-, NERNST- u. LEDUC-Effekte zueinander in den Metallen *Cu*, *Au*, *Ag*, *Al*, *Bi*, *Ni*, *Pd*, *Fe*, *Zn*, *Co*. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 416—22. 1925. Washington.) LÜDER.

**H. Sirk**, *Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern*. Vf. berechnet die relative Druckänderung der atomaren Schwingungsfrequenz  $\nu$  längs der Schmelzkurve zunächst nach der von GRÜNEISEN (Ann. der Physik [4] 39. 258; C. 1912. II. 1600) gegebenen Theorie des festen Zustandes. Zweitens wird dieselbe Größe auf Grund der von LINDEMANN entwickelten Vorstellung über den Schmelzvorgang abgeleitet. Die allgemeinen Formeln werden am Beispiel des Bleis durchgerechnet. Trotzdem die Ableitungen mit einer Reihe von Näherungsannahmen operieren, zeigt sich, daß die nach den zwei ganz verschiedenen Methoden berechnete Druckabhängigkeit der Frequenz von derselben Größenordnung ist, doch ist der nach LINDEMANN berechnete Wert mehr als 2,5-mal größer als der nach GRÜNEISEN. (Ztschr. f. Physik 33. 894—900. 1925.) STEINER.

**Theodore William Richards** und **Harris Marshall Chadwell**, *Die Dichten und Kompressibilitäten einiger organischer Flüssigkeiten und Lösungen und die Polymerisation von Wasser*. Vf. bestimmen die D.D. u. Kompressibilitäten von den Substanzen *Urethan*, *A.*, *A.* u. *Methylacetat* im gleichen Lösungsm. *W.* u. andererseits von *Urethan* in den Lösungsm. *W.*, *A.*, *A.* u. *Bzl.* von der Konz. Null bis

zur gesätt. Lsg. Die D.D. wurden mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmt, die Wägungen wurden gegen ein Standardgegengewicht (vgl. RICHARDS, Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 144 [1900]) ausgeführt, wobei die Vakuumkorrektur ein für allemal auf das leere Pyknometer angebracht ist. Aus den D.D. wurde die Kontraktion der Lsg. berechnet. Beim Auflösen von Urethan in W., deren Kompressibilitäten annähernd gleich sind, sollte keine Vol.-Änderung eintreten. Die beobachtete Kontraktion wird auf die Depolarisation des W. zurückgeführt, was eine Vol.-Verminderung bewirkt, da das komplexere W.-Molekül ein größeres Vol. einnimmt als das einfache. Die Lagen der Kontraktion-Konz.-Kurven zueinander läßt sich nicht aus den verschiedenen Affinitäten, die sich aus den Löslichkeiten ergeben, erklären. A. wird im allgemeinen als stark assoziiert angenommen, aber wahrscheinlich hat das Polymere im Gegensatz zu W. ein kleineres Vol. als das nicht assoziierte Mol. A. besitzt ungefähr dieselbe Kompressibilität wie Methylacetat, aber die Kontraktion der Lsg. in W. ist kleiner als die der ebenso konz. Methylacetatlsg. Aus der Differenz der Kurven kann auf die Stärke der Assoziation des A. geschlossen werden. Beim Lösen von Urethan in Bzl. tritt eher eine geringe Vol.-Vergrößerung als Verminderung ein. Die Vol.-Änderung beim Lösen von Urethan in W. ist mehr als 2-mal so groß wie in A., obgleich zwischen den Kompressibilitäten die entgegengesetzte Beziehung besteht. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Kontraktion, welche beim Lösen zweier Fl. ineinander auftritt, u. damit auch die resultierende D. der Lsg. abhängig ist von den gegenseitigen kohäsiven Affinitäten, den Änderungen im Molekularzustand u. den Kompressibilitäten der betreffenden Substanzen. Die Kompressibilitäten der Lsgg. hängen ebenfalls vom Molekularzustand u. der Affinität zwischen Lösungsm. u. gel. Körper ab. Trotz der großen Kompressibilität von Ä. wie von Methylacetat vermindert die Lsg. kleiner Mengen dieser Substanzen in W. die Kompressibilität der Fl., was durch die Depolarisation des W. u. die Affinität erklärt wird. Die Kompressibilität von 0,5-mol. Lsgg. von Ä., Methylacetat u. Urethan in W. ist ungefähr 3% kleiner als die des reinen W. Diese Größe wird durch die spezif. Kompressibilitäten u. inneren Drucke der gel. Stoffe beeinflusst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2283—302. 1925. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) JOSEPHY.

P. W. Bridgman, *Die Kompressibilität einiger künstlicher und natürlicher Gläser*. Die Kompressibilität künstlicher Gläser wächst mit steigendem Druck u. zwar hängt die Zunahme mit dem Gehalt an SiO<sub>2</sub> insofern zusammen, als quarzreiches Glas diese Abnormalität am stärksten zeigt. In der Formel  $\Delta V/V_0 = ap + bp^2$  erhält  $b$  ein positives Vorzeichen. Quarzfreie Gläser zeigen diese Abnormalität nicht. Natürliche Gläser, wie Obsidian, Pechstein usw. geben wegen ihres Gehalts an W. u. Krystallen kein einwandfreies Bild. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 10. 359—67. 1925. Cambridge, Mass. Univ.) ENSZLIN.

Germaine Cauquil, *Untersuchung über die Viscosität und Oberflächenspannung während der Veresterung*. Vf. untersucht die Änderung der Viscosität u. Oberflächenspannung bei der Veresterung sehr visköser Alkohole mit Eg. Die Rk. verlief bei 95°, die Messungen wurden bei 20° vorgenommen. Verwendet wurden

Eg. und	$\eta$	$\gamma$
cyclo-Hexanol . . . . .	—0,000 405	+0,0305
o-Methylcyclohexanol . . . . .	—0,000 395	+0,0146
o-Athylcyclohexanol . . . . .	—0,000 130	+0,0095
m-Methylcyclohexanol . . . . .	—0,000 401	+0,0185
p-Methylcyclohexanol . . . . .	—0,000 312	+0,140
3,4-Dimethylcyclohexanol . . . . .	—0,000 251	+0,0145

äquimolekulare Gemische von Alkohol u. Eg. Die Viscosität u. Oberflächenspannung zur Zeit  $t$  der Rk. läßt sich nach demselben Schema berechnen:  $\eta_t = \eta_0 + Bx$ , bzw.  $\gamma_t = \gamma_0 + Bx$ , worin  $x$  die %/o veresterter Säure u.  $B$  eine für jeden Alkohol ermittelte Konstante bedeutet. Aus den Viscositätsmessungen ergibt sich  $B$  stets negativ, aus den Bestst. der Oberflächenspannung positiv. Es wurden die in der Tabelle angegebenen Werte gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 114—16. 1925.) OHLE.

**Friedrich Rinne**, *Zur Sammelkrystallisation natürlicher Salze*. Vor kurzem wurde vom Vf. über Sammelkrystallisation berichtet (Ztschr. f. Krystallogr. 61. 389; C. 1925. II. 1005) u. vermutet, daß pulverisiertes Steinsalz u. Sylvin auch bei niedrigeren Temp. als 350° rekrystallisieren. Es gelang nun, diesen Effekt beim Steinsalz bei 100° in 45 Stdn., bei 50° in 200 Stdn. u. beim Sylvin bei Zimmertemp. nach 250 Stdn. zu beobachten. (Ztschr. f. Krystallogr. 62. 150—51. 1925. Leipzig, Univ.) ENSZLIN.

**P. P. von Weimarn**, *Zur Erkenntnis der Struktur der wahren Lösungen und der Natur der sich in diesen Lösungen vollziehenden Umwandlungen*. Kurze Mitteilung. Nach Vf. ist die Farbänderung in wahren Lsgg. bedingt durch die Änderung der Werte des Intensitätsfaktors der Vol.-Energie des Mol., welche durch verschiedene Energiearten hervorgerufen werden kann. Es gibt einen vollen Parallelismus zwischen den Färbungen der dispersoiden Lsgg. der Chloride von Cu, Ni, Co, Fe u. Cr, deren Hydrate u. Chlorhydrate in aromat. KW-stoffen u. den Färbungen wahrer Lsgg. derselben Verbb. Vf. folgert aus seinen Unterss., daß wahre Lsgg. zweifellos eine körnige Struktur besitzen. Das Verh. der Oleatlsgg. der Schwermetalle in aromat. KW-stoffen gegen Erwärmung zeigt, daß sich hier Prozesse abspielen, die der Hydrolyse analog sind. Vf. diskutiert die Gründe für die Löslichkeit resp. Unlöslichkeit der Stoffe (vgl. Kolloid-Ztschr. 12. 298; C. 1913. II. 1538), welcher Vorgang in zwei Phasen, in eine chem. u. eine mechan. zu zerlegen ist. Das Lösen von oleinsäurem Na in Cumol u. Cymol läßt deutlich das Vorhergehen eines chem. Prozesses, Quellung (Adsorption u. Solvation) vor einem mechan. der Dispergation erkennen. (Kolloid-Ztschr. 37. 230—34. 1925. Osaka.) ULMANN.

**James Kendall und Charles Howard Sloan**, *Die Löslichkeit schwer löslicher Chloride in konzentrierten Chloridlösungen*. (Vgl. KENDALL, DAVIDSON u. ADLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1481; C. 1922. I. 907.) Vff. bestimmen die Löslichkeitskurven von  $AgCl$  in wss. Lsgg. von  $NaCl$ ,  $LiCl$  u.  $MgCl_2$  u. von  $PbCl_2$  in wss. Lsgg. von  $HCl$ ,  $LiCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$  u.  $HgCl_2$  bei 25° u. bestätigen die schon früher (l. c.) gemachte Voraussage, daß die Löslichkeit von  $AgCl$  in einem 2. Chlorid  $MCl$  um so größer ist, um so elektropositiver  $M$  ist; wobei vorausgesetzt wird, daß die Beständigkeit der Additionsverbb. abhängig ist von der Differenz der Elektroaffinität der Radikale  $M_1$ ,  $M_2$  ihrer Komponenten. Diese Voraussetzung wurde bereits durch FORBES (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1937; C. 1912. I. 1095) bestätigt. Das experimentelle Verf. der Vff. ist im wesentlichen mit dem von FORBES ident., u. die Ergebnisse im  $AgCl$ -System stimmen in beiden Unterss. überein. Im  $PbCl_2$ -System besteht die feste Phase im allgemeinen aus einem Doppelsalz, folgende Doppelsalze konnten isoliert werden:  $LiCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$ ,  $NaCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $KCl \cdot 2PbCl_2$ ,  $KCl \cdot PbCl_2$ ,  $MgCl_2 \cdot PbCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot PbCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrCl_2 \cdot PbCl_2$ ,  $BaCl_2 \cdot PbCl_2$ ,  $HgCl_2 \cdot PbCl_2$ . Bei den niedrigsten Konz. der Salze vom Typus  $MCl$  wächst die Löslichkeit von  $PbCl_2$  in der Reihenfolge  $H < Na < K$  oder  $NH_4 < Li$ , welches auch die Reihenfolge der Elektrodenpotentialdifferenzen ist. Bei den höchsten Konz. ist die Reihenfolge indessen  $H < NH_4 < K < Na < Li$ . Für die Erdalkalien in höchster Konz. wächst der Löslichkeit von  $PbCl_2$  in der Reihenfolge  $Mg < Ca < Sr < Ba$ , was wieder der

Reihenfolge der Elektrodenpotentialdifferenzen entspricht. Das Auftreten der Doppelsalze beeinflusst die Löslichkeit nur so wenig, daß die Ordnung nach den Elektrodenpotentialen erhalten bleibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2306—17. 1925. New York [N. Y.], Columbia Univ.) JOSEPHY.

**G. T. Kohman** und **D. H. Andrews**, *Löslichkeitsbeziehungen in isomeren organischen Verbindungen. V. Die Konstruktion des idealen ternären Löslichkeitsdiagramms, und seine Anwendung in der Analyse.* (IV. vgl. S. 7.) Vff. benutzen ihre in früheren Arbeiten gewonnenen Ergebnisse um die Löslichkeitsbeziehungen isomerer organ. Verb. graph. darzustellen u. zu interpretieren, u. zwar für ideale oder fast ideale Systeme. Vff. weisen auf die Nützlichkeit solcher Diagramme für die Analyse von Mischungen solcher Substanzen hin. (Journ. Physical Chem. **29**. 1317—24. 1925. YALE-UNIV.) HAASE.

**Dalziel Llewellyn Hammick** und **John Alexander Currie**, *Das System Natriumsulfit-Natriumhydroxyd-Wasser.* Vff. untersuchen die Gleichgewichte im System  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$ . — W. bei 0,15, 20, 25 u. 32°. Bei 0,15° treten  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , bei 20 u. 25°  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bei 32° nur  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper auf. Die abweichenden Angaben der Literatur über den Umwandlungspunkt des  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in mehreren metastabilen Modifikationen auftritt. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1623—28. 1925. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) KRÜGER.

**Lionel Felix Gilbert**, *Das System Chromtrioxyd-Borsäure-Wasser.* Analyse der fl. Phase u. des Bodenkörpers im System  $\text{CrO}_3\text{-B(OH)}_3\text{-W}$ . bei 25 u. 45° ergibt, daß als Bodenkörper nur  $\text{B(OH)}_3$  auftritt u. die Zurückdrängung seiner Löslichkeit durch Chromsäure hauptsächlich durch das gemeinschaftliche H<sup>+</sup> bewirkt wird. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1541—42. 1925. London, Univ.) KRÜGER.

**F. Saefel** und **G. Sachs**, *Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen, Untersuchungen an den silberreichen festen Lösungen der Systeme Ag-Mg, Ag-Al, Ag-Sb, Ag-Sn, Ag-Zn, Ag-Cd und Ag-Mn.* Vff. haben binäre Ag-reiche Mischkristalle auf ihre mechan. u. Struktureigenschaften untersucht. Als Zusätze wurden Mg, Al, Sb, Sn, Zn, Cd u. Mn gewählt. Die Legierungen wurden kalt verformt u. ihre Härte in Abhängigkeit von der Glühtemp. gesetzt. Es wurde festgestellt, daß der Temperaturbereich, in dem die Beseitigung der Kaltverformung möglich ist, durch obige Zusätze verkleinert wird. Diese erhöhen die Rekristallisationstemp. u. setzen teilweise die Temp. bei beginnender Kornvergrößerung herab. — Reines Ag erweicht nach starken Kaltverformungen schon bei 100°. — Auf Grund von Schliffbildern u. der Festigkeitseigenschaften wurde bezüglich der binären Diagramme folgendes festgestellt: Im System Ag-Mg reicht das Ag-reiche Mischkristallgebiet bis zur Verb. MgAg. Im System Ag-Al liegt die Sättigungsgrenze bei gewöhnlicher Temp. zwischen 5,2 u. 5,7 Gewichts-% Al, im System Ag-Zn bis mindestens 20,4% Zn. — Ähnlichkeiten im Diagramm weisen auch auf Ähnlichkeiten der mechan. Eigenschaften hin. Z. B. ist die härtende Wrkg. einer bestimmten Zusatzmenge um so größer, je stärker die Änderung des F. u. je breiter das Schmelzintervall ist. Innerhalb der Mischkristallgrenze bewirken obige Zusätze eine Erhöhung des Verformungswiderstandes, besonders der Härte, eine Verminderung der Formänderungsfähigkeit, eine nur geringe Änderung des Trennungswiderstandes u. der Festigkeit u. häufig eine Erhöhung der Dehnung. (Ztschr. f. Metallkunde **17**. 155—61. 258—64. 294—98. 1925. Berlin.) LÜDER.

**Kōtarō Honda** und **Toyozō Ishigaki**, *Über das Gesetz der Schmelzpunktniedrigung von Metallegierungen.* Vff. haben eine Reihe binärer Legierungen bezüglich der Erniedrigung des F. der reinen Metalle untersucht. Bei geringen

Konz. des gel. Metalles ist die F.-Erniedrigung des lösenden Metalles der Konz. proportional. Im übrigen gilt die Formel von PLANCK-VAN'T HOFF:

$$\delta T = - \frac{RT^2 C}{m \lambda}$$

Die Unterss. erstreckten sich auf die Systeme *Bi-Pb*, *Bi-Zn*, *Cd-Ag*, *Cd-Hg*, *Pb-Cd*, *Pb-Hg*, *Pb-Sn*, *Sn-Bi*, *Sn-Cd*, *Zn-Ag*, *Zn-Al*, *Cu-Ni*; *Cu-Sn*, *Cu-Sb*, *Cu-Zn*. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 14. 219—33. Sendai [Japan].) LÜDER.

Ellwood Hendrick, *Katalyse, ein neuer Faktor in der Industrie*. Kurze, zusammenfassende Darst. über die Art u. die Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren, sowie deren große Bedeutung in der Herst. chem. anorgan. u. organ. Präparate. (Journ. Chem. Education 2. 631—39. 1925. Columbia Univ., New-York.) HAASE.

Cyril Norman Hinshelwood und Charles Ross Prichard, *Die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff an einer Wolframoberfläche*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 806; C. 1925. I. 2056.) Vff. untersuchen die irreversible Rk.  $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$  an einer *W*-Oberfläche bei 1180°, indem das gebildete *W*. dauernd durch  $H_2SO_4$  entfernt wird. Bei konstantem  $CO_2$ - bzw.  $H_2$ -Druck steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst mit wachsendem  $H_2$ -, bzw.  $CO_2$ -Druck, wird aber allmählich konstant. Vff. sehen darin eine Bestätigung ihrer früher vertretenen Auffassung, daß die reagierenden Gase nicht auf der ganzen Katalysatoroberfläche, sondern nur an gewissen, für beide Gase verschiedenen akt. Zentren unabhängig voneinander adsorbiert werden u. Rk. eintritt, wenn Adsorption von  $CO_2$ - u.  $H_2$ -Moll. an benachbarten Punkten stattgefunden hat. Für den Bruchteil  $\sigma$  der von den Zentren eingenommenen Oberfläche werden die Werte  $\sigma_{H_2} = [H_2]/(57 + [H_2])$  u.  $\sigma_{CO_2} = [CO_2]/(5 + [CO_2])$  berechnet; die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind dem Prod.  $\sigma_{H_2} \cdot \sigma_{CO_2}$  proportional. Der Temperaturkoeffizient der Rk. zwischen 950 u. 1300° wird bestimmt u. daraus die Aktivierungswärme zu 30000 cal/Mol. berechnet. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1546 bis 1552. 1925.) KRÜGER.

Cyril Norman Hinshelwood und Charles Ross Prichard, *Die Beziehungen zwischen homogenen und katalytischen Reaktionen. Die katalytische Zersetzung von Jodwasserstoff an einer Goldoberfläche*. Die katalyt. Zers. von *HJ* an einer erhitzten *Au*-Oberfläche zwischen 500 u. 800° wird durch die Ggw. von  $H_2$  nicht beeinflußt u. ist vom *HJ*-Druck nahezu unabhängig, also von der Ordnung Null. Da sich somit die *HJ*-Adsorption auf der Katalysatoroberfläche mit der Temp. nicht ändert, kann die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungswärme von 25000 cal/Mol. ohne weiteres mit derjenigen der homogenen *HJ*-Zers. (44000 cal) verglichen werden. Vff. weisen auf die Analogie mit der Zers. von  $NH_3$  u.  $N_2O$  hin (HINSHELWOOD u. BURK, Journ. Chem. Soc. London 127. 1105; C. 1925. II. 881), indem die homogenen Rkk. stets bimolekular, die heterogenen monomolekular verlaufen u. die Aktivierungswärmen sich annähernd wie 2 : 1 verhalten. *Au* wirkt rein katalyt.; eine Umsetzung mit  $J_2$  tritt unter den Versuchsbedingungen nicht ein. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1552—59. 1925. Oxford, Balliol Coll. and Trinity Coll.) KRÜGER.

J. N. Brønsted und Hans C. Duus, *Die Nitramidkatalyse der einfachen  $NH_3$ -Basen. Nitramidkatalytische Studien*. II. Da sich bei früheren Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 185; C. 1924. I. 2081) gezeigt hatte, daß die katalytische Zers. des Nitramids mit der Stärckkonstante der katalysierenden Base korrespondiert, untersuchen Vff. *Anilin*, *o*-, *m*- u. *p*-*Toluidin*, *o*-, *m*- u. *p*-*Chloranilin* auf ihre *Basenkonstanten*. An Hand von theoret. Überlegungen zeigt sich, daß das Massenwirkungsgesetz auf den betreffenden Gleichgewichtstypus anwendbar ist. Es ist

$K_D$  für Anilin gleich  $\frac{c_{An} H^+}{c_{An} \cdot c_{H^+}}$ . Hieraus wird abgeleitet, daß die Messung der

[II] für die Best. der Konstanten genügt. Diese wird nach 2 Methoden durchgeführt, nach einer elektrometr. u. einer katalyt., bei welcher die Zers. des Diazessigesters zur Ermittlung der [H] dient. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stehen mit Ausnahme des o-Chloranilins sowohl untereinander als auch mit den Resultaten anderer Autoren in gutem Einklang. — Zum Studium der *Nitramidkatalyse* wird die Geschwindigkeit der  $N_2O$ -Entw. in einem Anilin-Anilinsalz- (bezw. Toluidin- usw.) Gemisch, das Nitramid enthält, gemessen. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Nitramidkatalyse mit zunehmender Stärke der katalysierenden Base stetig zunimmt. Die Beziehung zwischen beiden Größen wird in Form einer linearen Gleichung dargestellt. In graph. Darst. zeigt die Basenkatalyse fast denselben Verlauf wie die Anionenkatalyse (l. c.). In der Diskussion werden die Wrkkgg. des Anilinium- u. des Azetations miteinander verglichen, u. es wird darauf hingewiesen, daß die katalytischen Vorgänge durch Säuren- u. Basenmoleküle u. nicht durch die Wirksamkeit der H- u. OH-Ionen verursacht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 299—311. 1925. Kopenhagen.)  
HANTKE.

**A. W. Gauger**, *Dünne Filme von Platin und Nickel und ihre katalytische Aktivität*. Vf. untersucht die katalyt. Aktivität dünner Häutchen von Pt u. Ni in bezug auf die Rk.  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ . Sowohl das Gasgemisch, als auch die Katalysatoren waren vollständig frei von  $O_2$ . Der Ni-Katalysator wurde folgendermaßen dargestellt: Ein W-Draht wurde mit Ni elektroplattiert, der Elektrolyt bestand aus  $NiSO_4$ , NaF u. Borsäure, eine Elektrode aus Kahlbaumischem Ni. Der Draht wurde dann sofort in ein Glasgefäß gesiegelt, das mit einem anderen Glasgefäß verbunden war, das Pyrexglaswolle enthielt. Der App. wurde ausgeglüht u. 72 Stdn. lang bei  $450^\circ$  evakuiert. Das obere Rohr, das den Draht enthielt, wurde auf über  $100^\circ$  gehalten, das untere Gefäß, das die Glaswolle enthielt, wurde in fl. Luft getaucht. Ein starker Strom wurde durch den Draht geschickt, das Ni verdampfte u. wurde auf der Glaswolle niedergeschlagen. Das Gefäß wurde dann von dem oberen Teil abgeschmolzen u. gleich als Reaktionsgefäß benutzt. Bis zu  $200^\circ$  reagierten  $C_2H_4$  u.  $H_2$  bei Ggw. dieses Katalysators nicht miteinander, auch bei Ggw. von  $1\%$   $O_2$  u. einigen % W.-Dampf trat keine Rk. ein. Auch mit einem analog dargestellten Pt-Katalysator waren die Ergebnisse negativ. Vf. ist der Ansicht, daß die Aktivität eines Katalysators nicht so sehr von der Größe seiner Oberfläche als von seiner Darst. u. damit von der Elektronenanordnung in den Atomen abhängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2278—82. 1925. Berkeley [Cal.], Univ.)  
JOSEPHY.

**A. W. Gauger**, *Der Widerstand von Platinfilmen in Gegenwart von Wasserstoff*. Wenn man annimmt, daß Valenzelektronen ident. sind mit den freien Elektronen, welche vermutlich den Strom bei der metall. Leitfähigkeit transportieren, dann müßten durch Adsorption eines Gases durch ein Metall, wobei Elektronenpaare gleichzeitig den Gasmolekülen u. der metall. Oberfläche angehören, die elektr. Eigenschaften des Metalls beeinflußt werden. Diese Frage wird vom Vf. an dünnen Pt-Häutchen (vgl. vorst. Ref.) geprüft, die durch therm. Verdampfung des Pt u. Kondensation auf Glaswolle im Vakuum dargestellt wurden. Die Widerstandsmessungen wurden bei  $18^\circ$  ausgeführt. In 2 Verss. scheint  $H_2$  den Widerstand der Filme zu erhöhen. Der Widerstand der Pt-Filme nimmt mit der Zeit ab, der Temp.-Koeffizient ist dem des gewöhnlichen Metalls entgegengesetzt. Vf. erklärt dieses Verh. dadurch, daß diese dünnen Filme nicht homogen sind, sondern aus vielen kleinen Metallaggregaten bestehen. Erwärmen beschleunigt die Bewegung der Moleküle u. vergrößert die Anzahl der Kontakte u. bewirkt somit Abnahme des



Widerstandes statt der üblichen Zunahme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2323 bis 2325. 1925. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

**Fritz Zetzsche** und **Olga Arnd**, *Der Einfluß von Phosphoroychlorid auf die katalytische Reduktion der Säurechloride*. Aus einer Reihe systemat. Verss. über die katalyt. Red. von Benzoylchlorid, Zimtsäure u. Nitrobenzol in Xylol (+ Pd-Kieselgur) in Ggw. von  $\text{POCl}_3$  u. aus dem Vergleich derselben mit den früheren Verss. (vgl. ROSENMUND u. ZETZSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 585. 54. 643; C. 1918. I. 1008. 1921. I. 1017) konnten Vff. folgende Schlüsse ziehen:  $\text{POCl}_3$  ist ein Kontaktgift, das Pd unwirksam macht für den katalyt. Ersatz von Halogen durch H, die Anlagerung von H u. die Red. der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. Die Wrkg. des  $\text{POCl}_3$  nimmt mit steigender Temp. ab. Zu dieser Giftwrkg. tritt eine sekundäre Wrkg., indem durch  $\text{POCl}_3$  vorhandene Regulatoren in ihrer Wrkg. verändert oder neue Regulatoren gebildet werden, so daß durch  $\text{POCl}_3$  eine Ablenkung der Rk. besonders zu ungunsten der Aldehydbildung bewirkt wird. Diese Ablenkung zeigt sich erst nach Entfernung des  $\text{POCl}_3$  aus dem katalyt. System. Für die Darst. von Aldehyden müssen daher die Säurechloride frei von  $\text{POCl}_3$  sein. (Helv. chim. Acta 8. 591—96. 1925. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

**Hugh Stott Taylor** und **Harold Wilberforce Close**, *Säurekatalyse bei der Lactonbildung*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 108. 105; C. 1925. II. 880.) Es wird die Schnelligkeit der Lactonbildung aus  $\gamma$ -Oxy-*n*-valeriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , unter dem Einfluß von Säurekatalyse untersucht, indem dabei abwechselnd die Natur u. Konz. der katalyt. wirkenden Säure, Natur u. Konz. der Neutralsalze, die Temp. von  $0$ — $35^\circ$  u. das Lösungsm. variiert wurde. — Schütteln der Säure mit dem Katalysator im Thermostaten führt zur B. von *n*-Valerolacton. Der Endpunkt der Rk. wird durch Titration mit Baryt bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach der Formel für Gleichgewichtsrkk. berechnet. Es zeigte sich, daß die Rk.-Geschwindigkeit mit zunehmender Säurekonz. rascher wächst als die  $[\text{H}^+]$ . Zusatz eines Neutralsalzes einer schwachen Säure hemmt die Rk.-Geschwindigkeit rascher als dem Sinken der  $[\text{H}^+]$  entspricht. Bei Zusatz eines Salzes einer starken Säure wächst die Rk.-Geschwindigkeit, während die  $[\text{H}^+]$  sinkt. Salze mit verschiedenen Kationen  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  wirken ähnlich, Mg entsprechend der stärksten Hydratation am stärksten. — Der Temp.-Koeffizient der Lactonbildung liegt sehr nahe dem der Esterbildung (2,61 für  $10^\circ$  Temp.-Intervall). — Der Einfluß des Lösungsm. wurde an der Lactonbildung der *o*-[Oxymethyl]-benzoesäure,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , in reinem Ä. u. Ä.-W.-Mischungen untersucht. Je geringer der W.-Gehalt, desto kleiner ist die Rk.-Geschwindigkeit, so daß sie bei absoluter Trockenheit wahrscheinlich unmeßbar ist. Spuren W. beschleunigen die Rk.-Geschwindigkeit ungeheuer. In feuchten Ä.-Lsgg., die  $\text{HCl}$  enthalten, ist die Rk.-Geschwindigkeit bei weitem größer als in wss. Lsgg. von derselben Säurestärke. — Die Ergebnisse weisen daraufhin, daß die Rk.-Geschwindigkeit weder von der Säurekonz. noch von der Konz. der undissoziierten Säuremolekeln oder der  $[\text{H}^+]$  abhängig ist, sondern daß eine Proportionalität zwischen der Rk.-Geschwindigkeit u. der thermodynam. Aktivität der  $\text{H}^+$ -Ionen besteht. (Journ. Physical Chem. 29. 1085—98. 1925. Princeton, New Jersey.)

LASCH.

**K. W. Rosenmund** und **A. Joithe**, *Über Aluminiumoxyd als Kondensationsmittel und die Rolle von Trägersubstanzen bei der Katalyse*. Vff. untersuchten die Wirksamkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Kondensationsmittel in fl. Medien bei relativ niedrigen Temp. an der B. von Amin aus Alkohol u.  $\text{NH}_3$ -Gas, die nach SABATIER u. MAILLET (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 823; C. 1910. I. 1921) in der Gasphase bei Ggw. von Metalloxyden bei  $300$ — $350^\circ$  vor sich geht. — Nach Verss. der Vff. kondensiert sich Benzylalkohol mit  $\text{NH}_3$ -Gas bei Ggw. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Austritt von W., wenn man die Komponenten in einem höher sd. Lösungsm. (Nitrobenzol, Tetralin) erhitzt.

Beim allmählichen Erhitzen des in der Kälte angesetzten Reaktionsgemisches von 170° bis zum Kp. des Lösungsm. erhält man eine 71%ige Ausbeute an Basen, u. zwar mit dem Verhältnis 2:1 von *Benzylamin* zu *Dibenzyl-* u. *Tribenzylamin*. Ferner wurde Benzylalkohol mit *Anilin* kondensiert; die Ausbeute betrug 81% an *N-Benzylanilin*. — ThO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub> anstelle von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirken ebenfalls kondensierend, jedoch entsteht aus Benzylalkohol u. NH<sub>3</sub> als Hauptprod. *Benzyläther*.

Vf. benutzen die obigen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezüglichen Ergebnisse zur Erklärung der fördernden Wrkg. des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägersubstanz bei katalyt. Rkk. Am Beispiel der Red. des Borneols zu *i-Camphan* (vgl. IPATIEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3205; C. 1913. I. 157) mit NiO als Katalysator u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägersubstanz wird die Rk. durch Annahme der intermediären B. einer Komplexverb. aus Katalysator, Trägersubstanz u. reagierenden Stoffen erklärt: das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat dabei eine doppelte Wrkg., indem es durch Adsorption das Borneol an den Katalysator heranbringt u. dann aus dem entstehenden labilen Komplex W. abspaltet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2054—58. 1925. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) R. SCHMIDT.

**William Walker Russell** und **Hugh Stott Taylor**, *Die fördernde Wirkung des Thoriums auf Nickelkatalysatoren*. Die B. von CH<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>O aus CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> ist eine Oberflächenrk. besonders bei niedrigen Temp. Die Rk. wird einerseits von der Adsorptionskraft der reagierenden Stoffe u. der die Rk. katalysierenden Oberfläche beeinflusst. — Vf. weist auf den Mechanismus des Ni-Katalysators hin. Nach Ansicht des Vfs. beruht die Wrkg. dieses Katalysators einzig u. allein auf der Ggw. ungesätt. Ni-Atome; man kann eine größere Anzahl von ihnen erhalten, wenn man die Red. bei möglichst niedriger Temp. vornimmt. Besser aber gelingt die Gewinnung u. Erhaltung ungesätt. Ni-Atome, wenn dem Ni-Katalysator *Thorium* zugesetzt wird. Durch B. von Ni-Th-Verbb. entstehen Zwischenräume, die einer Vereinigung der Ni-Atome entgegenwirken. Th-Zusatz bewirkt auch eine Vergrößerung der Oberfläche u. somit eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit für die reagierenden Stoffe u. die Rk.-Prodd. (Journ. Physical Chem. 29. 1325—41. 1925. New Jersey, Princeton-Univ.) HAASE.

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

**G. P. Thomson**, *Eine physikalische Deutung von Bohrs stationären Zuständen*. Vf. stellt der von DE BROGLIE (Philos. Magazine [6] 47. 446 [1924]) gegebenen Deutung eine andere auf Grund des von J. J. THOMSON (Philos. Magazine [6] 47. 737 [1924]) vorgeschlagenen Modells für das H-Atom gegenüber. (Philos. Magazine [6] 50. 163—64. 1925. Aberdeen.) KYROPOULOS.

**N. Bohr**, *Über die Wirkung von Atomen bei Stößen*. (Vgl. KRAMERS u. HEISENBERG, Ztschr. f. Physik 31. 681; C. 1925. I. 2285). Vf. hebt hervor, daß bei der Beschreibung von Wechselwrkgg. zwischen Atomsystemen es zweckmäßig erscheint, eine Unterscheidung einzuführen, je nachdem die Wechselwrkg. eine gewisse „Reziprozität“ aufweist oder nicht. Im ersteren Falle läßt sich im Rahmen der Quantentheorie eine einheitliche Beschreibung des Resultats in Anlehnung an die Erhaltungssätze der klass. Mechanik u. Elektrodynamik durchführen. Im anderen Falle scheint zurzeit nur eine dualist. Beschreibung möglich, in der die gegenseitigen Rkk. der beteiligten Systeme nur mittels Wahrscheinlichkeitsgesetzen aneinander verknüpft werden u. nach welcher die Erhaltungssätze zunächst als statist. Gesetze auftreten. Vf. erörtert in einer Nachschrift, wie in Anbetracht der Resultate von GEIGER u. BOTHE (Naturwissenschaften 13. 440; C. 1925. II. 383) die Frage der Anwendbarkeit der Erhaltungssätze in ein neues Licht tritt u. eine Lsg. der behandelten Probleme kaum auf dem oben eingeschlagenen Weg erzielt werden kann. (Ztschr. f. Physik 34. 142—57. 1925. Kopenhagen.) K. WOLF.

**Adolf Smekal**, *Über „metastationäre“ Atom- und Molekülzustände.* (Ztschr. f. Physik **32**: 241; C. 1925. II. 1010 u. S. 306.) Vf. gibt eine prinzipielle Erweiterung der Quantentheorie im Sinne einer modifizierten „zweiten Planckschen Quantentheorie“ durch Einführung „metastationärer“ Atom- u. Molekülzustände von äußerst geringen mittleren Lebensdauern. Die Annahme der Existenzmöglichkeit solcher Bewegungszustände tritt für „metastationäre“ Zustände an Stelle des ersten Postulates der Bohrschen Theorie; es wird gezeigt, daß die übrigen Postulate für sich unverändert beibehalten werden können, bis auf die Nichtanwendbarkeit des Ehrenfest'schen Adiabatenprinzips. Den neueingeführten Zuständen untereinander wie in Verb. mit „stationären“ Zuständen entsprechen sowohl strahlungsbedingte als auch strahlungslose Übergangsprozesse. (Ztschr. f. Physik **34**: 81—93. 1925. Tiers.) K. Wo.

**H. B. Dorgelo**, *Die Lebensdauer der metastabilen  $s_3$ - und  $s_5$ -Zustände des Neons.* Vf. mißt die Lebensdauer der metastabilen  $s_3$ - u.  $s_5$ -Zustände des Ne, indem er bestimmt, wie lange eine Absorptionsröhre mit angeregtem Ne nach bereits erfolgter Unterbrechung des Anregungsvorganges noch imstande ist, die von einer anderen Entladungsröhre ausgesandten Linien  $1s_3-2p$  u.  $1s_5-2p$  zu absorbieren. So lange diese Linien noch absorbiert werden, so lange sind auch die  $s_3$ - u.  $s_5$ -Zustände vorhanden. Die Messungen ergeben, daß die Lebensdauer des  $s_5$ -Zustandes ca.  $\frac{1}{210}$  sec, die des  $s_3$ -Zustandes etwa  $\frac{1}{2000}$  sec beträgt. (Naturwissenschaften **13**: 819. 1925. Eindhoven, PHILIPS' Glühlampen A.-G.) JOSEPHY.

**Hawksworth Collins**, *Die Struktur von Magnesium.* Aus relativen Voll. u. Bildungswärmen berechnet Vf. die atomare Zus. des Mg zu NaII oder C<sub>4</sub>. Nach dem Gesetz der Bildungswärmen muß indessen das relat. Atomvol. doppelt so groß sein als das Experiment ergibt. (Chem. News **131**: 212—15. 1925.) JOSEPHY.

**F. H. Loring**, *Der Vergleich des Atoms mit dem Sonnensystem und die Übertragung der Beziehungen auf einige Eigenschaften der Elemente. I. Das Atom und das Sonnensystem.* (Science News **1924**: 11—24. 1924.) KELLERMANN.

**H. Stammreich**, *Der Nachweis der Bildung von Gold aus Quecksilber.* Vortrag. Vf. erweitert seine früheren Veröffentlichungen (vgl. MIEHE u. STAMMREICH, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **140**: 368; C. 1925. I. 729) auf den Fall, daß das Strom transportierende Hg sehr fein zerstäubt oder im Dielektricum kolloidal gel. ist. In W. nicht l. Dielektrica werden abdest., der Rückstand in HNO<sub>3</sub> mit einigen Tropfen HCl gel. u. filtriert. Die Red. erfolgt in ammoniakal. Lsg. bei 40° mit Hydrazinsulfat. Nach öfterem Waschen ist das Hg durch Zentrifugieren oder Trocknen leicht zusammenzubringen, u. wird durch HNO<sub>3</sub> herausgel. (l. c.), sodaß das Au zurückbleibt. Durch die Red. bleibt das durch Stromübergang zwischen Hg-Pol u. Fremdpol als Verunreinigung in das Hg gebrachte Cu in Lsg., Fe wird als Hydroxyd mit ausgefällt u. durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Waschwasser aus dem Rückstand entfernt. W, das durch Bombardement einer Hg-Oberfläche mit Elektronen von der Glühkathode in das Hg gelangt, kann daraus durch Schütteln mit NaOH unter Luftzutritt entfernt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**: 93—96. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

**A. P. Weber**, *Über die Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Krystalle.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie **23**: 149; C. 1925. II. 329.) Vf. untersucht mit einem Seemannschen Schneidenspektrographen das Mo-K-Spektrum unter Verwendung von fehlerlosen Krystallen von KBr, Rubidiumalaun u. Kupferlasur. Die früheren Beobachtungen von CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington **10**: 48; C. 1924, II. 1742) über sekundäre Linienspektren der chem. Elemente der verwendeten Krystalle selbst konnten in keinem Fall bestätigt werden. Vielmehr wurde in Übereinstimmung mit der neueren Arbeit von ARMSTRONG, DUANE u.

HAVIGHURST (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 218; C. 1925. II. 448) gefunden, daß solche Sekundärspektren bei fehlerfreien Krystallen nicht zu beobachten sind. (Ztschr. f. Physik 33. 767—76. 1925. Aachen, Physikal. Inst.) BECKER.

G. Linck und H. Jung, *Röntgenographische Untersuchung des schwarzen (metallischen) Phosphors*. Debye-Scherrerunterss. an schwarzem P ergeben dieselbe rhomboedr. Krystallstruktur wie bei As, Sb u. Bi. Das Elementarparallelepiped enthält 8 Atome. Die Kantenlänge des Rhomboeders beträgt 5,96 Å., der Kantenwinkel 60° 47'.  $D = 2,699$ . Der elektr. Widerstand beträgt 30 Ohm. Im Verlauf von 2 Stdn. steigt er auf 60 Ohm an. Bei Stromkommutation stellt sich sofort wieder der Anfangswert von 30 Ohm ein, um dann zeitlich wieder auf 60 Ohm anzusteigen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 288—92. 1925. Jena, Univ.) BECKER.

Arne Westgren und Gösta Phragmén, *Zum Krystallbau des Mangans*. Vff. untersuchen Mn nach dem Debye-Scherrer Verf. Es tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf. Die bei Zimmertemp. stabile  $\alpha$ -Form ist kub. mit 56 Atomen im Elementarparallelepiped.  $a = 3,894$  Å.,  $D = 7,21$ . Das bei höherer Temp. beständige  $\beta$ -Mn ist ebenfalls kub. mit 20 Atomen im Elementarparallelepiped.  $a = 6,289$  Å.,  $D = 7,29$ . Das elektrolyt. abgeschiedene  $\gamma$ -Mn ist tetragonal flächenzentriert. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Atome.  $a = 3,774$  Å.,  $c = 3,533$  Å.,  $D = 7,21$ . (Ztschr. f. Physik 33. 777—88. 1925. Stockholm, Metallograph. Inst.) BECKER.

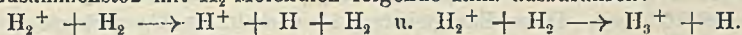
Otto Friedr. Bollnow, *Zur Gittertheorie der Krystalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas*. Erweiterung u. Angabe der mathemat. Einzelheiten der früheren Notiz von BORN u. BOLLNOW (Nature 13. 559; C. 1925. II. 794) über das Rutilgitter. Die analoge Rechnung wird auch für Anatas durchgeführt. (Ztschr. f. Physik 33. 741—59. 1925. Göttingen.) BECKER.

R. O. Herzog und H. W. Gonell, *Über Kollagen*. Bindegewebe (Fischschuppen, Sehne aus dem Schwanz der Ratte, Nackenband vom Rind) u. Knorpelsubstanz (Flossenstrahlen vom Haifisch, Rippe des Kalbes, Chorda aus Haifischembryo) werden röntgen-spektrograph. untersucht. Nur die 4 erstgenannten Präparate zeigen ein gut aufzulösendes Röntgendiagramm, die 2 letzteren DEBYE-SCHERRER-Ringe. Nur Fischschuppen geben klare, die anderen Stoffe wohl infolge Ggw. amorpher neben der krystallin. Substanz verschleierte Diagramme; doch gelingt es, durch 36-std. Behandlung mit 3%ig. Trypsinlg. u. nachheriges Trocknen unter Spannung das Diagramm der Sehne aus Rattenschwanz sauber u. völlig ident. mit dem aus Fischschuppen zu bekommen. Immerhin weist die Übereinstimmung der Interferenzen auf Gleichheit der krystallin. Verb. in den 4 Geweben hin. Demnach würde die Substanz des Nackenbandes des Rindes, welche man als *Elastin* systematisierte, ident. mit Kollagen sein. Das Mol.-Gew. des Kollagens wird unter der Annahme, daß seine Elementarzelle würfelförmige Gestalt habe, aus den Krystallinterferenzen mit 685 errechnet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2228—30. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für Faserstoffchemie.) GERNGROSS.

S. C. Roy, *Über die statistische Theorie der Elektronenemission heißer Körper*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 47. 561; C. 1924. I. 2563.) Unter Aufgabe des Äquipartitions-gesetzes für die Elektronenbewegung im Metall, was der Vorstellung eines idealen Gaszustandes der Metallelektronen entsprach, stellt sich Vf. bzgl. der inneren Elektronen auf den Boden der Elektronengittertheorie u. leitet das bereits früher aus diesen Vorstellungen deduzierte Emissionsgesetz im Vorliegenden als Theorem einer statist. Mechanik ab, die den Forderungen der Quantentheorie angepaßt ist u. deren Methoden von DARWIN u. FOWLER entwickelt wurden. Dasselbe Emissionsgesetz entwickelt Vf. aus der lichtelektr. Theorie der Emission. (Philos. Magazine [6] 50. 250—63. 1925. Calcutta.) KYROPOULOS.

**W. Dällenbach**, *Zur Phänomenologie des Funkenpotentials und der Glimentladung*. Die mitgeteilten Überlegungen physikal.-mathemat. Natur beschäftigen sich mit den phänomenolog. Gesetzen des Funkenpotentials u. des Kathodenfalls der Glimentladung in unedlen Gasen. (Physikal. Ztschr. **24**. 483—95. 1925.) K. Wo.

**H. Kallmann** und **M. A. Bredig**, *Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen*. Vf. bestimmen die  $e/m$ -Werte der bei der Ionisation von Wasserstoff durch langsame Elektronen gebildeten Ionen u. finden, daß 3 Ionenarten dabei auftreten,  $H^+$ ,  $H_2^+$  u.  $H_3^+$ . Die Intensität nimmt in der Reihe  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H^+$  ab, u. zwar wird  $H_2^+$  primär durch Elektronenstoß gebildet u. scheint beim Zusammenstoß mit  $H_2$ -Molekülen folgende Rkk. auszuführen:



Außer der sek.  $H^+$ -B. mag auch etwas  $H^+$  primär gebildet werden. Ferner wurde gefunden, daß bei allen Messungen ein Maximum an der Stelle auftritt, die einem  $e/m$ -Wert eines H-Kernes mit doppelter Ladung oder eines von einfacher Ladung u. halber M. entspricht. (Naturwissenschaften **13**. 802. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.)

JOSEPHY.

**Hermann Senftleben**, *Über einige Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs*.

Im Anschluß an seine Unters. über die Änderung des Wärmeleitungsvermögens von Wasserstoff, wenn dieser, mit Hg-Dampf gemischt mit der Resonanzlinie des letzteren ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) bestrahlt wird (Ztschr. f. Physik **32**. 922; C. 1925. II. 1342) unters. Vf. diesen Effekt bei verschiedenen Temp. des Drahtes, dessen Wärmeabgabe an das umgebende Gas als Maß der Wärmeleitfähigkeit des letzteren anzusehen ist; hierbei geht aus den Verss. hervor, daß neben der Erhöhung des Wärmeleitvermögens, die durch die B. von H-Atomen verursacht wird u. die zur rascheren Abkühlung des Drahtes führt, ein entgegengesetzter, von der Natur u. Vorbehandlung des erhitzten Drahtes abhängiger Effekt vorhanden ist. Letzterer Effekt ist analog dem therm. Effekt, der mit dem von WOOD u. BONHOEFFER (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 199; C. 1925. I. 347) untersuchten, durch Entladungen erzeugten „aktiven“ Wasserstoff hervorgerufen wird. Das Verh. dieses, durch Entladungen erzeugten Wasserstoffs ist analog demjenigen der H-Atome, die infolge der Stöße zweiter Art mit den angeregten Hg-Atomen entstehen: es sind die gleichen Katalysatoren, welche die Rk.  $2H \rightarrow H_2$  beschleunigen; außerdem führen Bestimmungen der Lebensdauer des akt. Zustandes für beide Arten zu dem gleichen Resultat, sodaß sie als ident. betrachtet werden müssen; mit anderen Worten der von WOOD sowie BONHOEFFER erhaltene „akt.“ Wasserstoff besteht aus H-Atomen. (Ztschr. f. Physik **33**. 871—78. 1925.)

FRANKENBURGER.

**Meghnad Saha**, *Die Phasenregel und ihre Anwendung auf Probleme der Lumineszenz und Ionisation von Gasen*. (Vgl. SAHA u. SWE, Nature **115**. 377; C. 1925. II. 5) unter Anwendung der Phasenregel wird das Ionisationsgleichgewicht für Gase in Abhängigkeit von Temp. u. Druck thermodynam. behandelt; bei Einw. von Strahlung können die angeregten Zustände als neue unabhängige Komponenten angesehen werden. Vf. bespricht die Bedeutung seiner Betrachtungen für astrophysikal. Probleme. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**. 49—60. 1925. Allahabad, Univ.)

KRÜGER.

**Georg Stetter**, *Die Massenbestimmung von H-Partikeln*. (Vgl. ASTON, Philos. Magazine **43**. 514; C. 1922. I. 1314.) Vf. beschreibt eine Anordnung (Massenspektroskop nebst Hilfsapp.), mit der es möglich ist, für die außerordentlich harten u. wenig zahlreichen „H“-Strahlen den Quotienten  $e/m$  durch gleichzeitige elektr. u. magnet. Ablenkung zu bestimmen. Der App. wurde außer anderen Feldstärkemessungen mit bekannter  $\alpha$ -Strahlung aus Polonium geeicht u. hierauf die  $e/m$ -Best. an H-Strahlen aus Paraffin vorgenommen. Die erreichte Genauigkeit (ca. 3%) ist zur Identifizierung der Partikel mehr als ausreichend: die aus den Verss. (unter

Mitarbeit von E. Rona, G. Ortner, M. Kindinger, G. Kirsch, H. Pettersson) zu berechnende Masse der H-Partikel stimmt auf weniger als 1% mit der Masse des H-Atoms bzw. dessen Kerns überein. Die Messung beweist zum ersten Male in genauer Weise, daß die natürlichen H-Strahlen Wasserstoffkerne (Protonen) sind. (Ztschr. f. Physik 34. 158—77. 1925. Wien, Univ.)

K. WOLF.

**Adolf Smekal**, *Zur Frage nach der „Anregungsenergie“ der Atomzertrümmerung.* Aus den Arbeiten von KIRSCH ergibt sich, daß unter Voraussetzung eines besonderen Zertrümmerungsmechanismus die „Anregungsenergie“ der Atomzertrümmerung, das ist die untere Grenze der Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen, die zertrümmernd auf ein Atom wirken, beim N 4,5 mm beträgt, dem entspricht ein Energiebetrag von  $15-16 \cdot 10^{-7}$  erg. Dieser Energiebetrag ist verhältnismäßig geringfügig u. entspricht etwa dem Zehnfachen des  $h\nu$  der Röntgen-K-Strahlung des U. (Naturwissenschaften 13. 800—01. 1925. Tiers.)

JOSEPHY.

**Irène Curie**, *Untersuchungen über die  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums. Reichweiteschwankung, Anfangsgeschwindigkeit, Ionisierungsvermögen.* Vf. gibt eine ausführliche zusammenhängende Darst. ihrer Unters. über die  $\alpha$ -Strahlen des Po. Nach einer histor. Übersicht über die älteren Arbeiten auf diesem Gebiet wird im ersten Kapitel die Herst. u. Messung der Po-Präparate geschildert (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1462; C. 1923. III. 1536). Das zweite Kapitel handelt von der Verteilung der  $\alpha$ -Strahlen des Po, bereits mitgeteilt in den Arbeiten von I. CURIE, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 434; Journ. de Phys. et Radium 4. 170; C. 1923. I. 1205. 1924. I. 1147 u. I. CURIE u. YAMADA, C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 761. 180. 1487; C. 1925. I. 335. II. 2240. Im dritten Kapitel befindet sich die Best. der Anfangsgeschwindigkeit u. die Prüfung ihrer Homogenität, kurz dargestellt C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 220. 180. 831; C. 1923. I. 1007. 1925. I. 2284. Das vierte Kapitel behandelt die Ionisationskurve, die „Braggsche Kurve“, die in ihrem Aussehen je nach der benutzten Apparatur bei den verschiedenen Autoren Abweichungen zeigt. Vf. zeigt, daß dabei die Art der Ausblendung eine Rolle spielt. Sie hält es für am besten, das ausblendende Diaphragma möglichst klein u. nahe der Quelle zu wählen. Der von ihr zur Unters. der Braggschen Kurve konstruierte Apparat vermeidet, daß die  $\alpha$ -Strahlen irgend eine Folie durchqueren müssen. Die Ionisationskammer besteht aus 2 parallelen Metallplatten  $P_1$  u.  $P_2$  ( $8 \times 8,5$  cm).  $P_2$  ist mit einer Batterie verbunden,  $P_1$  ist geerdet u. besteht aus 2 getrennten gleichen Teilen, zwischen denen sich isoliert eine kleine Elektrode befindet, die zum Elektrometer führt. Das Po-Präparat befindet sich auf einem Schlitten, der auch die Ausblendevorr. trägt u. der auf einer horizontalen Schiene so läuft, daß stets ein paralleles Bündel  $\alpha$ -Strahlen zwischen die Platten  $P_1$  u.  $P_2$  fällt. Ionisationskammer, Schlitten u. Schiene befinden sich in einem geerdeten Messingzylinder, die Schiene ist durch eine Hg-Dichtung hindurch nach außen verlängert u. mit einer Millimeterskala versehen. Es konnten bei entsprechendem Druck Reichweiten von 20—40 cm gemessen werden. Wegen Einzelheiten, besonders bzgl. der Ausblendung, wird auf die Arbeit verwiesen. Im fünften Kapitel diskutiert Vf. die Änderung der Geschwindigkeit u. der Ionisation längs der Bahn eines  $\alpha$ -Strahles. Die Kurve, die die Änderung der Ionisation darstellt, unterscheidet sich nur sehr wenig von der Braggschen Kurve. Unter der Annahme, daß die Ionisierung in jedem Element der Reichweite proportional dem Energieverlust des Teilchens ist, läßt sich ein Gesetz der Geschwindigkeitsänderung ableiten. Dem Maximum der Ionisation entspricht eine Geschwindigkeit von  $0,57 \cdot 10^9$  cm/sec. Das aus ihren Verss. sich ergebende Geschwindigkeitsgesetz stimmt bis zu einer Entfernung von 2,5 cm von der Quelle mit den experimentellen Ergebnissen von MARSDEN u. TAYLOR u. dem theoret. Gesetz von BOHR u. innerhalb der letzten 2 cm der Reichweite mit den Verss. von KAPITZA (Proc. Royal Soc. London. Serie A.

106. 602; C. 1925. I. 466) über die Krümmung der Strahlen im Magnetfeld überein. — Im sechsten Kapitel werden die besonderen Verhältnisse bei Aufnahme von Reichweitekurven nach der Scintillationsmethode diskutiert, insbesondere auch auf Ursachen hingewiesen, die event. bewirken, daß die nach der Szintillationsmethode gemessenen Reichweiten kleiner als die nach der Ionisations- oder der Wilsonschen Methode bestimmten Reichweiten sind. (Ann. de Physique [10] 3. 299—401. 1925. Paris, Radium-Inst.) PHILIPP.

G. H. Henderson, *Das Einfangen und Verlieren von Elektronen bei  $\alpha$ -Teilchen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 102. 496. 1923; C. 1924. I. 729 u. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] 47. 277; C. 1924. II. 277.) Vf. beabsichtigt, das Verhältnis der einfach geladenen ( $\text{He}_+$ ) zu den doppelt geladenen ( $\text{He}_{++}$ )  $\alpha$ -Teilchen für verschiedene Substanzen u. Geschwindigkeiten zu bestimmen. Einfach geladene  $\alpha$ -Teilchen sind bis jetzt nur nach der Szintillationsmethode (RUTHERFORD) u. nach der photograph. Methode (Vf.) untersucht worden. Vf. benutzt nun auch eine Ionisationsmethode zur Beobachtung der einfach geladenen Teilchen. Der App. besteht aus einem Messingkasten  $A$   $15 \times 8 \times 2$  cm, der zwischen die Pole eines starken Magneten (4500 Gauß) gestellt wird. An dem einen Ende befindet sich die RaC-Quelle u. vor dieser ein Absorptionsschirm  $C$ . In der Mitte des Kastens ist ein 0,3 mm breiter Schlitz  $D$  u. am anderen Ende ein 0,7 mm breiter Schlitz  $E$ , der durch ein Kollodiumhäutchen von 4 mm Luftäquivalent verschlossen ist. Mit  $E$  fest verbunden ist die Ionisationskammer  $F$ , die aus einem geschlossenen Zylinder mit 2 parallelen Kondensatorplatten besteht. Durch Fortlassen oder Vorschalten entsprechender Absorptionsschirme  $C$  können nun die  $\alpha$ -Strahlen mit einer Geschwindigkeit  $V$  von  $1,0 \cdot V_0$  bis  $0,4 \cdot V_0$  ( $V_0 =$  Anfangsgeschwindigkeit der RaC- $\alpha$ -Teilchen  $= 1,922 \cdot 10^9$  cm/sec) untersucht werden. Mit Hilfe besonders konstruierter Absorptionsschirme kann man leicht unter fast ident. Bedingungen das Verh. von Au u. Glimmer — zweier Substanzen von sehr verschiedener Elektronenanordnung — prüfen. Das Verhältnis von  $\text{He}_{++}/\text{He}_+$  war jedoch in beiden Fällen das gleiche. Ebenso konnte auch bei Verwendung von Al-, Ag- u. Cu-Schirmen ein Unterschied nicht festgestellt werden. — Zum Schluß diskutiert Vf. die von ihm gefundene Abhängigkeit des Verhältnisses  $\text{He}_{++}/\text{He}_+$  von der Geschwindigkeit. Er findet  $\text{He}_{++}/\text{He}_+$  proportional  $V^n$ , wo  $n = 6,4 - 4,2 \cdot V/V_0$ . (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 109. 157—65. 1925.) PHILIPP.

J. Chadwick und P. H. Mercier, *Die Streuung von  $\beta$ -Strahlen*. Die Vff. untersuchten die  $\beta$ -Strahlen-Zerstreuung durch sehr dünne Folien aus Al, Cu, Ag u. Au. Die Untersuchungsmethode entsprach im Prinzip der früher für  $\alpha$ -Strahlenstreuung verwendeten. Die  $\beta$ -Teilchen wurden hierbei von einer ringförmigen Folie in die Öffnung einer Ionisationskammer zerstreut, die symmetr. zur Strahlungsquelle in bezug auf die Folie lag. Auf diese Weise konnte der Bruchteil der zerstreuten  $\beta$ -Teilchen zwischen zwei vorgegebenen Winkeln gemessen werden. Es wurde die heterogene  $\beta$ -Strahlung von RaE verwendet u. die Strahlungskammer ausgepumpt u. mittelst Holzkohle in fl. Luft die Gasreste auf ein Minimum verringert. Die Ionisationsströme wurden mittelst eines Beattyschen Elektrometers gemessen. Vff. diskutieren ausführlich das von WENTZEL (Ann. der Physik [4] 69. 335; C. 1923. I. 1108) gegebene Kriterium für Einzelstreuung u. untersuchten daraufhin Folien verschiedener Dicke; es gestattete die Ermittlung der größten zulässigen Dicke, für die die Mehrfachstreuung noch zu vernachlässigen ist gegen die Einzelstreuung. Die dünnsten Al-Folien, die verwendet wurden, waren ca.  $0,68 \mu$  dick; die 4-fache Dicke bereits zeigte merkliche Mehrfachstreuung. Zum Vergleich von Theorie u. Experiment hinsichtlich des Betrages der Streuung wurde auf Grund der Theorie aus den Beobachtungen die Kernladung des streuenden Metalls für Al berechnet u. 14,6 statt 13 gefunden. Für die untersuchten Metalle ergab sich untereinander

die von der Theorie für Einzelstreuung geforderte Abhängigkeit der Streuung von der Ordnungszahl. (Philos. Magazine [6] 50. 208—24. 1925. Cambridge.) KYROPOULOS.

D. H. Black,  $\beta$ -Strahlenspektrum der Zerfallsprodukte des Thoriums. Vf. untersucht in derselben Weise wie das MsTh<sub>2</sub> (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 106. 632; C. 1925. I. 466) das  $\beta$ -Strahlenspektrum der Zerfallsprodd. des Th, um die von ELLIS (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 101. 1; C. 1922. I. 1353) gefundenen Linien noch einmal nachzuprüfen. Er beschränkt sich darauf, die stärkeren Linien genau auszumessen u. die schwächeren von ELLIS angegebenen Linien dann zu interpolieren. Beim Th C + D findet er jedoch noch 3 Linien mit einem H $\cdot$  $\rho$ -Wert von 10080, 10340 u. 10380 entsprechend der außerordentlich hohen Energie von 25,58, 26,35 u. 26,46 $\cdot$ 10<sup>5</sup> Volt. Von den 17 Linien des Th B-Spektrums werden 11 als von 3  $\gamma$ -Strahllinien des Th B, von den 40 Linien des Th C + D-Spektrums 28 als von 11  $\gamma$ -Strahllinien des Th D herrührend gedeutet. Die übrigen Linien können noch nicht einwandfrei erklärt werden. Entsprechend den Verss. von ELLIS u. SKINNER (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 105. 185; C. 1924. I. 2564) u. ELLIS (Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 369; C. 1925. I. 932) für Ra B u. Ra C stellt Vf. aus 8  $\gamma$ -Strahllinien ein Niveauschema für den Th D-Kern auf. Da die vom Vf. zur Herst. der radioakt. Präparate benutzte RaTh-Lsg. nicht frei von Ra war, wurde mit den Th-Prodd. auch gleichzeitig Ra D auselektrolysiert. Daher fand Vf. neben den Th-Linien auch noch 4 Linien des Ra D, deren Ursprung auf eine  $\gamma$ -Linie zurückführbar war. Die Frage, ob gemäß der Behauptung von MEITNER das sekundäre  $\beta$ -Strahlenspektrum im zerfallenen Atom entsteht oder nach der Ansicht von ELLIS noch in dem unverwandten Atom, wagt Vf. noch nicht zu entscheiden. In allen Fällen versucht er, die oben erwähnte Zuordnung der  $\gamma$ -Linien gemäß beider Annahmen u. zwar getrennt unter Benutzung einmal der Ablösungsarbeiten des zerfallenen u. das zweite Mal der Ablösungsarbeiten des ursprünglichen Atoms durchzuführen. Da er aber in beiden Fällen nicht immer dieselben Elektronenringe als Entstehungsort der sekundären  $\beta$ -Strahlen wählt, sondern stets diejenigen, die am besten den gleichen  $\gamma$ -Strahllinien entsprechen, ist eine Entscheidung schwierig. Es scheint dem Vf. jedoch einiges für die Meitnersche Annahme zu sprechen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 109. 166—76. 1925. Emmanuel Coll., Cambridge.)

PHILIPP.

N. Ahmad, Weitere Untersuchungen über die Absorption und Streuung von  $\gamma$ -Strahlen. (Vgl. AHMAD, Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 507 u. AHMAD u. STONER, Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 8; C. 1924. II. 799. 1771). Vf. weist nach, daß bei den kurzwelligen  $\gamma$ -Strahlen dasselbe Absorptionsgesetz wie bei den Röntgenstrahlen gilt. Er bestimmt bei Al, Cu, Sn u. Pb für die komplexen  $\gamma$ -Strahlen von RaB + C durch Verwendung geeigneter Filter die Massenabsorptionskoeffizienten von 5 verschiedenen Wellenlängenbereichen. Zu den Messungen wurde eine Ionisationskammer benutzt, in der 3 verschieden dicke Pb-Platten angebracht waren, damit alle Wellenlängen möglichst die gleiche Wahrscheinlichkeit hatten, absorbiert zu werden. Der Ionisationsstrom wurde stets nach einer Kompensationsmethode unter Benutzung sehr genau einstellbarer u. geeichter Bronsonwiderstände bestimmt. Aus den so gefundenen Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$  berechnet Vf. die Absorption pro Elektron  $\mu_e$  u. die Absorption pro Atom  $\mu_a$  für die verschiedenen Strahlengruppen u. absorbierenden Elemente. Auf graph. Weise ergibt sich hieraus das allgemeine Gesetz  $\mu_a = A \cdot Z + B \cdot Z^2$  ( $\mu_e = A + B \cdot Z^2$ ).  $A$  u.  $B$  sind von der Wellenlänge abhängige Konstanten.  $A \cdot Z$  stellt den Anteil der Streuung u.  $B \cdot Z^2$  den der wahren Absorption dar. Vf. setzt nun nach COMPTON für  $A$  den Streukoeffizienten  $\sigma = \sigma_0/(1 + 2\alpha)$ , wo  $\alpha = 0,0242/\lambda$  u. berechnet hieraus für jede Strahlengruppe die mittlere Wellenlänge. In guter Übereinstimmung hiermit sind die unter der Annahme, daß auch für hohe Fre-



quenzen  $B$  proportional  $\lambda^3$  sein wird, aus den Werten für  $B$  ermittelten Wellenlängen. Vf. kann ferner in Übereinstimmung mit den Ellisschen Resultaten zeigen daß ein beträchtlicher Teil der Gesamt- $\gamma$ -Strahlung ein kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum bei etwa  $0,02 \text{ \AA}$  bildet. Über diesen kontinuierlichen Untergrund lagert sich das homogene  $\gamma$ -Strahlenspektrum. — Vf. hat ferner mit derselben Apparatur die Streuung des primären  $\gamma$ -Strahlenbündels in 2 Stellungen untersucht, u. zwar, wenn die Achse der Ionisationskammer u. das primäre Bündel einen Winkel von  $40$  bzw.  $60^\circ$  bilden. Die Ergebnisse stimmen in beiden Fällen sehr gut mit den aus der Comptonschen Theorie sich ergebenden Streukoeffizienten überein, während aus der klass. Theorie Werte folgen, die 3—5-mal größer sind. (Proc. Royal Soc. London Serie A 109. 206—23. Peterhouse, Cambridge.) PHILIPP.

**H. B. Robinson**, *Röntgenstrahlerterme und Intensitäten*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 455; C. 1924. I. 2564.) Die untersuchten Elemente wurden mit  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung von Cu bestrahlt. Hierbei senden die Elemente Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten aus, die mittelst Magnetfeldes verschieden stark abgelenkt, für die verschiedenen Elemente charakterist. „Spektren“ liefern, die aus Gruppen fast homogener Kathodenstrahlen bestehen, deren jede Gruppe einem Röntgenstrahlen-Absorptionsniveau, d. h. einem Term im Röntgenspektrum entspricht. Die Apparatur glich der früheren. Untersucht wurden *Ur*, *Th*, *Au*, *As*, *Mn* u. *Ti*. Die früheren visuellen Intensitätsbest. wurden durch solche mittelst photoelektr. Photometers ergänzt. (Philos. Magazine [6] 50. 241—50. 1925. Edinburgh.) KYROPOULOS.

**Osvald Lundquist**, *Über die  $K_{\beta}$ -Linien in den Röntgenemissionsspektren der Elemente Phosphor und Kalium*. Im Anschluß an eine frühere, gemeinsam mit LINDH (Ark. f. Mat., Astron. och Fys. 18. Nr. 14. 34 u. 35) ausgeführte Unters., in der gezeigt wurde, daß die Struktur der  $K_{\beta 1}$ -Linie von Schwefel sowohl von der chem. Bindung des Schwefelatoms, wie auch von dem benutzten Antikathodenmaterial abhing, werden Verbb. von Phosphor u. Kalium auf ihr Verh. geprüft. Vom Phosphor wurden außer dem schwarzen u. roten Phosphor eine Reihe von Phosphiden, Phosphaten, Phosphiten u. Hypophosphiten untersucht. Hierbei ergibt sich zunächst, daß die früher als einfach betrachtete  $\beta_1$ -Linie bei verschiedenen Verbb. aus zwei Komponenten  $\beta_1$  u.  $\beta_x$  besteht. Die langwelligere  $\beta_1$  hat etwas größere Intensität als die kurzwellige  $\beta_x$ . Das Linienpaar wurde nachgewiesen bei dem freien Element auf der Cu-Antikathode, bei Cu-Phosphid u. bei allen untersuchten Verbb. mit Na u. K. Bei den Verbb. mit Ca, Ba, Sr, Al, Cu (mit Ausnahme von Cu-Phosphid), Sn u. Bi ist dagegen nur eine einzige Linie  $\beta_{1x}$  zu beobachten, die ebenso breit ist wie je eine Komponente des Linienpaares. Als Erklärung für dieses Verh. erscheint es dem Vf. wahrscheinlich, daß die benutzten Substanzen wegen der hohen Temp. des Brennflecks Umwandlungen erleiden, daß ferner chem. Rkk. zwischen Substanz u. Antikathode eintreten. Von Kalium wurden insgesamt 12 Verbb. untersucht. Alle Aufnahmen zeigten übereinstimmend mit früheren Angaben die Linien  $\beta_1$  u.  $\beta''$  von K; auf einigen Platten war eine Spur der von HJALMAR (Ztschr. f. Physik 1. 439; C. 1921. I. 553) aufgefundenen  $\beta_2$ -Linie zu beobachten. Ein Einfluß der chem. Bindung u. des Antikathodenmaterials waren also bei K innerhalb der Fehlergrenzen nicht vorhanden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. Physik 33. 901—15. 1925.) STEINER.

**W. Arkadiew**, *Elektrische und magnetische Spektroskopie*. Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über das Verh. der Stoffe gegenüber elektromagnet. Wellen verschiedener Frequenz u. lenkt insbesondere die Aufmerksamkeit auf die spektralen Resonanzgebiete, d. h. die Gebiete, in denen die Frequenz der elektromagnet. Wellen von der Größenordnung der Eigenfrequenzen der elektr. Zentren der Dielektrika

ist, wo sich also die starke Frequenzabhängigkeit des opt. u. elektr. Brechungs-exponenten findet. So wie die opt. u. dielekt. Eigenart der Stoffe in diesem Gebiet relativ niedriger Frequenzen besonders hervortritt, so machen sich die magnet. Eigenschaften der Stoffe besonders geltend in *langsam* wechselnden Feldern, wo die größten Schwankungen der magnet. Permeabilität auftreten, die im Gebiete der Lichtwellen u. infraroten Wellen für alle Körper gleich der des Vakuums ist. Das Gebiet der ausgeprägtesten Änderungen der Permeabilität erstreckt sich zwischen  $\lambda = 1 \text{ cm}$  u.  $\lambda = 1 \times 10^6 \text{ cm}$  u. wird durch Wiedergabe früherer Messungen an Fe u. Ni veranschaulicht sowie mit den rechner. Ergebnissen auf Grund der Theorie der Elementarmagnete verglichen. Auf theoret. Grundlage wird demonstriert, wie die elektr. Spektroskopie den Einfluß des elektr. Vektors der elektromagnet. Welle auf die Materie zum Gegenstande hat, wogegen die magnet. Spektroskopie den Einfluß des magnet. Vektors derselben Welle betrachtet. (Philos. Magazine [6] 50. 157—63. 1925. Moskau.)

KYROPOULOS.

**Gregor Wentzel**, *Zum Problem der relativistischen Feinstruktur*. (Vgl. HÖNL, Ztschr. f. Physik 31. 340; C. 1925. I. 1947.) Prüfung einiger Regeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten bei Mehrfachlinien. (Ztschr. f. Physik 33. 849 bis 852. 1925. Utrecht, Univ.)

BECKER.

**M. Czerny**, *Messungen im Rotationsspektrum des HCl im langwelligen Ultrarot*. (Ztschr. f. Physik 26. 182; C. 1924. II. 1887.) Vf. teilt Messungen mit, bei denen zum erstenmal das Rotationsspektrum eines zweiatomigen Gases, *HCl*, im langwelligen Ultrarot in die einzelnen Absorptionsstreifen aufgelöst wurde. Die spektrale Zerlegung erfolgte durch Beugungsgitter. Im Gebiet von 42—100  $\mu$  wurden 7 Absorptionsmaxima gefunden, deren Wellenzahlen sehr nahezu konstante Differenz aufweisen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung dieser Messungen im Rotationsspektrum mit den Messungen von IMES (vgl. RANDALL u. IMES, Physical Review [2] 15. 152; C. 1921. I. 603) u. COLBY, MEYER u. BRONK (Astrophys. Journ. 57. 7; C. 1924. I. 9) im Rotationsschwingungsspektrum. (Ztschr. f. Physik 34. 227 bis 244. 1925. Berlin, Univ.)

K. WOLF.

**T. R. Merton** und **J. G. Pilley**, *Über eine Erweiterung des negativen Bandenspektrums des Stickstoffs*. Die Vff. nahmen mittelst der früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 107. 411; C. 1925. I. 1947) beschriebenen Apparatur eine Neuaufnahme u. Ausmessung des negativen Bandenspektrums von N vor. Die Isolierung der negativen Banden gelang besonders gut bei Verwendung von Entladungsröhren mit ca. 30 mm He u. einer Spur N u. Benutzung der Hochfrequenzentladung einer Teslaspule, wobei die positiven Banden nahezu verschwinden u. noch weitere Glieder des negativen Bandensystems beobachtet werden können. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt, insbesondere auch die Serienordnung der Bandenköpfe, die mit der früher von DESLANDRES gegebenen nicht gut, in sich jedoch besser übereinstimmt als diese. (Philos. Magazine [6] 50. 195—99. 1925. Hereford.)

KYROPOULOS.

**G. H. Dieke**, *Einige Bemerkungen über Fulchers Wasserstoffbanden*. (Vgl. auch Ztschr. f. Physik 32. 180; C. 1925. II. 890.) Die bisher gegebenen Deutungen der Regelmäßigkeiten, die von FULCHER (Physikal. Ztschr. 13. 1137. [1912] u. Astrophys. Journ. 37. 60 [1913]; vgl. auch CURTIS, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 107. 570; C. 1925. I. 1948) im sekundären H-Spektrum gefunden wurden, stimmen im Prinzip mit der von LENZ (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 21. 632; C. 1920. I. 104) überein. Vf. gibt eine davon abweichende Zusammenfassung der Regelmäßigkeiten. Der Unterschied in der Auffassung wird durch eine graph. Darst. der Regelmäßigkeiten in einem *m-v*-Koordinatensystem veranschaulicht, wo die Ordinate *m* die Rotationsquantenzahl, die Abszisse *v* die Schwingungszahl darstellt. Die Linien auf einer Horizontalen (mit gleichem *m*) bilden nach der erstereu Auffassung eine

Fulcherbande (Horizontalserie), während sich die Linien mit verschiedenen  $m$ -Werten gleichfalls zu einer Kurvenschar gruppieren u. die Erweiterung der Fulchertriplets (Vertikalserie) bilden. Vf. betrachtet die Vertikalserien als Bandenzweige u. die verschiedenen Vertikalserien als Banden einer Gruppe. Für die Entw. der Linien einer Vertikalserie gibt Vf. eine einfache Formel, welche in seiner Auffassung einfach die theoret. Formel der  $Q$ -Zweige ist, als die er die Vertikalserien deutet. Eingehende Diskussion im Original. (Philos. Magazine [6] 50. 173—79. 1925. Leiden.)

KYROPOULOS.

F. H. Newman, *Das Spektrum des Natriums bei niedrigen Spannungen*. Die Unterss. von ELDRIDGE (Physical Review. [2] 23. 685; C. 1924. II. 1772) am Hg-Dampf haben gezeigt, daß durch Vermeidung der Wrkg. der Raumladung im Entladungsröhr die von der Bohrschen Theorie geforderte schrittweise Linienemission auch experimentell zu realisieren ist. Dasselbe ist dem Vf. beim Na-Dampf gelungen durch Verwendung einer ähnlichen Entladungsröhre mit drei Elektroden. Die von einem Wolframglühdraht ausgesandten Elektronen wurden durch eine zwischen Gitter u. Glühkathode angelegte Potentialdifferenz beschleunigt u. Spektrogramme bei verschiedenen beschleunigenden Spannungen aufgenommen. Das Spektrum entwickelte sich bei dieser Anordnung in der Reihenfolge der angelegten Potentiale, wie es die Theorie voraussagt. Bei 2,2 V erschienen nur  $\lambda$  5896 u. 5890; bei 4,0 V wurden die Linien  $\lambda$  3303 u. 3302, bei 4,4 V 6161 u. 6154 u. bei 4,6 V die Linien 5688 u. 5683 angeregt. (Philos. Magazine [6] 50. 165—73. 1925. Exeter.)

KYROPOULOS.

M. A. Catalán und K. Bechert, *Der Bau des Spektrums des neutralen Kobaltatoms*. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 304—42. 1925. — C. 1925. II. 1129.)

W. A. ROTH.

L. A. Sommer, *Bemerkungen über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Ruthenium*. Im Gegensatz zu den Befunden von MEGGERS u. LAPORTE (Science 61. 635; C. 1925. II. 890) ergibt sich aus den Zeemaneffektbeobachtungen als Grundterm im Bogenspektrum des Ru ein „verkehrter“ Quintett-F-Term. Das magnet. Moment des Ru-Atoms beträgt mithin im Normalzustande 7 Bohrsche Magnetonen. (Naturwissenschaften 13. 840—42. 1925. Göttingen, Univ.)

JOSEPHY.

J. Errera und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der ultravioletten Absorptionsspektren von Dichloräthylen*. In einer früheren Unters. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 43. 150; C. 1925. II. 897) wurde ein großer Unterschied im Werte der Dielektrizitätskonstanten für die *cis*- u. *trans*-Form von Dichloräthylen festgestellt (*cis* 9,22; *trans* 2,28), der zeigte, daß die *cis*-Form einen Dipol von größerem elektr. Moment besitzt. In der vorliegenden Arbeit wird das Absorptionsspektrum der beiden Isomeren im Ultravioletten untersucht. Die Absorption setzt für beide Verb. bei  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  ein u. wächst ständig nach dem ultravioletten Ende des Spektrums hin. Die Absorption der *trans*-Form ist stärker als die der *cis*-Form. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten wächst von 1,3 ( $\lambda = 2594$ ) bis zu 3,9 ( $\lambda = 2200$ ). Der Unterschied in der Absorption ist derselbe für die reinen Substanzen wie für ihre Lsgg. in Hexan oder Alkohol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 2049—50. 1925.)

STEINER.

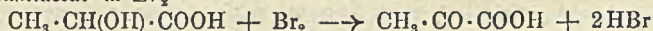
Lourens G. M. Baas-Becking und P. A. Ross, *Notizen über Mikrospektren*. I. *Das Absorptionsspektrum von Euglena*. Die Lichtabsorptionskurve von Euglena entspricht fast genau der von URSPRUNG (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 36. 73) angegebenen u. ähnelt der Chlorophyllkurve von WILLSTÄTTERS reinem Chlorophyll in wss. Suspension. (Journ. Gen. Physiol. 9. 111—14. 1925. Stanford.)

MÜLLER.

G. Kornfeld und H. Müller, *Zur photochemischen Bildung des Chlorwasserstoffs*. Von dem Gedanken ausgehend daß die photochem. B. von Chlorwasserstoff

aus den Komponenten als Indicator für geringe Lichtintensitäten benutzt werden könne, wird von den Vf. untersucht, 1. ob Proportionalität zwischen der absorbierten Lichtmenge u. den umgesetzten Chlormolekülen besteht, 2. wie das Verhältnis zwischen diesen u. der aufgenommenen Lichtmenge ist, u. 3. ob sich die Empfindlichkeit der Rk. gegebenenfalls steigern läßt. Die erste Frage wird mit Hilfe der Apparatur von BODENSTEIN u. DUX (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 297; C. 1914. I. 9) geklärt u. im Gegensatz zu BALY u. BARKER (Journ. Chem. Soc. London 119. 853; C. 1921. III. 584) gefunden, daß die vermutete Proportionalität besteht, selbst wenn der Intensitätsbereich von 1 bis  $\frac{1}{64}$  variiert wird. Zur Best. der photochem. Ausbeute werden Messungen der absorbierten Lichtmenge mit Hilfe einer Thermosäule angestellt. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß in einem bestimmten Gasgemisch bei  $\frac{1}{3}$  Atm. Chlordruck das Verhältnis der umgesetzten Molekeln zu absorbierten Lichtquanten  $2,54 \cdot 10^4$  beträgt. Für das empfindlichste Gemisch hat es den Wert  $1,10 \cdot 10^6$ . Trotz verschiedener Umänderungen der Apparatur läßt sich keine Steigerung der Empfindlichkeit herbeiführen. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 242—56. 1925. Berlin u. Hannover.) HANTKE.

Inanendra Chandra Ghosh und Kalipada Basu, *Die Bromierung von Milchsäure und Calciumlactat im Licht*. Vf. untersuchen die Rk. zwischen Milchsäure, bezw. Calciumlactat u. Br<sub>2</sub>.



in grünem u. blauem Licht; sie verläuft auch im Dunkeln mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Die Ergebnisse an Milchsäure sind möglicherweise infolge der Ggw. von Verunreinigungen etwas unregelmäßig; bei Ca-Lactat ist die Photork. bei nicht zu großem Br<sub>2</sub>-Überschuß unimolekular. Bei Milchsäure sind ca. 4 Quanten, bei Ca-Lactat in kleiner Konz. ( $\frac{1}{50}$ -n.) ca. 2, in größerer ( $\frac{1}{15}$ -n.) 1 Quantum zur Umwandlung einer Molekel in Brenztraubensäure erforderlich. (Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 2. 39—48. Dacca, Univ.) KRÜGER.

Hans Gaffron, *Über eine photochemische Wirkung des Hämatorporphyrins*. Eine Lsg. von Hämatorporphyrin in Serum absorbiert bei Tageslicht oder Bestrahlung mit einer Metallfadenlampe O<sub>2</sub>. Die Absorption, die sowohl manometr. als gasanalyt. gemessen wurde, wächst mit der Hämatorporphyrinkonz. u. der Stärke der Bestrahlung. Die Acidität des Serums war bei den Verss. dieselbe wie im strömenden Blut. Bei der Absorption werden die Eiweißkörper des Blutersums oxydiert, die Endprodd. der Oxydation sind Säuren u. NH<sub>3</sub>. Hämatorporphyrin, dem Blutersum zugesetzt, verbindet sich mit dem Serumeiweiß u. überträgt in dieser Bindung bestrahlt, O<sub>2</sub> auf das Eiweiß. Die photochem. Reaktionsfähigkeit wird durch die Verb. des an sich reaktionsträgen Farbstoffs mit Eiweiß erzeugt. Ähnlich verhalten sich auch andere Farbstoffe, z. B. Chlorophyll. (Naturwissenschaften 13. 859—60. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Biol.) JOSEPHY.

Arrigo Mazzucchelli und Angelina Vercillo, *Über den Brechungsindex einiger Perchlorate in wässriger Lösung*. Anschließend an ihre Unterss. über die D. von NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> u. NaClO<sub>4</sub> in wss. Lsgg. (Gazz. chim. ital. 52. 147; C. 1925. I. 1274) bestimmen Vf. den Brechungsindex von NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> u. HClO<sub>4</sub> in wss. Lsg. verschiedener Konz. bei 15 u. 25°. Als Mittelwerte wurden gefunden für NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,2479, für NaClO<sub>4</sub> 0,1844 u. für HClO<sub>4</sub> 0,2108. Die entsprechenden Werte für das molekulare Brechungsvermögen sind dann 29,13; 22,58; 21,18. (Gazz. chim. ital. 55. 498—501. 1925.) GOTTFRIED.

B. Gudden und R. Pohl, *Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Kristallen*. Krit. Bemerkungen zu der Arbeit von LENZ (Physikal. Ztschr. 26. 365; C. 1925. I. 1333). Eine Temperaturabhängigkeit lichtelektr. Primärströme kann sowohl auf Änderung der Lichtadsorption als auch auf einer Änderung in Abwanderung bezw.

Ersatz der Elektronen beruhen. Vff. belegen den großen Einfluß der Temp. auf die spektrale Verteilung der Lichtabsorption u. damit der lichtelekt. Leitung mit Messungen an gelbbraun verfärbten, lichtelekt. leitenden *NaCl* Krystallen. Bei *ZnS* u. *Diamant* findet sich lichtelekt. Leitung nur in dem langwelligen Ausläufer der konstitutionellen ultravioletten Absorptionsbande. Kathodenstrahlen im Krystallinnern wirken durch Elektronenstoß ebenso wie Licht im *hν*-Absorptionsprozeß. Es fehlt jeder Anhalt dafür, daß die Elektronen, die in den beobachteten Strömen wandern, mit den von außen hineingeschossenen ident. u. nicht durch Elektronenstoß aus dem Gitter abgespalten sind. (Physikal. Ztschr. 26. 481—83. 1925. Göttingen, Univ.) K. WOLF.

B. Gudden und R. Pohl, *Zum Nachweis des selektiven Photoeffekts.* (Vgl. BINGEL, Ztschr. f. Physik 21. 229; C. 1924. I. 1746.) Vff. beschreiben ein Verf., mit dem man den selektiven Photoeffekt statt in den üblichen Vakuumzellen in der Grenzschicht zwischen einem Alkalimetall (auf destillierter Alkalimetallschicht) u. einem festen, durchsichtigen Isolator (Platte aus *Steinsalz*, *Quarz*, *Uviolglas*) nachweisen kann. Skizze der Versuchsanordnung im Original. Es wurden *Li*, *K*, *Na* untersucht. Die Verss. zeigen, daß es nicht auf die Richtung des elektr. Feldes ankommt. Der Effekt ist keineswegs geringer, wenn das Alkalimetall Anode statt Kathode ist. Die Orientierung des elektr. Lichtvektors ist auch dann ohne Einfluß, wenn die Metalloberfläche einwandfrei spiegelt. Die ganze Erscheinung bleibt aus, wenn die Isolatorplatte vor dem Aufdestillieren des Metalles besonders gut gereinigt u. getrocknet worden ist. Vff. schließen aus diesen experimentellen Feststellungen, daß die Erscheinung ihren Sitz nicht an der eigentlichen Metalloberfläche hat, sondern daß fein verteiltes Alkalimetall in einer dem Auge unsichtbaren Zwischenschicht eingebettet ist u. diese „Zentren“ Sitz der lichtelekt. Wrkg. sind. (Ztschr. f. Physik 34. 245—48. 1925.) K. WOLF.

B. Gudden und R. Pohl, *Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. GYULAI, Ztschr. f. Physik 32. 103; C. 1925. II. 454 u. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die lichtelekt. Leitung des mit Röntgenlicht verfarbten *NaCl* bei  $+80^\circ$  u.  $+20^\circ$  absol. Das Maximum lichtelekt. Wrkg. verschiebt sich gegenüber Zimmertemp. beträchtlich zu kürzeren Wellenlängen u. scheint beim absol. Nullpunkt bei rund  $380 \mu$  zu liegen. (Ztschr. f. Physik 34. 249—54. 1925. Göttingen, Univ.) K. Wo.

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

Friedrich Müller, *Fortschritte der Elektrochemie in den letzten 10 Jahren.* (Vgl. S. 22.) Bericht über technische Elektrochemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 933—41. 1925. Dresden.) JUNG.

Robert Saxon, *Elektrolytische Auflösung von Kupfer.* Übersichtet man eine am Boden des Elektrolysiergefäßes befindliche Kathode aus Fe mit *Pyrit*, so geht dessen Fe bei Anwendung einer Anode aus Gaskohle oder Ferrochrom in Form von *FeSO*<sub>4</sub> u. weniger *Fe*<sub>2</sub>(*SO*<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in Lsg. (Elektrolyt 10% *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub>) bei einer Spannung von 15 Volt. Ersetzt man den *Pyrit* durch *Kupferkies*, so geht Fe in Lsg. u. *CuS* schwimmt um die Anode herum an der Oberfläche der Fl. Kehrt man nach Zers. des *Kupferkieses* die Richtung des Stromes um, so wird das *CuS* von der Anode fortgetrieben u. *Cu* an der neuen Kathode abgeschieden. Es entsteht nur wenig *Fe*<sub>2</sub>(*SO*<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Wahrscheinlich trägt das *Cu* im *Kupferkies* negative Ladung u. ist dort nicht als *Cu*<sub>2</sub>*S* vorhanden. Möglicherweise wird der bei der Elektrolyse in Freiheit gesetzte *H*<sub>2</sub>*S* zu *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> oxydiert. (Chem. News 131. 197—98. 1925.) HERTER.

J. A. Crowther und R. J. Stephenson, *Eine Studie über den elektrolytischen Unterbrecher.* Verss. zur Aufklärung des stromunterbrechenden anod. Vorgangs im Wehneltunterbrecher durch oszillograph. u. Stromdichte-Potentialmessungen. Ein-

gebende Beschreibung der Erscheinungen. (Philos. Magazine [6] 50, 86—96. 1925. Reading.)

KYROPOULOS.

**W. J. H. Moll** und **H. C. Burger**, *Ein neues Vakuumthermoelement*. Um ein Urteil über die Möglichkeit der Leistungsfähigkeit des Thermoelements, insbesondere bezüglich seiner Empfindlichkeit u. Einstellungsgeschwindigkeit zu erlangen, werden diese beiden ausschlaggebenden Faktoren für ein „ideales“ Thermoelement, d. h. ein solches, bei dem nur Strahlungsverluste vorhanden, berechnet. Als Grundlage der Konstruktion benutzen die Vff. ihre sogen. „Thermofolie“. Diese wird hergestellt durch Zusammenlöten mittels Silbers zweier ziemlich dicker Platten z. B. aus Manganin u. Konstantan. Nach Wegpolieren des überschüssigen Silbers verbleibt nur eine schmale silberne Lötfläche. Längs dieser wird dann die Platte bis zu einer Dicke von 0,001 mm ausgewalzt. Aus dieser dünnen Folie werden die Thermolemente in schmalen Streifen gewonnen, indem die ganze Rückseite der Folie sowie schmale Streifen der Vorderseite mit einem Firnis überzogen werden, u. das freibleibende Metall in HNO<sub>3</sub> aufgelöst wird. Statt der Berührung wird kolloidalen Kohlenstoff in wss. Lsg. aufgebracht. Das Thermoelement wird nach Art eines Lampenglühfadens in einem Lampensockel auf Drähten befestigt durch Anlöten mit Silber. Der Glasballon wird wie bei einer Lampe an eine Hochvakuumpumpe geschlossen u. zur Austreibung von Gasresten auf 300° erhitzt, während Hg-Dampf u. andere Verunreinigungen mit fl. Luft ausgefroren werden. Hierauf wird abgeschmolzen. Die Empfindlichkeit des Elementes beträgt bis zu 70% des idealen. Der Energiebedarf pro Mikrovolt beträgt 10<sup>-8</sup> cal. sec<sup>-1</sup>. Durch besondere Formgebung der Lötstelle, die auf Vergrößerung der wirksamen Oberfläche hinausläuft, läßt sich die Empfindlichkeit vergrößern, wodurch jedoch der Energiebedarf pro Mikrovolt steigt. (Philos. Magazine [6] 50, 618—24. 1925. Utrecht.)

KYROPOULOS.

**W. I. H. Moll** und **H. C. Burger**, *Das Thermorelais*. Die Konstruktion stellt eine Anwendung des vorst. beschriebenen Vakuumthermoelements dar. Die Thermofole liegt in der Längsachse des zylindrischen Glasballons u. besteht abwechselnd aus einem Konstantan-, einem Manganin- u. einem zweiten Konstantanstreifen, enthält mithin zwei Lötstellen. Die Vorr. dient zu Ersatz u. Verschärfung der Spiegel-Skalenablesung mit Lichtzeiger. Ihre Wirkungsweise sei kurz angedeutet: Wird ein Lichtfleck auf das mittlere Streifen der Thermofolie projiziert, so werden die beiden Lötstellen im allgemeinen ungleich erwärmt u. das Thermolement-Galvanometer wird einen Ausschlag zeigen. Dieser kann durch Verschieben des „Relais“, d. h. gleiche Erwärmung beider Lötstellen zum Verschwinden gebracht werden. Eine geringe Spiegeldrehung wird erneuten Ausschlag hervorrufen u. zwar in verschiedenem Sinne, je nach Drehrichtung u. je nachdem welche der beiden Lötstellen hierbei stärker erwärmt wird. (Philos. Magazine [6] 50, 624—26. 1925. Utrecht.)

KYROPOULOS.

**E. J. Williams**, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger verdünnter flüssiger Amalgams*. Die Messungen des Vfs. unterscheiden sich von früheren hauptsächlich durch Erweiterung des Temp.-Gebietes nach höheren Temp. bis zu 300°. Die Amalgams wurden in Glascapillaren gefüllt u. diese vor den Messungen zur Vermeidung von Luftblasen besonders sorgfältig erhitzt. In die U-förmig aufgebogenen Enden der Capillare tauchten die besonders sorgfältig ausgebildeten Zuleitungen aus Platindraht, die aus Glasröhrchen ragten, welche mit Quecksilber gefüllt waren u. die kupfernen Zuleitungen zur Meßbrücke enthielten. Die Meßgenauigkeit betrug 10<sup>-4</sup> Ω; die Temp. wurden durch siedende Fl. gehalten. Es wurden benutzt: W., A., Anilin, Diäthylanilin, Eugenol, Glycerin u. Diphenylamin mit den Kpp. 100, 129, 184, 221, 256, 288 bezw. 300°. Untersucht wurden: Cd-Amalgam von ca. 0,009—3,8%, In-Amalgam ca. 0,1—3,0%, Mg-Amalgam 0,5—0,25%. Für letzteres

wurde die Meßcapillare so ausgebildet, daß das Amalgam in dieser selbst im Vakuum dargestellt u. gemessen werden konnte. Zur Kontrolle wurde noch reines Hg gemessen. Für den Widerstand des letzteren zwischen 0 u. 300° wird eine Formel aufgestellt, die die gefundenen Werte gut darstellt. Für Cd-Amalgam wird eine quadratische Form aufgestellt für die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Konz. Beim In-Amalgam ist diese Abhängigkeit nahezu linear. Beim Mg-Amalgam konnte sie nicht genau geprüft werden, da bei Zimmertemp. ca. 0,25% Mg bereits als Sättigungskonz. gefunden wurde. Betrachtet man statt der Gewichtsprocente die Atomprozentgehalte, so ist die Einw. auf das Leitvermögen des Hg im untersuchten Konz.-Gebiet für diese Metalle merklich die gleiche. (Philos. Magazine [6] 50. 589—99. 1925. Swansen.)

KYROPOULOS.

E. J. Williams, *Die Wirkung eines Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand flüssiger Metalle und Legierungen*. Vf. geht von der Überlegung aus, daß Widerstandsänderungen unter der Einw. eines Magnetfeldes in einer metall. Flüssigkeitssäule zweierlei Ursachen haben können: 1. die eigentliche Widerstandsänderung des Metalles; 2. eine Widerstandsänderung infolge von Energieverlusten, die durch die Aufrechterhaltung hydrodynamischer Strömungen entstehen, welche ihren Ursprung in der Feldwrkg. auf den elektr. Strom haben. Das Verhältnis von Widerstandsänderung zu Widerstand aus der ersten Ursache muß unabhängig von den Rohrabmessungen sein. Die Widerstandsänderung aus 2. wird ausführlich diskutiert u. quantitativ in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen abgeleitet. Die Ergebnisse werden für einige Spezialfälle auf die Experimentalunters. früherer Autoren angewandt, woraus sich ergibt, daß die von ROSSI (Nuov. Cim. [6] 2. 337 [1911]) an Bi-Amalgamen beobachtete Widerstandsänderung im magnet. Feld eine solche der ersten Art ist, ebenso wie die von BERNDT an geschmolzenem Bi beobachtete. In den meisten bisher beobachteten Fällen überwiegt jedoch der hydrodynam. Effekt. (Philos. Magazine [6] 50. 27—46. 1925. Swansen.)

KYROPOULOS.

Heinrich Goldschmidt und Harald Aarflot, *Die Leitfähigkeit einiger mittelstarker Säuren in Methylalkohol und ihre katalytische Wirkung*. Es werden die Leitfähigkeiten von Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure u. Pikrinsäure in absol. u. wasserhaltigem Methylalkohol gemessen, nach Ostwalds Verdünnungsgesetz der Dissoziationsgrad u. die Affinitätskonstante berechnet u. der wahre Dissoziationsgrad  $\alpha$  nach Bjerrums Theorie, die wahre Affinitätsgröße  $K_0$  u. die Aktivitätskonstante  $k$  ermittelt. Die in Tabellenform aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß Trichlorbuttersäure u. Trichloressigsäure vom W. in derselben Weise beeinflusst werden, während Pikrinsäure etwas abweicht. Die Aktivitätskonstante  $k$  wird aus

der Gleichung:  $-\log K_0 = -\log \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} + k\sqrt{\alpha c}$  berechnet; sie beträgt für Tri-

chlororessigsäure u. Pikrinsäure 2, für Trichlorbuttersäure 1,3 u. zeigt bei den beiden erstgenannten einen deutlich fallenden Gang bei steigendem Wassergehalt des Methylalkohols. Bei hohem Dissoziationsgrad scheint die angewandte Gleichung nicht mehr gültig zu sein, wie bei den größeren Wassergehalten der Pikrinsäurelsg. das starke Ansteigen von  $k$  bei fallender Pikrinsäurekonz. andeutet. Die Leitfähigkeitskurven von HCl, HBr, HJ werden der Berechnung des wahren Dissoziationsgrades  $\alpha$  zu Grunde gelegt u. mit ihrer Hilfe die  $\alpha$ -Werte für Trichloressigsäure u. Pikrinsäure berechnet. In Methylalkohol zeigen sich zwischen den nach verschiedenen Halogenwasserstoffen berechneten Werten für dieselbe Säure nur geringe Unterschiede, dagegen ist in Äthylalkohol. Lsg. ein deutliches Fallen in der Richtung HCl, HBr, HJ für die  $\alpha$ -Werte der Säure bei gleicher Verd. zu bemerken. Daher nehmen auch die hieraus berechneten Aktivitätskonstanten in dieser Reihenfolge ab, während die Affinitätskonstanten kaum voneinander differieren.

Die Halogenwasserstoffe sind also in äthylalkohol. Lsg. nicht vollkommen dissoziiert, wie die Unterschiede in den  $\alpha$ -Werten beweisen. Mit Hilfe der in Methylalkohol gewonnenen  $\alpha$ -Werte für Pikrinsäure u. Trichlorbuttersäure wird aus *Esterifikationsverss.* mit einigen Säuren (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 30 [1912]) (*Essigsäure, Buttersäure, i-Buttersäure, i-Valeriansäure, Heptylsäure, Laurinsäure, Phenyllessigsäure, Benzoesäure*) der Quotient  $k/k_H$  ( $k$  = Geschwindigkeitskonstante der Esterifikation) berechnet u. mit dem entsprechenden Wert für 0,05-n. HCl verglichen. Weiterhin wird der Einfluß des W. auf die Esterifikation in Methylalkohol untersucht. Die Berechnung der alten Verss. mit hoher Wasserkonz. (l. c.) zeigt erhebliche Abweichung von der Theorie, deshalb werden neue Verss. mit geringeren Wasserkonz. ausgeführt, die sich gut an die Forderungen der Theorie anschließen. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 312—33. 1925. Oslo, Chem. Lab. d. Univ.) HANTKE.

James Stuart Willcox und Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Die Dissoziationskonstanten von seleniger Säure*. Die  $p_H$ -Werte bei verschiedenen Stufen der Neutralisation wss. 0,05 molarer Lsgg. von  $SeO_2$  mit NaOH werden mit Hilfe verschiedener Indicatoren bestimmt u. daraus die Dissoziationskonstanten  $K_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$  u.  $K_2 = 0,87 \cdot 10^{-8}$  berechnet. Zur Titration der ersten Dissoziationsstufe ist p-Nitrophenol, für die zweite Thymolphthalein (auf stark blau) am geeignetsten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1543—46. 1925. Nottingham, Univ.) KRÜGER.

Hikoo Saegusa, *Über die Variation der Restladung und des Verhältnisses der elektrischen Leitfähigkeit zur Kapazität mit der Temperatur*. (Vgl. The science reports of the Tōhoku imp. univ. 13. 179; C. 1925. I. 2616). Die an Quarz, Glimmer, Steinsalz, Selenit, Mikroklin, Scheelit u. Baryt durchgeführten Verss. zeigen, daß das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Kapazität mit der Temp. allmählich zunimmt, ab der maximalen Temp. der Restladung rasch zunimmt u. hierauf sich stetig einem Sättigungswert nähert. Beim Selenit bleibt das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Kapazität konstant, bis alles Krystallwasser ausgetrieben worden ist; hierauf nimmt es rasch mit der Temp. zu. Die Variation der Restladung mit der Temp. ist hauptsächlich der Leitfähigkeitsänderung zuzuschreiben. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 321—34. 1925.) K. WOLF.

Hikoo Saegusa, *Weitere Versuche über die Variation der Restladung und des Verhältnisses der elektrischen Leitfähigkeit zur Kapazität mit der Temperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte Ambroid (Preßernstein, deutsches Fabrikat), Papier, Paraffin, Ebonit, Glas. Das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Kapazität zeigt daselbe Verh. wie bei Krystallen. Die maximale Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme erfolgt bei einer höheren Temp. in guten Isolationsmaterialien als für schlechte Isolatoren. Die Variation der Restladung u. der Leitfähigkeit mit der Temp. ist für Ambroid dieselbe wie für Glimmer. (The science reports of the Tōhoku imp. univ. 14. 335—41. 1925.) K. WOLF.

T. J. Jones, *Der elektrische Widerstand von Quecksilber im Magnetfeld*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine Übersicht über bisherige Unters., an die sich die Beschreibung der eigenen Verss. über den Transversaleffekt (elektr. Strom senkrecht zu den magnet. Kraftlinien) schließt. Zur Aufnahme des Hg diente einmal eine gerade Glascapillare mit Zuleitungen außerhalb des Feldes, ein andermal eine doppelt U-förmige Glascapillare, deren Länge bedeutend größer sein konnte, mit Zuleitungen im Magnetfeld. Der Gesamtwiderstand war von der Größenordnung von  $10^{-2}$  Ohm; die Feldstärken erreichten bis zu 10 Kilogauss. Die Kürze der Beobachtungszeit an der die Änderungen messenden Thomsonbrücke ermöglichte das Arbeiten frei von Störungen durch Thermostrome u. Joulewärme. Der Capillaren-durchmesser variierte zwischen 3 u. 7 mm, die hindurchgeleiteten Ströme zwischen



0,5 u. 5 Amp, die Feldstärken zwischen 2 u. 10 Kilogauss. Es wurde untersucht die Abhängigkeit der Widerstandsänderung  $\delta R$  von der Feldstärke, der Stromstärke, dem Rohrdurchmesser, dem Polabstand, der Art der Zuleitung u. der Temp. Für konstante Temp. u. Zuleitungen außerhalb des Wirkungsbereiches des Feldes ergab sich unter den Versuchsbedingungen eine einfache Beziehung zwischen  $\delta R$  u. diesen Faktoren, die ihre rationelle Begründung durch WILLIAMS (vorst. Ref.) fand unter Annahme turbulenter Bewegung des Hg. Weiter wurde  $\delta R$  unabhängig vom Widerstand im Feld u. wachsend mit steigender Temp. gefunden. Diese Temp.-Abhängigkeit läßt sich ursächlich auf die Änderung der D. u. Viscosität des Hg zurückführen. Ein Zusatz von 3% Cd zum Hg verringerte  $\delta R$  ein wenig. (Philos. Magazine [6] 50. 46—60. 1925. Swansea.) KYROPOULOS.

**Mitsuru Satô**, *Einige Versuche über kontaktelktrische Schichten*. Erstarren geschmolzene Dielektrika, wie Wachs oder Harz, auf einer Metallplatte, so erscheint nach dem Ablösen der Schicht eine Oberflächenladung auf der Kontaktfläche des Dielektrikums. Vf. beschreibt Verss. mit Harz u. Carnaubawachs auf Al, Zn, Fe, Sn, Cu. Es zeigt sich, daß die Oberflächenladung aus elektr. Doppelschichten besteht. Weitere Verss. ergaben, daß die elektr. Schichten nur durch den Kontakt zwischen Dielektrika mit Metallen oder anderen Dielektrika verursacht werden. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 14. 313—21. 1925.) K. WOLF.

**J. Galibourg**, *Thermoelektrizität der Metalle und Legierungen*. Nach einer histor. u. theoret. Einleitung werden die Anwendungen der Thermoelektrizität auf die Metallunterss. sehr eingehend an Hand von Beispielen besprochen. Eine Anwendung der thermoelekt. Kraft bei der Klassifizierung von Legierungen im Laboratorium ist nicht möglich, da die Unterschiede elektromotor. Kraft zu klein sind. Z. B. alle Legierungen des Cu u. Al geben in bezug auf Fe 1,244 bis 1,441 Millivolt. Eine Ausnahme bildet nur Ni-Messing, wo die Methode eben auch nur erfolgversprechend ist. Auch zur Ermittlung des Härtingsgrades eignet sich die Thermoelektrizität nicht, da aus den Verss. hervorgeht, daß die entwickelten Kräfte zu schwach sind, um hierauf eine Methode aufzubauen. Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Kurven  $E = f(t)$  u. stellt die Übereinstimmung zwischen der klass. Theorie von THOMSON u. den aus den Verss. erhaltenen Kurven fest. (Rev. de Métallurgie 22. 400—34. 527—38. 610—25. 1925.) WILKE.

**Gustav Heckmann**, *Bemerkung zur Gittertheorie der Piezoelektrizität*. Die Bornsche Theorie der Piezoelektrizität, Enzyklop. d. Math. Wiss. V, 25, §§ 10—13, bedarf hinsichtlich der tensoriellen Piezoelektrizität aller Krystalle sowie der vektoriellen derjenigen mit Dipolmolekülen der Erweiterung. (Ztschr. f. Physik 33. 646 bis 647. 1925. Göttingen, Univ.) CASSEL.

**E. Giebe und A. Scheibe**, *Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Krystallen*. Vf. verwenden zur Messung der Piezoelektrizität eine Methode, welche darauf beruht, daß eine größere Anzahl unregelmäßig geformter u. orientierter kleiner Krystalle oder Krystallsplitter zu longitudinalen elast. Eigenschwingungen durch ein elektr. Wechselfeld angeregt werden. Die Rückwirkung der elast. auf die elektr. Schwingungen wird mit einem Telefon beobachtet. Piezoelektrizität wurde bei folgenden Substanzen festgestellt: monoklin sphäenoid.;  $LiSO_4 \cdot H_2O$ , *d*-Weinsäure, *d*-weinsaures K, Na u.  $NH_4$ , Rohrzucker. Monoklin domat.; Skolezit. Rhomb. bisphenoid.;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , Ameisensaures Sr, Saures *d*-weinsaures K u.  $NH_4$ , *d*-weinsaures K-Na, Asparagin. Rhomb. pyramidal; Resorcin, Triphenylmethan,  $NH_4$ -Oxalat. Tetragonal skalenoeodr.;  $(NH_4)_2H_2PO_4$ , Harnstoff,  $(C_2H_5)_2NJ$ . Tetragonal trapezoedr.;  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ . Ditetragonal pyramidal; Pentaerythrit. Trigonal trapezoedr.; Quarz, Benzil, Ditrional

pyramidal;  $Ag_3 \cdot AsS_3$ , *Turmalin*. Tetraedr. pentagondodekaedr.;  $NaClO_3$ ,  $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ . Bei  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  u.  $Ag_3SbS_3$  wurde keine Piezoelektrizität nachgewiesen, obwohl auch diese Krystalle wie die vorangehenden polare Achsen besitzen. Da dieses vielleicht auf ein Versagen der Methode aus äußeren physikal. oder chem. Gründen zurückzuführen ist, glauben Vf. eine Parallelität zwischen piezoelekt. Verhalten der Krystalle u. der Anwesenheit polarer Achsen zu erblicken. Bei den Stoffen ohne polaren Achsen wurde ohne Ausnahme keine Piezoelektrizität gefunden. Untersucht wurde von diesen Substanzen *Oxalsäure*,  $KCl$ ,  $CuSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $KClO_3$ ,  $CaCO_3$ . (Ztschr. f. Physik 33. 760—66. 1925. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

BECKER.

P. Tartakowsky, *Über den Diamagnetismus und den anomalen Zeemaneffekt*. (Vgl. PAULI, Ztschr. f. Physik 16. 155; C. 1924. I. 617.) Auf Grund der Annahme, daß auch bei dem Diamagnetismus die anomale Präzessionsfrequenz, die bei dem anomalen Zeemaneffekt anzunehmen ist, in Wrkg. tritt, wird für die magnet. *Susceptibilität* eine Formel abgeleitet, gemäß welcher Vf. die diamagnet. Susceptibilitäten von  $He$ ,  $Li^+$  u. der Alkalimetalle  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Cs$  berechnet. (Ztschr. f. Physik 34. 216—26. 1925. Leningrad.)

K. WOLF.

J. Dickinson, *Über die elektrische Aufladung von Gasen durch Oberflächenverbrennung*. Vf. untersuchte Sinn u. Größe der elektr. Aufladung des Verbrennungsraumes u. der Abgase beim Verbrennen von *Leuchtgas-Luftgemischen* verschiedener Zus. sowohl bei Oberflächenverbrennung, als auch bei dauernder Wärmezufuhr. Die genau beschriebene Apparatur bestand wesentlich aus einem mit Brocken aus feuerfestem, porösen Material beschickten schmiedeeisernen Rohr u. einem Weißblechkasten. Beide waren voneinander u. vom Raum u. sonstigen Gerätschaften elektr. isoliert u. untereinander u. mit der Gaszuleitung bzw. einer Pumpe durch isolierende Glasrohre verbunden. Das eiserne, heizbare Verbrennungsrohr, sowie der Weißblechkasten konnten mit einem geeichten Elektrometer nach C. T. R. WILSON verbunden werden. Gemessen wurde die Aufladung in Volt in Abhängigkeit von der Durchströmungszeit. Bei Oberflächenverbrennung nehmen die Abgase negative Ladung an, das Verbrennungsrohr positive. Die wachsende negative Ladung nimmt rasch ab von dem Zeitpunkt an, wo die Flammenverbrennung zugelassen wird oder spontan eintritt, um mit der Zeit in positive Ladung überzugehen. Dementsprechend sind die Verhältnisse umgekehrt im Verbrennungsrohr. In diesem ist die Aufladung ständig positiv während der Oberflächenverbrennung. Bei flammender Verbrennung sind die Verhältnisse komplizierter: Zu Beginn nimmt das Rohr wachsende negative Ladungen an, die alsbald abnehmen u. in positive — also gleichsinnige mit den Abgasen — übergehen. Dies läßt sich so deuten, daß bei Flamme die „Aktivierung“ durch Elektronenaustritt geringer ist u. ein Teil überschüssiger positiver Ionen in Abgase verbleibt. Die Wrkg. dieser geringeren Aktivierung macht sich auch in der Tat geltend in langsamerer B. der Verbrennungsprodd., geringerer Strahlung, gleichmäßigerer Wärmeverteilung, aber niedrigerer Temp. des Verbrennungsrohres. Die Potentialzeitkurven sind Sättigungskurven; nach ca. 12 Min. ist das Potential konstant. Für Gemische verschiedener Zus. ergibt sich folgendes Bild für *Flammenverbrennung* bezüglich der Aufladung des Verbrennungsraumes: Verkürzung des Gebietes negativer Aufladung mit wachsendem Gasgehalt, Beschleunigung der positiven Aufladung. Bei reicheren Gemischen von ca. 12—18,5% folgt auf den raschen Anstieg positiver Ladung eine ebenso rasche Abnahme, die in wenigen Minuten zu einer ganz schwachen positiven Sättigungsaufladung führt. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei *Oberflächenverbrennung*: noch bei 9,5% wird starke positive Aufladung gefunden, die nach ca. 12 Min. ihren Sättigungswert erreicht. Mit zunehmendem Gasgehalt nimmt die positive Aufladung rasch ab, erreicht in kürzerer Zeit ihren Sättigungswert, der für wachsende Gas-

gehalte immer kleiner wird. Das Gemisch mit 15,8% gibt überhaupt keine Aufladung mehr, mit reicheren Gemischen tritt Zeichenwechsel in der Aufladung ein u. die Potentialkurven verlaufen symm. auf der negativen Seite. Das „theoretische“ Gemisch für vollkommene Verbrennung liegt bei 16% u. macht sich sonach durch das Fehlen jeglicher Aufladung bemerkbar. Dies wird auch durch Darst. der Versuchsergebnisse als Aufladungsgeschwindigkeits-Gasgehaltskurven veranschaulicht. Glühelktronenemission beeinflußt die Ergebnisse nicht merklich, wie Leervers. zeigten. Die Temp.-Verteilung längs des Verbrennungsrohres wurde besonders bestimmt. Das Maximum der Temp. wird rasch nahe der Einlaßöffnung des Gases erreicht, von wo aus die Temp. sehr rasch abfällt. (Philos. Magazine [6] 50. 225 bis 241. 1925. Newcastle-upon-Tyne.)

KYROPOULOS.

**E. Schreiner** und **O. E. Frivold**, *Kryoskopische Messungen zur Prüfung der Debye-Hückelschen Theorie für Elektrolyte in organischen Lösungsmitteln*. Vf. haben Gefrierpunktmessungen an möglichst verd. Lsgg. von Elektrolyten in organ. Lösungsm. ausgeführt. Als kryoskop. Lösungsm. eignete sich am besten *cyclo-Hexanol*, dessen kryoskop. Konstante  $E = 38,22^\circ$  für 1 Mol. pro l ist, die DE. = 15,0 bei 25°. Die Messungen an *LiCl* stimmen mit der Theorie gut überein. Der Ionenradius wurde zu  $2,80 \cdot 10^{-8}$  cm berechnet. (Naturwissenschaften 13. 859. 1925. Oslo.)

JOSEPHY.

**Edward Richard Jones** und **Charles B. Bury**, *Kryoskopische Messungen in Benzol*. Die mit dem Nitroblz. gemachten Erfahrungen werden nunmehr auch auf das Bzl. ausgedehnt (vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2219; C. 1925. I. 1053.) Analog den Vers. mit Nitroblz. werden die Messungen in Bzl. mit  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$  (neu),  $Na_2SO_4$ , 0–10  $H_2O$  u.  $H_2O$  ausgeführt, die entsprechenden  $H_2O$ -Dampfdrucke sind 0,0, 4,40 u. 6,76. Die Werte werden nach der Formel

$$\Delta t_u + \Delta t_w = K[n_u + Cn_r] / [n_u + (1 + C)n_r]$$

(l.c.) berechnet. Naphthalin, Anisol, p-Dibromblz., Campher u. Azobzl. geben Werte, welche näher an den theoretischen liegen, als sie sich nach der van't Hoff'schen Gleichung berechnen. Für die Konstante  $k$  ergibt sich 66,95, woraus sich die van't Hoff'sche Konstante zu 52,27 u. die latente Lösungswärme für Bzl. zu 29,53 berechnet. Solvatbildung läßt sich bei Pikrinsäure u. Trinitrotoluol nicht nachweisen, da sie durch Assoziation maskiert wird, bei Triphenylmethan läßt sie sich wegen zu geringer Löslichkeit nicht endgültig sicherstellen. Im allgemeinen verhalten sich Substanzen in Bzl. eher anormal als in Nitroblz. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1947–51. 1925. Univ. Coll. von Wales, Aberystwyth.)

TAUBE.

**Franklin A. Giacomini**, *Die Temperaturabhängigkeit der Molekularwärmen der Gase, speziell des Ammoniaks, Methans und Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen*. Die Vers. wurden im Hinblick auf den außerordentlich starken Abfall von  $C_v$  bei Wasserstoff bei tiefen Temp. bis zu Werten für ein einatomiges Gas angestellt u. bezweckten besonders die Ermittlung der relativen  $C_v$ -Werte für die einzelnen Gase. Als solche kamen hauptsächlich Gase mit kleinem molekularem Trägheitsmoment in Frage, da bei ihnen am ehesten eine wasserstoffähnliche Temp.-Abhängigkeit von  $C_v$  zu erwarten war. Die auf Anregung von NERNST gewählte Versuchsmethode zu Vergleichsmessungen von  $C_v$  beruht auf der Best. des Druckanstieges mittels eines empfindlichen Membranmanometers, der einem kleinen elektr. Induktionsstoß folgt, der in einer kleinen Konstantanfolie erzeugt wird, die sich inmitten des Versuchsgefäßes befindet. Die nur flüchtig angedeutete Apparatur u. Meßtechnik soll später gesondert beschrieben werden. Beide wurden durch Messung von  $C_v$  für  $H_2$  auf Brauchbarkeit geprüft u. sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von EUCKEN gefunden. Die  $C_v$ -T-Kurven für  $CH_4$  u.  $NH_3$ , die bis zu ca. 90 bezw. 230° K. herab verfolgt wurden, deuten auf Abnahme der Rotationsenergie der Moll., indem sie mit fallender Temp. unter den Wert für starre Moll. sinken. Sie zeigen

also dieselbe Eigenschaft, die von NERNST für H<sub>2</sub> vorausgesagt u. von EUCKEN gefunden wurde. Die C<sub>v</sub>-Werte betragen für CH<sub>4</sub> bei 83° K. 5,30 cal. u. für NH<sub>3</sub> bei 229° K. 5,55 cal. Beim NH<sub>3</sub> erfolgt der Abfall von C<sub>v</sub> ganz besonders rasch. (Philos. Magazine [6] 50. 146—56. 1925. Sterling, Col., U. S. A.) KYROPOULOS.

**A. Predwoditelew**, *Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel.* (Vgl. KEMBLE u. VLECK, Physical Review [2] 21. 653; C. 1924. I. 1159.) Vf. stellt eine Formel auf, die den Temperaturgang der Rotationswärme des H<sub>2</sub> liefert. Ferner wird der Zusammenhang zwischen der Rotationswärme u. dem Kp. des H<sub>2</sub> abgeleitet. In dem Temperaturintervall von 35—500° absol. wird der Temperaturgang der Rotationswärme übereinstimmend mit dem Experiment wiedergegeben. Mathemat. Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. Physik 34. 178—83. 1925. Moskau.) K. WOLF.

**Michael Zack**, *Über das Überströmen eines wirklichen Gases aus einem Gefäße in ein anderes bei unveränderlichem Gefäßrauminhalt.* Mathemat. Unterss. über das Verh. wirklicher Gase beim Überströmen von einem Gefäß in ein anderes im Gegensatz zu dem schon von ZEUNER (Techn. Thermodynamik, Bd. I. 173) geprüften Verh. vollkommener Gase. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 24. 111—12. 1925. Köln.) - SPLITTGERBER.

**Shinroku Mitsukuri, Tatsuo Rokkaku und Takeo Watase**, *Die Dampfdrucke von Chlorwasserstoff auf wässrige Lösungen.* I. (Vgl. PARKER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2017; C. 1924. I. 1334.) Die von Vf. angewandte Methode besteht in folgendem: Luft, die mit Dampf der Chlorwasserstoffsäure gesätt. ist, wird in einen Kondensator bei 0° geleitet. Die kondensierte Fl. sammelt sich in einem am anderen Ende des Kondensators befindlichen Leitfähigkeitsgefäß. Die Luft, mit dem Wasserdampfdruck bei 0° entweicht ins Freie. Die Konz. der kondensierten Lsg. wird aus der elektrolyt. Leitfähigkeit bestimmt u. hieraus der Dampfdruck von Chlorwasserstoff in der Dampfphase berechnet. Skizze der Versuchsanordnung u. 4 Tabellen im Original. Die beobachteten Werte sind viel kleiner als die berechneten. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. 14. 251—58. 1925.) K. WO.

**Sasi Bhushan Mali**, *Über eine Methode zur Berechnung des Dampfdruckes einer Lösung mit einem einfachen Lösungsmittel und einem nicht flüchtigen gelösten Stoff.* Vf. wendet auf obiges Problem die mechan. Betrachtungen an, die STEEN (Physikal. Ztschr. 14. 629 [1913]) zur theoret. Berechnung der Integrationskonstante der Dampfdruckformel anstellte. Es ergibt sich, daß sich beide Dampfdruckformeln nur in den Gliedern, die die latente Verdampfungswärme enthalten, unterscheiden u. insbesondere auch erwartungsgemäß dieselbe Integrationskonstante besitzen. (Philos. Magazine [6] 50. 141—45. 1925. Dacca.) KYROPOULOS.

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

**I. Traube**, *Kolloidchemische Betrachtungen über Probleme der Homöopathie.* Vf. kommt auf Grund kolloidchem. Betrachtungen zu dem Ergebnis, daß kleinste Mengen von Arzneimitteln aus physikal. u. chem. Gründen vielfach große Wrkgg. ausüben müssen, daß diese Wrkgg. in zahlreichen Fällen denen größerer Mengen entgegengesetzt sind u. daß nicht die Menge eines Arzneimittels, sondern der Grad der Verteilung für seine Wrkg. entscheidend ist, was ja von nicht-homöopath. Seite auch nicht bestritten wird. Vf. spricht nur von der Arndt-Schulzschenschen Regel, nicht vom Gesetz. (Münch. med. Wehschr. 72. 1422—24. 1925.) HÜCKEL.

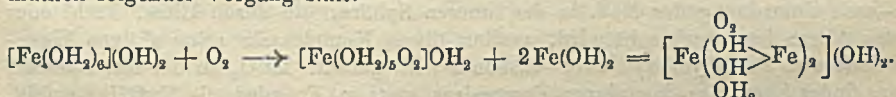
**Ed. Justin-Mueller**, *Die Turgoide.* Die hauptsächlichsten Turgoide, organisierte Stoffe, die in Ggw. von W. oder wss. Fl. quellen ohne sich aufzulösen, sind nach Vf. die verschiedenen Textilfasern, Hautblößen, physiolog. Gewebe, Holzfasern u. Pflanzenzellen, Leder u. bis zu einem gewissen Grade auch Kautschuk.

Die Quellung resp. Turgescenz ist je nach den Bedingungen u. der Natur des in Frage kommenden Stoffes eine verschiedene. Sie hängt ferner vom dem Turgescenzmedium u. der Temp. ab. Verss. zeigen, daß die Turgescenz auf einer Hydratbindung beruht, daß die Einw. von NaOH auf Cellulose nicht durch die Lauge allein zustande kommt, sondern daß dieselbe hierzu der Vermittlung einer Hydratbindung benötigt, daß die Laugeinw. um so energischer ist, je ausgesprochener die Hydratbindung zustande kommt. (Kolloid-Ztschr. **37**. 239—44. 1925. Saint-Dié, Vosges.)  
ULMANN.

**Frederick Stanley Brown** und **Charles R. Bury**, *Kolloidale Systeme in Nitrobenzol*. Bei der Mol.-Gew.-Best. von Stoffen, die in organ. Lösungsm. gelöst sind, mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung entsteht ein Fehler durch den wechselnden W.-Gehalt während der Best. Vf. benutzte getrocknete Luft u. W. entziehende Mittel. Lsgg. von Nitroblz. u. Propionsäure, oder Nitroblz. u. *i*-Amylalkohol wurden zähflüssig im Laufe der Zeit, die Gefrierpunktserniedrigung nahm auf ziemlich geringe Beträge ab. Chem. Vorgänge zwischen je zwei Stoffen wurden nicht bemerkt, wohl aber, daß sich kolloidale Lsgg. von  $P_2O_5$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZnCl_2$  u.  $SiO_2$  unter dem peptisierenden Einfluß der organ. Säuren, Alkohole oder Phenole bildeten. —  $SiO_2$  konnte nur sehr wenig konz. erhalten werden,  $CaCl_2$  dagegen bis zu einigen Gramm in 100 g Nitroblz.  $P_2O_5$  u.  $CaCl_2$ -Lsgg. bilden beim Stehen Gele. Spuren von Feuchtigkeit bewirken rasche Koagulation, wobei  $CaCl_2$  in Krystallnadeln sich abscheidet. (Journ. Physical Chem. **29**. 1312—16. 1925. Univ. Coll. of Wales.)  
HAASE.

**Guillermo V. Stuckert**, *Über rhythmische Reaktionen in U-Form*. Vf. unters. die Einw. fester oder fl. Substanzen auf mit NaOH neutralisiertes Gelatinesol (in sterilisierten Probierröhrchen), wobei zu beobachten war: I. Solvation des Gels, die je nachdem reversibel oder nicht reversibel war; II. Eindringen der Substanz in das Gel mit verschiedenartigen Rissen; III. Rhytm. Rkk. I. u. II. vereinigt erhielt Vf. mit glykocholsaurem oder auch wolframsaurem Na, unklar u. nicht immer mit Tannin. Die auftretenden, in der Mitte nach unten gekrümmten Streifen, waren nicht wie bei den Liesegangschen Ringen im Gel zu sehen, sondern nur im Sol auf dem Gel, u. wenn das Sol entfernt wurde, blieben auf den Seiten des Gels die U-Zeichnungen bestehen, als ob sich die Präcipitation nur seitwärts vom Sol aus auf das Gel hergestellt hätte. (Kolloid-Ztschr. **37**. 238—39. 1925. Córdoba, Univ.)  
ULMANN.

**Oskar Baudisch** und **L. A. Welo**, *Über das Altern von Ferrohydroxyd und Ferrocyanat*. Vf. untersuchen die Alterungserscheinungen des *Ferrohydroxyds* u. *-carbonats* bei Ggw. u. unter Ausschluß von  $O_2$ . Bei Ggw. von  $O_2$  findet vermutlich folgender Vorgang statt:



Auch bei Abwesenheit von  $O_2$  tritt das Altern ein. Die Red. von Nitrat nimmt beim Altern ab, bei Ausschluß von  $O_2$  tritt sie nicht ein. Nitrit dagegen bildet auch bei Abwesenheit von  $O_2$  eine tief grüne Komplexverb., die bei der Zers.  $NH_3$  abgibt. Bei Ggw. von  $O_2$  wird in neutraler oder alkal. Lsg. das Nitrat von Ferrohydroxyd im status nascendi über Nitrit zu  $NH_3$  reduziert. Mit zunehmendem Alkaligehalt verringert sich die B. von  $NH_3$ , bei Abwesenheit von  $O_2$  bleibt das Nitrat unverändert. Vf. betrachten den Vorgang als Anlagerung von NaOH an  $Fe(OH)_2$ . Der koordinativ an frisch gefälltes  $Fe(OH)_2$  bezw.  $Fe(HCO_3)_2$  gebundene  $O_2$  ist fähig, gewisse anorgan. u. organ. Verb. wie Uracil u. Milchsäure zu oxidieren. Z. B. *Uracil* u.  $NaHCO_3$  in W. gelöst (Lsg. A) werden mit einer Lsg. von

FeSO<sub>4</sub> versetzt, die Mischung mit Luft geschüttelt, bis sich Fe(OH)<sub>2</sub> gebildet hat. Die filtrierte Lsg. enthält oxydiertes Uracil. Wird Lsg. A zuerst luftfrei gemacht, dann unter Ausschluß von O<sub>2</sub> mit FeCO<sub>3</sub> (FeSO<sub>4</sub>? Anm. d. Ref.) versetzt, 4 Stdn. stehen lassen u. dann mit Luft geschüttelt bis zur B. von Fe(OH)<sub>2</sub>, so wird Uracil nicht oxydiert. — Durch die Bindung an Fe(OH)<sub>2</sub> hat der O<sub>2</sub> eine bedeutende Aktivität erlangt. Das in Abwesenheit von O<sub>2</sub> gefällte weiße voluminöse Fe(OH)<sub>2</sub> bleibt stundenlang unverändert, auch bei Ggw. von Nitrat. Bei Zutritt von O<sub>2</sub> verwandelt es sich über einige Zwischenstufen in rotes Fe(OH)<sub>3</sub>. Was Aufnahme von O<sub>2</sub> betrifft, so scheint kein Unterschied zwischen frischem u. gealtertem Fe(OH)<sub>2</sub> zu existieren, doch hat das gealterte Fe(OH)<sub>2</sub> bzw. Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> schon nach ganz kurzer Zeit, wenn es z. B. zentrifugiert wird, die Fähigkeit verloren, Nitrat zu reduzieren oder wenn es sich in Ggw. von Uracil autoxydiert, dieses zu oxydieren; es greift dann nur noch Körper mit sehr labilem H wie Benzidin oder p-Phenylendiamin an. — Das Altern scheint, wie beim Al(OH)<sub>3</sub> in einem Übergang von der anscheinend amorphen Form in die krystalline zu bestehen. Dabei verliert Fe(OH)<sub>2</sub> bzw. Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gewisse spezifische Eigenschaften, nicht aber die, O<sub>2</sub> aufzunehmen, was Vf. als Einlagerung von O in das Krystallgefüge auffassen, z. B. bei der Oxydation von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. (Figuren im Original). (Journ. Biol. Chem. 64. 753—70. 1925.)

SCHUSTER.

**Oskar Baudisch** und **L. A. Welo**, *Über das Altern von natürlichen Mineralwässern*. Das Nachlassen der Heilwrkg. in Mineralwasser, das ein paar Tage, manchmal sogar nur einige Stdn. gestanden hat, beruht nicht nur darauf, daß die etwa vorhandene Radiumemanation verschwindet, sondern auf dem Altern der Salze, besonders der Fe-Verbb. Das Altern tritt auch in Ggw. von CO<sub>2</sub> ein, wenn Luft nicht zugegen ist. Luft beschleunigt den Vorgang. Die Salze, die aus der Tiefe emporgeschleudert werden (Franzensbad), haben eine besonders labile Konfiguration, u. der Alterungsprozeß besteht bei den gel. u. bei den festen Salzen in einer räumlichen Umgruppierung der Moleküle u. Molekülgruppen. — Das „aktive“ Fe gibt im Gegensatz zum „inaktiven“ Peroxydase-, Oxydase-, Katalaserk. u. ist zur biolog. Katalyse fähig. Die Aktivität u. Inaktivität hängt nicht von der Valenz ab, sie findet sich in 2- u. 3-wertigem Fe. Ähnliche Verhältnisse wie die gel. Salze in Mineralwässern zeigen *Natriumpentacyanoaquoferroat*, [Fe(OH<sub>2</sub>)(NC)<sub>5</sub>]Na<sub>3</sub>, u. *Natriumpentacyanoaquoferriat*. Sie geben intensive Benzidinrk., absorbieren O<sub>2</sub> u. fördern das Wachstum von *Bacterium leipsepticum* (WEBSTER, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 1924/25. XXII. 139). Sie ähneln in gewisser Weise dem Hämoglobin. Bei andauernder Belichtung gehen sie in NaCN u. inaktive Fe-Ionen über. Die katalyt. Wrkg. des aktiven Ferrobicarbonats mag mit seiner räumlichen Anordnung zusammenhängen, es hat vielleicht analog der Cyanverb. die Formel [Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)]Na<sub>3</sub>. Durch Umordnung der Moll. in der inneren Sphäre, die durch Hitze, Licht oder das Altern hervorgebracht wird, verliert dieses Komplexsalz seine aktiven Eigenschaften u. Ferrohydroxyd oder -carbonat wird gefällt. Ist O<sub>2</sub> an der Rk. beteiligt, so findet Zers. des komplexen Ferrosalzes statt u. Fe wird als Fe(OH)<sub>3</sub> gefällt. (Journ. Biol. Chem. 64. 771—79. 1925.)

SCHUSTER.

**Simon Klosky** und **Christopher Marzano**, *Titan-Gele*. Die Darst. von gut strukturierten TiO<sub>2</sub>-Gelen wird beschrieben. Es wurde Na-Titanat durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub> hergestellt u. dieses in konz. HCl gel. Diese Lsg. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Es werden einige der günstigsten Mengenverhältnisse angegeben. Auch Mischungen von Metalloxyden, z. B. Eisenoxyd u. TiO<sub>2</sub>, können ganz analog zur Gelbildung gebracht werden. (Journ. Physical Chem. 29. 1125—28. 1925.)

LASCH.

**W. Reinders** und **W. M. Bendien**, *Die Wirkung von Eiweißstoffen auf Goldsole*. Werden Eiweißstoffe, die in saurer Lsg. negativ geladen sind, aufgefaßt als

großmolekulare Kationen mit wahrscheinlich vielen  $\text{NH}_2$ - u. ähnlichen Gruppen, so stehen sie am Ende einer Reihe, an deren Anfang Stoffe wie Anilin stehen; dies stützt die Auffassung, daß Kontinuität besteht zwischen den rein molekularen u. den kolloiden Lsgg. Andererseits kann man die Koagulation auffassen als gegenseitige Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide. Beide Auffassungen sind nicht prinzipiell voneinander verschieden u. laufen darauf hinaus, daß man voraussetzt, daß für die Koagulation Entladung der Teilchen erforderlich ist, also geladene oder wenigstens genügend geladene Teilchen beständig, u. ungeladene oder ungenügend geladene Teilchen unbeständig sind. In diesem Zusammenhang wurde zwecks Best. der Teilchenladung, die Kataphoresegeschwindigkeit einer *Gelatinelsg.* untersucht. Es zeigt sich, daß diese mit dem Säuregrad der Lsg. verändert. Es ist von vornherein zu erwarten, daß sowohl die schützende wie die koagulierende Wrkg. der Gelatine von dem  $p_{\text{H}}$  der Lsg. abhängen wird. Bei  $p_{\text{H}}$  zwischen 11 u. 5,5 blieb die Schutzwrgk. der Gelatine unverändert. Bei 5,0 wurde jedoch eine größere Goldzahl gefunden u. zeigte sich, daß die Lsg. auch ohne Zusatz von NaCl sich violett färbt u. diese Erscheinung bei  $p_{\text{H}}$  4,7 u. 4,5 viel stärker wurde. Hierauf wurde der Einfluß von Gelatine allein, ohne NaCl, untersucht u. bei verschiedenem Säuregrad festgestellt, wie die Farbe eines *Formaldehydgoldsols* bei steigenden Mengen Gelatine verändert. Es ergibt sich, daß der Übergangspunkt bereits bei  $p_{\text{H}} = 3,1$  auftritt u. bei Erhöhung der Gelatinekonz. stetig in die Schutzwrgk. übergeht.

Zwecks Beantwortung der Frage, inwieweit diese Entfärbung mit dem Ladungszeichen zusammenhängt, wurde in einer neuen Versuchsreihe mit einem *Au-Sol* nach BREDIG zugleich mit der Beständigkeit auch die Kataphoresegeschwindigkeit bestimmt. Es zeigt sich, daß bei einem H-Exponenten  $< 4,7$  (hier = 4,2) die anfängliche Blaufärbung, der nach einiger Zeit eine vollständige Ausflockung nachfolgt, mit dem Minimum der Ladung zusammenfällt. Bei höherer Gelatinekonz. wird die Ladung positiv u. numer. größer, u. hiermit steigt auch die Beständigkeit. Die Reihenfolge: beständig-unbeständig-beständig ist in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Kurve, die den Zusammenhang zwischen Ladung u. Konz. des zugesetzten Stoffes angibt. Es ist ein Fall einer unregelmäßigen Reihe. Vff. stellten diesen Zusammenhang fest bei *Au-Sol* mit *Casein* bei  $p_{\text{H}} = 3,7$ , bei *AgCl-Sol* mit *Gelatine* bei  $p_{\text{H}} = 3,0$ , bei *Au-Sol* mit *lysalbuminsäurem Na* bei  $p_{\text{H}} = 3,2$ . Beim lysalbuminsäuren Na mit *Au-Sol* kommt es selbst bei großen Konz. zu einer dritten Umkehrung, wobei das Sol wieder unbeständig wird, wie sie bei anderen hochwertigen Kationen für unregelmäßige Reihen der Fall sein kann. Die Ladungskurve zeigt große Übereinstimmung mit der für Ölemulsionen bei Zusatz von ThCl, nach POWIS (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 91 [1914]).

In neutralen u. alk. Lsgg. ( $p_{\text{H}} > 6$ ) wirken die Eiweißstoffe in allen Konz. schützend. Abweichend hiervon sind die Erscheinungen bei einem *Au-Sol* in schwach sauren Lsgg.,  $p_{\text{H}} = 4,7$  bezw. 5,2. Das Sol bleibt bei Zusatz von Gelatine stets negativ geladen. Bei Vergrößerung der Konz. sinkt die Ladung erst wenig, dann etwas stärker, um schließlich — bei großer Konz. — nahezu konstant zu werden. Die Beständigkeit zeigt jedoch ein Verh., als ob die Ladung ihr Zeichen gewechselt habe. Bei kleinen Konz. tritt ein Minimum in der Beständigkeit auf; das Sol wird blau, um bei Zusatz von mehr Gelatine wieder ganz beständig u. rot zu werden. Dieses Verh. wurde des weiteren beobachtet bei *AgCl-Sol* + *Gelatine*,  $p_{\text{H}} = 4,7$  u. 5,0, u. *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sol* + *Gelatine*,  $p_{\text{H}} = 4,7$  u. 12,0. Das *AgCl-Sol*, ein negatives Sol, wurde erhalten auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  zu einem Überschuß an *KCl-Lsg.* (z. B. 5 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  bei 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. *KCl*) der vorher etwas *Na-Acetat* + *Essigsäure* (Acetatkonz. ca. 0,0002-n.) zugegeben wurde, um der Endlsg. den erforderlichen Säuregrad zu erteilen. Beim *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sol* sind die

Erscheinungen bezüglich des Ladungszeichens gerade umgekehrt. In genügend saurer Lsg. sind Sol u. Gelatine positiv geladen u. wirkt die Gelatine in jeder Konz. schützend. Bei  $p_H = 4,7$  ist das  $Fe_2O_3$ -Sol positiv, die Gelatine elektr. neutral. Sie wirkt hier jedoch in kleinen Konz. koagulierend, obwohl sie ihre Ladung nur wenig verringert, u. bei größeren Konz. schützend, obwohl dadurch die Ladung noch weiter sinkt. Auch in alkal. Lsg.,  $p_H = 12$ , wo das Eisenoxydsol wie die Gelatine negativ geladen sind, tritt sehr schwach die koagulierende Wrkg. kleiner Gelatinemengen hervor. — Die einfache Vorstellung einander anziehender oder abstoßender Teilchen, mit mehr oder weniger W. verbunden, ist für die Erklärung obiger Erscheinungen nicht ausreichend. 5 Tabellen im Original bringen das Zahlenmaterial. (Chem. Weckblad 22. 481—84. 1925.) K. WOLF.

**S. Liepatow**, *Die Wirkung von Elektrolyten auf kolloides  $NO_2$ -Alizarin. Zur Frage über den Bau der Alizarinlacke.*  $NO_2$ -Alizarin (Alizarinorange R),  $C_{11}H_7O_6N$ , bildet unter der Einw. von Na-Rizinat kolloide Lsgg. Es wird durch alle Elektrolyte außer Laugen gefällt u. dabei entstehen gefärbte Ndd. u. zwar geben Säuren gelbe, Salze orange bis dunkelrot gefärbte Ndd. — Das Alizarinsol bildet mit den Salzen der Metalle keine wahren chem. Verbb., sondern solche mit wechselnder Zus., Adsorptionsverbb. — Das freie  $NO_2$ -Alizarin adsorbiert die freien Säuren u. Salze der starken anorgan. Säuren überhaupt nicht, dagegen die Salze schwacher organ. Säuren im hohen Grade. Dabei entstehen gefärbte Verbb. Das freie  $NO_2$ -Alizarin vollzieht eine Wahladsorption im chem. Sinne, als deren Resultat sich ein neuer Stoff bildet. — Das Mono-Na-Salz des  $NO_2$ -Alizarins bildet mit Metallsalzen Verbb. konstanter Zus., die ebenfalls gefärbt sind u. zwar herrscht derselbe Farbton vor, wie bei den Absorptionsverbb. des  $NO_2$ -Alizarins mit Metallen. (Kolloid-Ztschr. 37. 224—30. Chem. Lab. d. 1. Kattunfabr. vorm. E. ZÜNDEL, Moskau.) LASCH.

**Rudolf Stern**, *Kolloidchemische Untersuchungen über das Cholesterin.* Die Ausflockung von Cholesterin aus wss. Dispersion durch wenig konz. Eiweißlsgg. ist ein Vorgang, der nicht auf elektr. Ladungsausgleich beruht; es handelt sich um Dehydratation der Teilchen des ausgesprochen hydrophoben Cholesterinsols. (Klin. Wchschr. 4. 1650—51. 1925. Breslau, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**I. M. Kolthoff**, *Der chemische Zustand von Eiweißlösungen.* Die Fähigkeit der Eiweißstoffe, Säuren u. Basen zu binden, ist dem Vorhandensein freier  $COOH$ - u.  $NH_2$ -Gruppen zuzuschreiben. Bestritten ist, nach welcher Gesetzmäßigkeit diese Bindung erfolgt. Die von Kolloidchemikern angenommene Adsorption hält Vf. nur in Form einer chem. Adsorption für möglich. Hierbei ist die Fähigkeit der Eiweißstoffe, mit Säuren u. Basen multivalente Ionen zu bilden, zu beachten, wobei die Energie als über die gesamte Oberfläche des Moleküls verteilt zu denken ist. Bei Zusatz von  $HCl$  werden z. B. die  $H$ -Ionen in der Oberfläche festgelegt, worauf dann die Schicht der  $Cl$ -Ionen folgt. Über den wichtigen Einfluß der geladenen Eiweißteilchen auf die  $Cl$ -Ionen u. umgekehrt, ist noch nichts bekannt. Nicht allein für die Eiweißchemie, sondern die gesamte Kolloidchemie ist die physikal. Erforschung der Kräfte in der Doppelschicht u. des Einflusses der Wertigkeit des Ions darin von höchster Bedeutung, weniger wichtig der spezif. Charakter des Ions, der chem. feststellbar ist. (Chem. Weckblad 22. 489—94. 1925. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

**G. W. Scarth**, *Die Elastizität von Gelatine in Beziehung zu  $p_H$  und Quellung.* Die Änderungen der Elastizität werden in vorher vollkommen gleichgeformten Gallerten, die mit Lsgg. von verschiedenem  $p_H$  ins Gleichgewicht gebracht sind, nach Erreichung eines einigermaßen konstanten Vol. gemessen. Die Messung erfolgt durch Vergleich der Dehnbarkeit bei einem gegebenen Zug. Der reziproke Wert der Dehnung (Widerstand gegen Streckung) hat ein Minimum bei  $p_H = 4,7$  u. ein Maximum bei etwa  $p_H = 3$  u.  $p_H = 11$ , wobei das Alkalimaximum höher



liegt. Der Elastizitätsmodulus variiert sehr wenig zwischen  $p_H = 4,7$  u.  $11$ ; er fällt auf der sauren Seite des isoelekt. Punktes schwach ab. Drei getrennte, auf die Elastizität einwirkende Faktoren werden durch den  $p_H$ -Wechsel ausgelöst. 1. Die direkte chem. bzw. adsorptive Wechselwirkung zwischen Reagens u. Gelatine. Säure mindert die Elastizität. Alkali erhöht in geringer Konz. leicht, in stärkerer verringert es die Elastizität. Der Einfluß ist irreversibel. 2. Die Änderung der Fl.-Aufnahme als Ergebnis dieser Rk. Quellung erhöht den totalen Widerstand gegen Streckung u. hält den Elastizitätsmodulus bei einem konstanten Wert, trotz Verringerung der Gelkonz. Auch dieser Wechsel ist reversibel. 3. Strukturänderungen, welche Elastizitätsminderung — teils irreversibel, teils reversibel — veranlassen. Über die Theorie der Quellung ist zu folgern, daß die Variationen im Quellungsgrad mit wechselndem  $p_H$  nicht als das Resultat verschiedener Einflüsse auf die Körperelastizität der Gelatine zu erklären ist. Man muß eine positive Kraft, die Wasser anzieht, annehmen. (Journ. Physical Chem. 29. 1009—22. 1925. Montreal, Botanic Laboratory Mc. Gil Univ.) GERNGROSS.

**R. Fürth** und **R. Pechhold**, *Weitere Untersuchungen physikalischer Eigenschaften des Serums beim Zusatz wasserbindender Stoffe*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 141. 187. 146. 198; C. 1924. I. 788. II. 355; Kolloid-Ztschr. 34. 129; C. 1924. I. 2715.) Es wird gezeigt, daß die physikal. Eigenschaften des Blutsersums sich beim Zusatz kleiner Mengen von *Methyl u. i-Propylalkohol* u. *Aceton* in analoger Weise verändern wie beim Zusatz von A. Zur Unters. gelangten die Viscosität, die elektr. Leitfähigkeit u. der Brechungsquotient des *Rinderserums*. — Die Viscosität des Serums zeigt beim Zusatz von  $0,6$ — $1,2\%$  ein deutliches Minimum, um dann linear anzusteigen, die Leitfähigkeit bei  $0,3$ — $0,4\%$  ein Maximum, die Kurven für Änderung des Brechungsquotienten dagegen zeigen charakterist. Wendepunkte, die mit dem Wasserbindungsvermögen der zugesetzten Stoffe in Zusammenhang gebracht werden. Die Wasserbindung beruht nach FÜRTH u. BLÜH auf dem Dipolcharakter der Molekeln, die die Dipole des W. an sich reißen. Damit stimmt auch die Reihenfolge der DEE. überein, die mit der Stärke der Dipole zunehmen müssen. — Es wird ferner gezeigt, daß der Zusatz von geringen Wassermengen zum Serum genügt, um die beobachteten Erscheinungen zu verändern. Bei steigender Verd. verschwindet das Viscositätsminimum bei A.-Zusatz. — Auf solehen Verd.-Unterschieden beruht die Diskrepanz zwischen den Resultaten des Vfs. u. HAYASHI (Kolloid-Ztschr. 36. 227; C. 1925. II. 1877.) (Kolloid-Ztschr. 37. 193—99. 1925. Inst. f. theoret. Physik. Deutsche Univ. Prag.) LASCH.

**R. H. Bogue** und **M. T. O'Connell**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die optische Drehung von Gelatine*. Aschefreie, isoelekt. Gelatine wird in einem Bereich von  $p_H = 0,3$ — $13,4$  bei  $30^\circ$  polarimetr. untersucht. Bei  $p_H = 0,3$  ist  $[\alpha]_D^{30} = -90^\circ$ , steigt bei  $p_H = 2,9$  auf ein Maximum von  $[\alpha]_D^{30} = -134^\circ$  an. Bei  $p_H = 4,7$  (isoelekt. Rk.) ist ein Minimum von  $-104^\circ$ . Ein 2. Maximum liegt im alkal. Gebiet zwischen  $p_H = 7$  u.  $10$ ; bei höherer Alkalinität zeigt sich rascher Abfall der Drehung. Da bei  $30^\circ$  die Gelatine fast vollkommen in ihrer Solforn (SMITH, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 878. 1920; C. 1921. II. 267) vorliegt, sollte, wenn die Hypothese vom 2. isoelekt. Punkt (WILSON u. KERN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2633. 1922; C. 1923. I. 457) richtig wäre, nicht bei  $p_H = 4,7$  sondern beim 2. isoelekt. Punkt  $p_H = 7,7$  — dem isoelekt. Punkt der Solforn — eine Brechung der Kurve bemerkbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1694—97. 1925. Easton, Pa.) GERNGROSS.

**Elmer O. Kraemer** und **J. R. Fanselow**, *Untersuchungen über die optische Aktivität von Gelatinesystemen*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 29. 410; C. 1925. II. 1264.) Es wird die opt. Aktivität von Gelatinesystemen u. ihre Abhängigkeit von der  $[H]$  u. Temp. unters., u. zwar in dem  $p_H$ -Bereich zwischen VIII. 1.

2,30 u. 12,31 u. bei Temp. zwischen 10 u. 50° (vgl. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 135; C. 1919. III. 691). Es wurde EASTMANS aschefreie Gelatine verwendet. Es wurde gefunden, daß die Kurven für die spezif. Drehung oberhalb 27,5° bei  $p_H$  4,9 ein ausgesprochenes Minimum zeigen u. ein weniger ausgesprochenes zwischen  $p_H$  7 u. 9. In diesem Temp.-Bereich ist die Abhängigkeit von der  $[H]$  überhaupt nur gering. Unterhalb 25° dagegen zeigen die Kurven ein sehr deutliches Minimum bei  $p_H$  6,8. Die Verss. wurden mit Gelatinelsgg. von 0,33% u. 1% durchgeführt. — Die Fähigkeit der Lichtzerstreuung (Tyndalleffekt) dieser Lsgg. zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei  $p_H$  4,7. Es ergibt sich ein qualitativer Parallelismus zwischen der Neigung zur Gelbildung u. der Zunahme der opt. Aktivität bei niedrigen Temp. — Die Theorie, daß Gelatine, entsprechend der Gel- u. Solform, aus 2 miteinander im Gleichgewicht stehenden Substanzen besteht, wird abgelehnt. Das Verhalten von Gelatine-Solen u. -Gelen stimmt ganz mit dem mehrphasiger (kolloider) Systeme überein. — Die sogenannte Mutarotation ist ein äußeres Anzeichen kolloider Veränderungen, die zur Gelbildung führen. Einflüsse, die die Gelbildung verhindern, verhindern auch die Mutarotation. (Journ. Physical Chem. **29**. 1169—77. 1925. Lab. of Colloid Chemistry. Univ. of Wisconsin.) LASCH.

**Wolfgang Seith**, *Über die Einwirkung capillaraktiver Stoffe auf die Oberflächenspannung von Salzlösungen und deren Beziehung zur Ionenhydratation*. Es wird die Wrkg. einiger capillaraktiver Stoffe auf die Oberflächenspannung von reinem W. u. verschiedenen Salzlsgg. mit Hilfe einer opt. Methode untersucht. Das Prinzip dieser Methode liegt darin, daß die Oberfläche eines aus einer elliptischen Capillarröhre austretenden Flüssigkeitsstrahles um eine kreiszylindrische Gleichgewichtslage stationäre Schwingungen ausführt. Die Wellenlängen dieser Schwingungen werden photograph. gemessen u. aus ihnen nach Gleichungen von BOHR (Philos. Transact. Roy. Soc. London. Serie A. **209**. 294 [1909]) die Oberflächenspannung der Fl. berechnet. Untersucht sind Lsgg. von *Methyl*, *Äthyl*, *i-Propyl*, *i-Butyl*, *i-Amylalkohol* u. *Anilin* in reinem W. u. in *NaCl*-Lsgg. verschiedener Konz., sowie Lsgg. einiger der genannten capillaraktiven Stoffe in *MgSO<sub>4</sub>*, *LiCl*, *MgCl<sub>2</sub>*, *BaCl<sub>2</sub>*- u. *Harnstoff*lsgg. verschiedener Konz. Die Oberflächenspannung von reinem W. ergibt sich zu  $72,47 \pm 0,10 \text{ g} \cdot \text{sec}^{-2}$  in guter Übereinstimmung mit anderen hierüber bekannten Daten. Die Ergebnisse der übrigen Messungen sind tabellar. zusammengestellt. Aus einer graph. Darst. einiger Versuchsreihen, in denen die Oberflächenspannung  $\alpha$  als Funktion der Konz.  $\eta$  des capillaraktiven Stoffes gezeichnet ist, ergibt sich für jede Salzkonz. eine Kurve, die sich mit den zugehörigen Kurven anderer Konz. desselben Salzes in einem Punkt schneidet. Aus der Lage der Kurven folgt Vf., daß bei einer kleineren Konz. des capillaraktiven Stoffes als  $\eta_x$  —  $\eta_x$  sei die dem Schnittpunkt der Kurven entsprechende Konz. des capillaraktiven Stoffes — eine Vermehrung der Salzkonz. Erhöhung der Oberflächenspannung, bei größerer Konz. als  $\eta_x$  jedoch Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorruft. Bei der Konz.  $\eta_x$  ist die Oberflächenspannung unabhängig von der Salzkonz. der Lsg.  $\eta_x$  ist sowohl von der Art des Salzes, als auch der des capillaraktiven Stoffes abhängig. Die Formel von SZYSZKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 385 [1908]) gibt einen Teil der Ergebnisse gut wieder.

Nach der Gleichung von GIBBS  $u = -\frac{1}{RT} \cdot \gamma \cdot \frac{d\alpha}{d\gamma}$ , in der  $\alpha$  die Oberflächenspannung,  $\gamma$  die Konz. des capillaraktiven Stoffes im Inneren der Lsg. u.  $u$  die Anzahl Gramm. bedeuten, um die 1 qcm der Oberfläche reicher an capillaraktiver Substanz als das Innere ist, wird die Anreicherung ( $u$ ) des capillaraktiven Stoffes in der Oberfläche ( $d\alpha/d\gamma$  ist überall negativ) bestimmt. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. ( $u$  als Funktion von  $\gamma$ ) zusammengefaßt. Vf. führt den Begriff der relativen Erniedrigung der Oberflächenspannung ein u. definiert ihn als

$(\alpha_0 - \alpha_1)/(\alpha_0 - \alpha_2)$ , worin  $\alpha_0$  die Oberflächenspannung der Lsg. ohne Zusatz von capillaraktiver Substanz,  $\alpha_1$  der mit Hilfe der  $\alpha - \eta$ -Kurve bestimmte, zu  $\gamma_1$  gehörige Wert für die Oberflächenspannung u.  $\alpha_2$  die Oberflächenspannung des reinen aktiven Körpers bedeuten. Diese relativen Erniedrigungen besitzen für  $u = \text{const.}$  bei allen Salzkonz. annähernd denselben Wert. Vf. schließt daraus, daß bei einem Zusatz von capillaraktiver Substanz zu W. oder wss. Salzlsgg. beliebiger Konz. in solchen Mengen, daß die Anreicherung  $u$  dieselbe ist, in allen Lsgg. dieselbe Erniedrigung der Oberflächenspannung eintritt.

Weiter wird die Beziehung zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung, die ein capillaraktiver Körper in W. u. in Salzlsgg. hervorruft, untersucht u. der Zusammenhang, in dem die *Ionenhydratation* mit diesem Verhältnis steht, theoret.

abgeleitet. Mit Hilfe einer Gleichung: 
$$H = \frac{s_1 - g \cdot m_s - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot s_2}{g \cdot \delta \cdot m_w} \quad (H = \text{Hydratationszahl, } s_1 \text{ u. } s_2 \text{ spez. Gew. von Lsgg. I u. II, } m_s \text{ u. } m_w \text{ die Mol.-Geww. von Salz u. W., } \gamma_1 \text{ u. } \gamma_2 \text{ die Konz. des capillaraktiven Stoffes in den Lsgg. I u. II, } g \text{ die Salzmenge in Grammol./ccm der Lsg. I [Lsg. II enthält nur capillaraktiven Stoff, kein Salz], } \delta \text{ Dissoziationsgrad des Salzes) u. der relativen Erniedrigung der Oberflächenspannung ergibt sich } H \text{ für NaCl in mit i-Propyl-, i-Butyl-, i-Amylalkohol u. Anilin versetzten Lsgg. zu 23, während die niederen Alkohole kleinere Werte zeigen, was sich durch Löslichkeit erklären läßt. Es ergibt sich als } \textit{Hydratationszahl} \text{ für KCl 14, NaCl 23, } \frac{1}{2} \text{BaCl}_2 \text{ 24, } \frac{1}{2} \text{MgSO}_4 \text{ 119, was mit den Befunden anderer Autoren gut übereinstimmt. Die Hydratationszahl ist im Falle der Unlöslichkeit des Salzes im aktiven Stoff die einzige Unbekannte in einer Gleichung, die vom Vf. zur Berechnung der Oberflächenspannung einer wss. Lsg., die ein Salz u. einen aktiven Stoff enthält, benutzt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 117. 257—84. 1925. Freiburg, Univ.)}$$

HANTKE.

**Arthur Kenneth Goard** und **Eric Keightley Rideal**, *Die Oberflächenspannung wäßriger Phenollösungen. II. Aktivität und Oberflächenspannung.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 780; C. 1925. II. 146.) Vf. untersuchen die Beziehung zwischen der Aktivität des *Phenols* u. der Oberflächenspannung seiner wss. Lsgg. bei Ggw. verschiedener Mengen NaCl. Die Abhängigkeit der Aktivität von der Konz. wird durch Best. der Verteilung von Phenol zwischen Paraffinöl u. W. unter Zuhilfenahme der Daten von PEDDLE u. TURNER (Journ. Chem. Soc. London 99. 691; C. 1911. II. 5) berechnet; Phenol assoziiert in Paraffinöl schneller als in W. Bei gleicher Phenolaktivität erhöht NaCl die Oberflächenspannung. Wird die Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Phenolaktivität aufgetragen, so sind die bei verschiedenen Salzkonz. u. bei reinem W. erhaltenen Kurven parallel. Der maximale Wert der Oberflächenadsorption ist  $69,2 \pm 1 \cdot 10^{-11}$  g Mol./qcm. Unter der Annahme der B. eines monomolekularen Films ergibt sich daraus für die von einer Phenolmolekel eingenommene Fläche  $23,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$  qcm; Vergleich mit dem gleichen von ADAM (Proc. Royal Soc. London Serie A 103. 676; C. 1923. III. 1293) für den Querschnitt des Benzolringes gefundenen Wert läßt schließen, daß die Phenolmoll. mit der Ebene des Benzolringes senkrecht zur W.-Oberfläche angeordnet sind. Die Dicke der Adsorptionsschicht beträgt  $6,4 \cdot 10^{-8}$  cm. Im Punkte des Aussalzens tritt keine deutliche Diskontinuität in der Größe der Oberflächenspannung ein, auch ist sie in diesem Punkt je nach der NaCl-Konz. verschieden. Vf. nehmen an, daß entgegen der Laugnmuirschen Theorie die B. eines monomolekularen Films orientierter Molekeln nicht der einzige, die Oberflächenspannung bestimmende Faktor ist, sondern daß auch die tiefer liegenden Molekeln eine Rolle spielen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1668—76. 1925. Cambridge, Univ.) KRU.

**L. Karczag** und **P. Roboz**, *Über kinetische Erscheinungen an Flüssigkeitsoberflächen*. Eine Reihe von Substanzen führt, auf die Oberfläche von W. gestreut, Tanzbewegungen aus. Vff. unterscheiden den kinet. Typus ohne Ordnungsformen (I) bei dem die Substanzen Rotationsbewegungen, ähnlich denjenigen von Kokken, Spirillen, Bacillen u. Mk., ausführen, von dem stat. Typus (II) mit Ordnungsfiguren, wo die Bewegungen nach einer bestimmten Zeit still stehen u. die Substanzen einen bestimmten, konstant sich wiederholenden Ordnungstypus, zentrifugal (IIa) oder zentripetal (IIb) darstellen. Schließlich werden als deszendierende Substanzen (III) diejenigen bezeichnet, die nach dem Aufstreuen auf die Oberfläche zu Boden sinken. Von den zahlreichen untersuchten Stoffen fanden sich kinet. nur unter den organ. Verbindungen, die die verschiedensten Typen aufweisen. So wurde I gefunden bei *Benzoessäure, Citronensäure, Coffeinnatriumsalicylat, Acetylphenylhydrazin, Glykolsäure, Leucin, Mandelsäure, Naphthylamin, α-Naphthol, Na-Salicylat, Na-Benzoat, Nitrobenzaldehyd, Leucylglycin, Orcin, p-Toluidin, Piperazin, Vanillin, Neosalvarsan, Resorcin, Naphthalin, Thymol*; IIa fand sich bei *Casein, Aleuronat, Gallussäure, Diastase, Glykogen, Inulin, Nuclein, Papayotin, Olivenöl, Gummi arabicum, Pepsin, Pepton, Protocatechusäure, Pankreatin, Ricin*; IIb bei *Benzdin, Cholesterin, Dimethylamidoazobenzol, Diphenylamin, Naphthalin-β-monobromat (?), Na-Oxalat, Phloroglucin, Sudan III, Lycopodium, Thiocarbamid*; III bei *Pflanzenalbumin, Alanin, Asparaginsäure, Arabinose, Coffein, Chelidonsäure, Guanidincarbonat, Glykokoll, Lactose, Mononatriumurat, Na-Acetat, Pikrinsäure, Traubenzucker*. Von den anorgan. Substanzen fand sich bei *Metallen u. Metalloiden (As, Al, Sb, Cd, Co, Cr, Fe, Cu, Graphitkohle, Mn, Ni, Se, Sn, Zn)* lediglich IIb, desgleichen bei *Borsäure, Calomel, CuO, Hg<sub>2</sub>O, MgCO<sub>3</sub>, Pb-Carbonat, Wismutsubgallat, Pb-Oxalat, Mennige, Na-Oxalat*, dagegen IIa bei *Kaolin u. Talcum*, lediglich III bei *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Oxalat, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>CNS, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub>, KBr, K-Phosphat, Brechweinstein, K.J. Alaun, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>*.

Es wurde ferner die Beeinflussbarkeit der Bewegungen von p-Toluidin, Vanillin, Orcin u. Naphthol durch andere Stoffe untersucht. Dabei erwiesen sich die anorgan. Substanzen als einflußlos, von den organ. nur diejenigen vom Typus IIa (außer Gallussäure, Protocatechusäure u. Theobromin) hemmend. — An den Oberflächen von dielektr. Medien mit geringerer DE. als W. (Anilinöl, Olivenöl, Paraffinöl, Ä., A., Chlf., Terpentinöl, Toluol) zeigte sich sehr starke Bewegungshemmung aller typ. Vertreter, vielfach Umkehr des Ordnungstypus sowie, daß viele zentrifugale u. kinet. Substanzen wie inerte Körper immobil auf der Oberfläche kürzer oder länger verharrten, um sich nachher zu Boden zu senken. — Auf der Grenzfläche von W. u. Toluol bezw. Xylol setzten die Bewegungen verschiedener kinet. Substanzen kräftig ein. (Biochem. Ztschr. 162. 22—27. 1925. Budapest, K. Ungar. Univ.)

SPIEGEL.

**L. Soep** und **J. Straub**, *Die Verteilung gelöster Stoffe über Wasserphase und Eiweißphase in Milch*. Vff. teilen Dialyseverss. mit, bei denen Milch gegen eine Salzlsg., die die verschiedenen Ionen in derselben Konz. enthält wie dieselben in der kolloiden Lsg. vorkommen, dialysiert wurde. Es ergibt sich, daß *K, Na u. Cl* u. *Citronensäure* ganz molekular ionogen anwesend, *Ca* u. *Phosphorsäure* dagegen bis zu 50% kolloid gebunden sind. Diese Verss. gestatten außerdem den Zusammenhang zwischen Gefrierpunktniedrigung u. Zus. der Milch quantitativ festzustellen. Aus den Analysendaten läßt sich der Gefrierpunkt von Milch bis auf 0,01° genau berechnen. — Obige Verss. zeigen ferner, daß die Donnansche Membrangleichgewichtstheorie auch für ein so kompliziertes Gemisch wie Milch, dialysiert gegen eine bestimmte Salzlsg., quantitativ übereinstimmt mit der experimentell gefundenen Ionenverteilung an den beiden Membranseiten. Berücksichtigt man den Donnan-

effekt, so liefert die Dialysenmethode den theoret. richtigen Wert für die molekularen ionogenen Konz. der verschiedenen Bestandteile von Milch bzw. allgemein von einer kolloidionhaltigen Fl. (Chem. Weekblad 22. 485. 1925.) K. WOLF.

**Harry N. Holmes**, *Emulsionshäute*. Nach einem längeren histor. Überblick, teilt Vf. seine Verss. mit, die zum Zwecke hatten, Bzl. mit Hilfe von *Methylalcohol* oder *A. in W.* zu emulgieren. Es zeigte sich, daß höherwertige Alkohole als emulgierende Mittel unbrauchbar waren. *Phenol* u. *Resorcin* waren ebenfalls brauchbar, *Naphthole* u. *Benzylalkohol* dagegen nicht. — Verss. mit Säuren ergaben, daß alle Fettsäuren oberhalb der *Caprylsäure* wirksam waren, desgleichen die arom. Sulfosäuren. Bemerkenswert sei die bessere Wrkg. des Na-Salzes der  $\beta$ -*Naphtholsulfonsäure* gegenüber der freien Säure. Bei den Estern, Aldehyden, Ketonen u. Nitrilen war besonderes nicht zu bemerken. — Anschließend teilt Vf. einige Beobachtungen über Viscositätsänderungen von Emulsionen mit. (Journ. Physical Chem. 29. 1205 bis 1210. 1925. Lafayette Coll.) HAASE.

**David I. Hitchcock**, *Eiweißhäutchen an Kollodiummembranen*. Gleichmäßig hergestellte, gut durchlässige 2%ig. Kollodiummembranen wurden mit verschiedenen konz. Lsgg. von *Gelatine* u. *Eieralbumin* im isoelekt. Punkt bei 37° behandelt. Nach dem gleichmäßigen Trocknen von nicht behandelten u. den mit Eiweiß behandelten Membranen wurde das Gewicht des adsorbierten Eiweißes festgestellt. Die Ergebnisse entsprechen der Langmuirschen Formel  $x/y = 1/a + x/b$ , in der  $x$  das Protein in der Lsg.,  $y$  das adsorbierte Protein,  $a$  u.  $b$  Konstanten bedeuten, nicht der Adsorptionsgleichung von FREUNDLICH. — Im isoelekt. Punkt ist die Adsorption am größten. Von verschiedenen Säuren verhalten sich *HCl*, *Essig-* u. *Phosphorsäure* gleich; *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* erhöht die Adsorptionskurve. Durch Salze kann in stärkeren Konz. das Maximum des isoelekt. Punktes schon bei  $p_H$  2,5 erreicht werden. Die  $p_H$ -Kurven der Adsorption u. Fluidität von *Gelatine* verlaufen parallel. Vf. deutet diese Übereinstimmung mit der Beeinflussung der Teilchengröße, die im isoelekt. Punkt am kleinsten ist. — Die Adsorption der *Gelatine* wächst mit der Dicke u. der Permeabilität der Membran; das Adsorptionsmaximum scheint eine lineare Funktion der relativen Porenoberfläche zu sein (Poisenillesche Formel). Eine Extrapolation nach dem Minimum ist jedoch nicht möglich, da wenig durchlässige Membranen kein Eiweiß adsorbieren, d. h. wenn die Poren für Eiweiß undurchlässig sind. Für die Annahme, daß die *Gelatine* in die Membranporen eindringt, spricht ferner, daß die Quadratwurzel aus der Permeabilität eine lineare Funktion der adsorbierten Eiweißmenge ist. (Journ. Gen. Physiol. 8. 61—74. 1925. Lab. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

**E. Angelescu** und **J. Mircescu**, *Die Adsorption des Jods an Stärke*. Es wurde die Adsorption von *J* an *Maisstärke* in 2—15% Lsg. von *KJ* untersucht. In allen Fällen ist die Adsorption von der Konz. der *KJ*-Lsg. unabhängig, auch wird von der Stärke kein *KJ* adsorbiert. Die Adsorption erfolgt nach der Formel  $C_{am} = KC^p$ . Hierin ist  $C_{am}$  die von 1 g Stärke adsorbierte Menge *J*,  $C$  die Konz. des nach der Adsorption in der Lsg. vorhandenen Jods,  $K$  u.  $p$  sind Konstante.  $p$  hat den Wert 0,166 u.  $K$  schwankt für die einzelnen Konz. zwischen 0,2614 u. 0,2733. Die Hydrolysenkonstante konnte nicht bestimmt werden. (Bulet. Şcient. de Ştiinţe din Bucaresei 27. 59—64. 1924. Bukarest, Univ.) ENSZLIN.

**Iwao Ogawa**, *Das Adsorptionsvermögen und das elektrische Verhalten verschiedener Kohlenpräparate*. Kohle adsorbiert nicht nur Kolloide u. Elektrolyte, sondern auch capillaraktive Nichtelektrolyte. Von *MICHAELIS* u. *RONA* (Biochem. Ztschr. 102. 268; C. 1920. I. 237) wurde gezeigt, daß dies eine spezif. Eigenschaft der Kohleoberfläche ist. — Doch sind Kohlepräparate verschiedener Herkunft in Adsorptionskraft u. Ladung verschieden. Es wurden untersucht: *Blutkohle* (MERCK),

ferner Kohle aus *Sacharose, Gelatine, Naphthalin, Paraffin, Leber u. Agar* u. deren Adsorptionsvermögen gegenüber  $H_2O$ -Dampf,  $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $J$ , organ. Farbstoffe u. capillaraktive Stoffe. — Das hohe Adsorptionsvermögen guter Kohlepräparate hat keine Beziehung zum Aschengehalt. Auch ganz aschefreie Kohle kann sehr hohe Adsorptionskraft haben. Ganz allgemein wird bei allen Kohlen das Adsorptionsvermögen für  $H_2O$ -Dampf u. für gel. Substanzen durch starke Erhitzung bedeutend erhöht. (Aktivierte Kohle). Auch im stark aktivierten Zustand ist das Adsorptionsvermögen aschefreier Kohlen verschiedener Herkunft zum Teil verschieden. Das äußert sich in dem verschiedenen Verhalten bei der Adsorption von  $HCl$  u.  $NaOH$  u. dem verschiedenen Einfluß dieser Substanzen auf die elektr. Ladung der Kohlearten. Die Ladung wurde durch Elektro-Endosmose bestimmt (vgl. UMETSU, Biochem. Ztschr. 185. 443; C. 1923. III. 649) u. gefunden, daß alle hitzeaktivierten Kohlen durch  $HCl$  positiv geladen werden können, die anderen dagegen (normale Zuckerkohle) nicht positiv werden. — Zerkleinerung hat bloß bei nicht aktivierten Kohlen einen fördernden Einfluß auf die Adsorption. Aktivierte Kohle ist vom Zerkleinerungszustand fast unabhängig. Dies zeigt, daß die innere Oberfläche durch die Erhitzung so vergrößert worden ist, daß die weitere mechan. Zerkleinerung auf die Größe der wirksamen Fläche keinen Einfluß mehr hat. — In ihrem Verhalten gegen capillaraktive Stoffe zeigen selbst stark aktivierte Kohlearten bedeutende Unterschiede. — Sowohl normale wie aktivierte Kohlen werden durch Methylenblau positiv, durch Eosin negativ aufgeladen. — Der Unterschied zwischen normalen u. hitzeaktivierten Kohlepräparaten ist nicht nur quantitativ sondern zum Teil auch qualitativ. Aus alledem wird geschlossen, daß selbst nach starker Erhitzung die aus verschiedenen organ. Stoffen hergestellte Kohle keinen in bezug auf ihre Adsorption einheitlichen Stoff darstellt. (Biochem. Ztschr. 161. 275—94. 1925. Aichi-Medizin. Univ., Nagoya, Japan.) LASCH.

**Rudolf Ehrenberg**, *Adsorptionskohle als Kolloiddiagnostikum*. Bei Herst. guter Adsorptionskohle kommt es bekanntlich auf Erhaltung der Struktur des organisierten Materials an. Vf. unters., ob es umgekehrt möglich ist, aus der Adsorptionsleistung auf die Struktur des verkohlten Materials zu schließen. Die Adsorptionsfähigkeit einer Kohle kommt nur dann zur Auswirkung, wenn die gesamte innere Oberfläche dem Adsorptiv zugänglich ist vgl. HERBST, Biochem. Ztschr. 115. 104; C. 1921. III. 390) „Ultraporosität“. Wenn in einem kolloiden System die Teilchengröße zunimmt, muß die Ultraporosität der daraus gewonnenen Kohle steigen, die Größe der inneren Oberfläche im Ganzen sinken, demgemäß muß die Adsorption erst zu- dann abnehmen. Dies ist durch die Unters. des Vfs. bestätigt worden, u. zwar wurden Kohlen aus geronnenem u. ungeronnenem Blut von Menschen u. Tieren u. aus verschiedenen Organen hergestellt u. ihre Adsorptionskraft gegen Methylenblau untersucht. Es ergab sich, daß die Adsorption von dem Verteilungszustand des Ausgangsmaterials stark abhängt. — Auch eine trypt. Caseinverdauung, die in ihrem Verlauf auf Adsorptionskohle geprüft wurde, ergab, daß mit dem enzymat. Prozeß eine Entstehung gröber disperser Substanzen verbunden ist. (Biochem. Ztschr. 161. 339—47. 1925. Physiolog. Inst. Göttingen.) LASCH.

**Ivan Roy Mc Haffie** und **Sam Lenher**, *Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase auf ebenen Oberflächen von Glas und Platin*. In einem geschlossenen evakuierten Gefäß aus Glas oder  $Pt$  mit bekanntem Vol. u. bekannter Oberfläche ist soviel  $W$ . eingeschlossen, daß bei der Ausgangstemp. sich ein Teil im fl. Zustande befindet. Die bei Erwärmung des Systems gemessenen Drucke sollten dann zunächst gleich dem der jeweiligen Temp. entsprechenden  $W$ -Dampfdruck sein u. von dem Punkte vollständiger Vergasung an nach den Gasgesetzen wachsen; in einem gewissen Bereich um diesen Punkt liegt aber wegen der eintretenden Adsorption die experimentell gefundene Drucktemp.-Kurve unterhalb der theoret. Aus

zusammengehörigen Werten  $p, T$  u.  $p_1, T_1$  für einen Punkt des oberen geradlinigen bzw. des mittleren, abweichenden Teils der experimentellen Kurve ergibt sich die Zahl der adsorbierten W.-Molekeln nach der Gleichung:  $N \cdot v / R \cdot (p/T - p_1/T_1)$ ; unter der Annahme, daß der Durchmesser der W.-Molekel  $2,9 \cdot 10^{-8}$  cm beträgt, finden Vff. für die maximale Dicke der Adsorptionsschicht auf Glas  $5,3 \cdot 10^{-6}$  cm = ca. 200 Molekellagen, auf Pt  $1,13 \cdot 10^{-6}$  cm = ca. 40 Molekellagen; die mit der Adsorption verbundene Abnahme der freien Energie ist gleichfalls bei Glas erheblich größer als bei Pt. Wird bei Pt für verschiedene Temp. die Dicke der Adsorptionsschicht gegen den Druck aufgetragen, so schneiden die Kurven die Ordinatenachse, diese Art der Adsorption beginnt demnach bei einem ganz bestimmten Druck. Es bleibt jedoch unentschieden, ob auf der Glas- oder der Pt-Oberfläche eine andere unter den Versuchsbedingungen durchweg stabile Adsorptionsschicht existiert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1559—72. 1925. London, Univ.) KRÜGER.

S. S. Bhatnagar, Mata Prasad und D. C. Bahl, *Die Schutzwirkung von Seifen und weitere Beweise zu Gunsten der chemischen Theorie der Adsorption*. III. (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 28. 730; C. 1924. II. 1323.) Wird zu wss. Na-Oleatlg.  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ - oder  $CdS$ -Sole oder feinverteilte Stoffe, wie  $ZnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $PbCrO_4$ ,  $PbCl_2$ ,  $BaCO_3$ , Fullererde zugesetzt, so ist die Oberflächenspannung der Solgemische bzw. der von den Ndd. abfiltrierten Fl. geringer als der Seifenkonz. entspricht. Werden die koagulierten Sulfide bzw. die festen Adsorbentien abfiltriert, durch Waschen von der anhaftenden Oleatlg. befreit u. dann mit h. W. ausgekocht, so gehen die Auszüge die gleiche Tropfenzahl wie reines W. Vff. schließen daraus, daß die Schutzwirkg. der Seife auf Adsorption beruht, durch die sie die Eigenschaft, die Oberflächenspannung des W. zu erniedrigen, verliert. — Es wird beobachtet, daß Farbstoffe durch Adsorption an feinverteilte Ndd. in h. W. unl. werden. (Quarterly Journ. Indian. Chem. Soc. 2. 11—22. 1925. Lahore, Univ.) KR.

P. Pawlow, *Über die Adsorption*. XII. *Aufnahme von Tannin und Quebrachotanninen durch Haut*. (XI. vgl. S. 35.) Es wird die Aufnahme von Tannin durch trockenes u. gequollenes Hautpulver untersucht u. die Adsorptionsisothermen aufgestellt. Es zeigte sich, daß der Adsorptionskoeffizient für eingeweichtes u. abgepreßtes Hautpulver in hohem Grade von dem Badvolumen u. der Adsorbensmasse abhängig ist, was auf eine chem. Wechselwirkg. zwischen Tannin u. Haut hinweist. Das Fehlen einer direkten Proportionalität zwischen dem Adsorptionskoeffizienten u. dem Vol. u. einer umgekehrten Proportionalität zwischen dem Adsorptionskoeffizienten u. der Adsorbensmasse weist darauf hin, daß neben dem chem. Prozeß eine Diffusion des Tannins in die Haut u. eine Verteilung des Tannins zwischen 2 Phasen stattfindet. — In A. eingeweichtes u. abgepreßtes Hautpulver nimmt 1,7 mal mehr Tannin auf als trockenes. Doch ist die Gewichtszunahme des Pulvers in W. 4 mal so groß als in A. Um genau so viel ist die Adsorption in wss. Lsg. größer als in alkoh. Vf. bringt diese Erscheinung mit der  $[H^+]$  zusammen, die in W. weit größer ist als in A. — Der Adsorptionskoeffizient der *Quebrachotanniden* durch eingeweichte u. abgepreßte Haut zeigt eine geringe Abhängigkeit von dem Badvolumen u. der Adsorbensmasse. Der Hauptprozeß bei der Aufnahme von Tanninen durch Haut ist nicht die direkte chem. Wechselwirkg. zwischen Hautsubstanz u. Tanniden, sondern die Verteilung der Tannide zwischen zwei Phasen. — Die Ggw. von  $H^+$  in der Haut oder in der Lsg. steigert die Adsorption der Tannide sehr. (Kolloid-Ztschr. 37. 215—24. 1925. Odessa.) LASCH.

A. Fodor und A. Rosenberg, *Über Trennungsmethoden mittels spezifischer Adsorption*. I. *Mitteilung*. Nach Vff. lassen sich *Eiweiß*, *Pepton*, *Kohlehydrate*, *aliphat. Säuren* u. *Oxysäuren* mittels spezif. wirkenden Adsorbentien ohne Schwierigkeiten trennen. Talkum adsorbiert sämtliche organ. Säuren dieses Gemisches in

relativ stark saurer Lsg. Nach Vf. scheint die Talkumadsorption an die Anwesenheit der Carboxylgruppe im Mol. gebunden zu sein, OH-Gruppen wirken günstig, CH<sub>2</sub>-Gruppen sind hinderlich. Die gleiche Wrkg. zeigen diese Gruppen neben Carboxyl gegenüber Kaolin. Nachdem das Filtrat vom Talkumadsorbat schwach sauer gemacht ist, adsorbiert Kaolin die Eiweißkörper restlos. Ein aliquoter Teil des Kaolinfiltrates wird nunmehr von der Stärke mittels feucht aufbewahrtem Eisenhydroxyd quantitativ befreit. Die noch verbleibenden Kohlenhydrate u. Peptone bezw. Aminosäuren lassen sich mit Hilfe der sonst gebräuchlichen Methoden bestimmen. (Kolloid-Ztschr. **37**. 234—36. 1925. Jerusalem, Univ.) ULMANN.

## B. Anorganische Chemie.

Israel Vogel und James Riddick Partington, *Schwefelsesquioxyd*. Vf. führen die voneinander abweichenden Literaturangaben über die Existenz der Verb. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Verunreinigungen der Ausgangsprod., S u. SO<sub>3</sub> zurück u. verwenden daher bei der Darst. dieser Verb. größte Sorgfalt auf die Reinigung von S u. SO<sub>3</sub>. Der reinste gefällte S des Handels wurde mehrmals in CO<sub>2</sub>-Atm. dest., der so gereinigte S wurde fein pulverisiert u. im Vakuumexsiccator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrt. Der App. zur Darst. von reinem SO<sub>3</sub> aus Oleum besteht aus 3 miteinander durch Schiffe, für die auch passende Glasstöpsel vorhanden sind, verbundenen Destillierkolben aus Durosilwiderstandsglas u. einem mit dem 3. Kolben durch Schriff verbundenen Rk.-Gefäß, das andererseits mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohr verbunden war. Alle Gefäße sind durch eingeschlifene Glasstöpsel verschließbar u. jedes einzeln entfernbar, ohne daß Feuchtigkeit in den App. gelangt. Reines SO<sub>3</sub> wurde durch mehrmalige langsame Dest. durch die 3 Destillierkolben erhalten, indem sich der Kolben mit dem Oleum im langsam erwärmten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bad, der nächste im Bad von Eiswasser u. der 3. sich in fein gemahlenem Eis befand. Als einfachste Methode zur Darst. von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwies sich die Zugabe von fl. SO<sub>3</sub> zu S. Nach etwa 30 Sek. tritt eine heftige Rk. ein, weiße Rauchwolken werden entwickelt, so daß das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohr entfernt werden mußte. Nach etwa 2 Min. wurde das überstehende, schwach blau gefärbte fl. SO<sub>3</sub> abgegossen u. der Rest des SO<sub>3</sub> von dem blaugrünen festen Rückstand, nachdem dieser in trockner CO<sub>2</sub>-Atm. pulverisiert war, durch Erwärmen auf 30—40° im Vakuum entfernt. Auch die umgekehrte Methode, Zugabe von S zu SO<sub>3</sub>, die umständlicher ist als die erste, führte zu derselben blaugrünen festen Substanz, deren Analyse die Formel S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab. Konst. u. Mol.-Gew. dieser Verb. konnten nicht ermittelt werden. Schwefelsesquioxyd zers. sich bei gewöhnlicher Temp. bald unter SO<sub>2</sub>-Entw., S bleibt zurück. Die Zers. wird durch Wärme beschleunigt. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist sehr hygroskop. Wenn es ganz frei von SO<sub>3</sub> ist, ist es bei 15° einige Min. beständig. In Oleum löst es sich unter B. einer dunkelblauen Lsg., die ident. ist mit der durch Zugabe von S zu Oleum erzeugten. Lsgg. von Indigo in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, von Indigocarmin in W. oder stark ammoniakal. CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. werden auch bei Zugabe verhältnismäßig großer Mengen S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur teilweise entfärbt. Mit wasserfreiem Ä. u. absol. A. tritt heftige Rk. ein, S wird ausgeschieden u. eine gelbe, übelriechende Lsg. gebildet, in der S nachweisbar ist.

Bei Berührung von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit W. wird ebenfalls sofort eine schwach gelbe Lsg. gebildet, die Zers. ist von lautem Zischen begleitet, die Lsg. wird durch Ausscheidung von S milchig. Bei Anwendung verhältnismäßig großer Mengen S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scheidet sich gelber, anfangs plast. S ab. In der Lsg. sind H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, geringe Mengen H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> u. möglicherweise auch H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> nachweisbar. Die Gelbfärbung mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg. deutet nicht nur auf H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sondern auch auf *Sulfoxylsäure* oder deren Salze, da die Gelbfärbung auch noch nach Entfernung von SO<sub>2</sub> aus der Lsg. ein-



trat. Die Mengen von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  u.  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_8$ , von denen die letzte neben der ersten nicht allein nachgewiesen werden kann, wuchsen mit der Zeit. Vff. stellen für die Zers. des  $\text{S}_2\text{O}_3$  in W. folgendes Rk.-Schema auf:

1.  $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO} + \text{SO}_2$ ; 2.  $5\text{SO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ; 3.  $\text{SO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_2$   
Die Hauptrk. besteht in der B. von Trithionsäure nach:

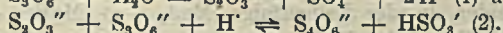
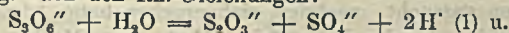
4.  $\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  u. 5.  $\text{SO} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  
von denen 5. wahrscheinlich zum größeren Teil stattfindet. Wenn die Lsg. einige Zeit aufgehoben wird, reagiert  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  mit naszierendem S unter B. von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_8$  u.  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_{12}$ . — Schließlich wurde noch die Rk. von  $\text{S}_2\text{O}_3$  mit einer wasserfreien alkoh. Lsg. von Na-Äthoxyd untersucht, bei der sich kleine Mengen eines kristallin. gelben Körpers mit an Knoblauch erinnerndem Geruch ausscheiden, die ganze Fl. färbte sich braungelb. Fügt man sofort nach der Rk.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, so scheidet sich ein weißer fester Körper ab, der weder gel. noch in fester Form Indigolsg. oder ammoniakal.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. entfärbt u. sich durch Na- u. S-Best. als *Natriumäthylsulfoxylat*,  $\text{NaC}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ , erwies, dessen Hydrolyseprod.  $\text{Na}_2\text{SO}_2$  ist. Natriumsulfoxylat ist ziemlich l. in k. W., löslicher in warmem W. u. kaum l. in A., durch sd. konz. HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es prakt. nicht angegriffen, wohl aber durch eine h. Mischung von rauchender  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{Br}_2$ . Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  Gelbfärbung. An der Luft färbt sich das weiße Salz gelbbraun. Das Filtrat der Darst. von  $\text{Na}_2\text{SO}_2$ , das noch immer einen sehr unangenehmen Geruch hatte, enthielt Salze der Trithion-, Sulfoxyl- u. Schwefelsäure u. kleine Mengen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  u.  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_8$  (?), diese können jedoch erst sekundär gebildet sein, da die Reaktionslsg. stark alkal. reagierte u. Thiosulfat nicht nachzuweisen war. Die stattfindenden Rkk. werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

1. (vgl. oben); 6.  $\text{SO} + \text{NaOÄt} = \text{NaÄtSO}_2$  (Ät =  $\text{C}_2\text{H}_5$ )  
7.  $\text{NaÄtSO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_2 + \text{ÄtOH}$ ; 8.  $\text{SO} + 2\text{SO}_2 + \text{NaOÄt} = \text{NaÄtS}_2\text{O}_6$  oder  
(8a)  $\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{NaOÄt} = \text{NaÄtS}_2\text{O}_6$ ; 9.  $\text{NaÄtS}_2\text{O}_6 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{ÄtOH}$   
10.  $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2$ .

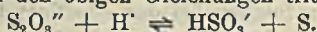
Der unangenehme Geruch wird den Natriumäthylsalzen zugeschrieben. — Vers., SO durch Dest. von  $\text{S}_2\text{O}_3$  im Vakuum zu isolieren, scheiterten. Vff. halten aber die Isolierung bei langsamer Dest. im hohen Vakuum bei völligem Ausschluß von  $\text{O}_2$  u. Feuchtigkeit für möglich. — Zum Schluß führen Vff. noch einige Tatsachen zum Beweis an, daß die bei der Rk. von S u.  $\text{SO}_3$  entstehende blaue Lsg. keine kolloidale Lsg., sondern eine molekulare Lsg. von  $\text{S}_2\text{O}_3$  in Oleum ist, während die anderen gefärbten Fll., die durch Auflösen von S in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verschiedener Stärke entstehen, Gemische von kolloidalen S-Lsgg. u. molekularen  $\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. sind. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1514–24. 1925. London, East London Coll.)

JOSEPHY.

**A. Kurtenacker** und **M. Kaufmann**, *Zur Kenntnis der Polythionate*. I. Die Zersetzung der Polythionate in wässriger Lösung. Kaliumtrithionat zers. sich in neutraler wss. Lsg. nach den Rk.-Gleichungen:



Pentathionat entsteht erst, wenn die Zers. des  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$  bereits weit fortgeschritten ist u. auch dann nur in geringerer Menge, da es vom entstehenden Bisulfat schneller abgebaut wird als Tetrathionat; in diesen Lsgg. schied sich kein Schwefel ab. Anders verläuft die Zers. in saurer Lsg.: hier wird viel S ausgeschieden, u. Thio-sulfat wird höchstens in Spuren gebildet. Die Zers. erfolgt in saurer Lsg. rascher als in neutraler Lsg. u. zu den obigen Gleichungen tritt hier noch die Rk.:

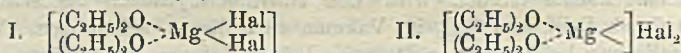


Pentathionat wurde auch hier nur gegen Ende der Zers. gefunden. *Pentathionat* zerfällt nach dem Schema:  $\text{S}_5\text{O}_{10}'' \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_8'' + \text{S}$  (3). Tetrathionat spaltet

ebenfalls S ab:  $S_3O_6'' \rightleftharpoons S_2O_6'' + S$  (4), addiert aber nach (3) diesen S selbst wieder unter B. von  $S_6O_6''$ . Die Beständigkeit eines Gemisches von Penta- u. Tetrathionat ist größer als die Beständigkeit jeder der Komponenten, in den Lsgg. der beiden Polythionate bildet sich daher das Gemisch von maximaler Beständigkeit, u. so kommt das Gleichgewicht (3) u. die S-Abspaltung nach (4) zustande. Trithionat u. Pentathionat reagieren nicht direkt miteinander, vielmehr beschleunigt Trithionat oder eines seiner Zersetzungsprod. den Zerfall des Pentathionats, sodaß das Gleichgewicht (3) sich schnell einstellt. Bei Ggw. dieses Tetra-Pentathionatgleichgewichts in der Lsg. zerfällt das  $S_3O_6''$  nicht nach obigem Schema (1) u. (2), sondern in der Richtung der S- u.  $SO_4''$ -Bildung. — Sulfat wurde nach der Benzidinmethode bestimmt, Thiosulfat stört dabei, u. die Sulfatwerte wurden diesbezüglich korrigiert. Sulfit, Thiosulfat u. Polythionate wurden nach den Methoden von KURTENACKER u. BITTNER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 297. 142. 119; C. 1925. I. 1108. 2100) bestimmt, die für stark saure Lsgg. etwas modifiziert werden mußten. Trithionat wurde nach der Quecksilberchlorid- u. der Bromatmethode bestimmt, wodurch auch die beiden anderen Polythionsäuren, Bisulfit u. Thiosulfat mitbestimmt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 43—57. 1925. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

—, *Explosion von wässrigem Stickstoffwasserstoff. Eine Warnung.* Im chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig ist bei der Darst. von Cyanatrazol die abdestillierte Stickstoffwasserstoffsäure beim Abgießen in ein Glasgefäß — wahrscheinlich infolge Auftropfen auf eine Bruchstelle — detoniert. (Z. f. angew. Chem. 88. 931. 1925.) JUNG.

**Jakob Meisenheimer, Erich Piper und Hans Lange, Über Ätherate der Magnesiumhalogenide.** Mittels des von MEISENHEIMER u. CASPER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1663; C. 1921. III. 468) angegebenen Verf. (Umsetzung von Organomagnesiumverbb. mit Allylhalogenid) wurden *Magnesiumhalogenidätherate* mit verschiedenen Halogenen dargestellt, um mit ihrer Hilfe eine Entscheidung zwischen den Formeln I. u. II. treffen zu können. Nach II. sollte die Darst. einer Verb.



$MgHal_I Hal_{II}$  nicht möglich sein, vielmehr eine solche in  $Mg(Hal)_2$  u.  $Mg(Hal_{II})_2$  zerfallen. Die absolute Reingewinnung dieser Verb. ist unmöglich, weil neben  $RMgHal$  stets kleine Mengen  $MgHal_2$  entstehen, die später mit dem gemischten Dihalogenid zusammen auskrystallisieren. Diese Nebenrk. ist bei den Alkylchloriden am stärksten, trotzdem erhält man aus ihnen am leichtesten reine Präparate, da das *MgCl<sub>2</sub>-Ätherat* bei tiefer Temp. fast vollständig ausfällt u. beseitigt werden kann. Die gemischten Dihalogenide wurden auf beiden möglichen Wegen dargestellt, d. h. die beiden Halogene wurden in verschiedener Reihenfolge mit dem Mg verbunden, wodurch nach oben Gesagtem auch der Reinheitsgrad verschieden ausfällt. — Die Konst.-Frage wurde durch Unters. der verschiedenen Haftfestigkeit des Ä. zu lösen versucht, nachdem sich ergeben hatte, daß dieselbe bei den drei Stammhalogeniden in der Reihenfolge  $MgJ_2 \rightarrow MgBr_2 \rightarrow MgCl_2$  stark sinkt, so daß das Diätherat des  $MgCl_2$  nur noch unter Ä. existenzfähig ist, außerhalb des letzteren aber sofort 1 Mol. Ä. abgibt. Die Krystalle werden zwischen Papier abgepreßt, gewogen u. in den Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  gebracht. Häufig wird schon vor u. während der ersten Wägung Ä. abgegeben, in anderen Fällen haftet dem Präparat mehr oder weniger überschüssiger Ä. an. Glatt erfolgt die Abgabe des Ä. nur im Hochvakuum, im gewöhnlichen Vakuum wird mehr oder weniger W. aufgenommen u. folglich bei den J-haltigen Präparaten HJ abgespalten. — Die Verlustkurve der gemischten Dihalogenide liegt nicht in der Mitte zwischen den Kurven der einfachen Halogenide, sondern ist im Beginn dichter an die des

schwerere Halogenids herangeschoben. Dasselbe gilt indessen für die Kurve des durch Zusammenschmelzen unter Ä. erhältlichen Gemisches von  $MgBr_2, 2\text{Ä.} + MgJ_2, 2\text{Ä.}$ , so daß die Verss. mit  $MgBrJ$  keine Beweiskraft haben. Dagegen unterscheidet sich die „Verb.“  $MgClJ$  schon durch ihren konstanten Gehalt von 2 Moll. Ä. von dem Gemisch der Komponenten, das annähernd der Formel  $MgJ_2, 2\text{Ä.} + MgCl_2, 1\text{Ä.}$  entspricht u. auch seinen Ä. rascher abgibt. Diese Tatsachen sprechen zugunsten einer Verb.  $MgClJ, 2\text{Ä.}$ , wahrscheinlich nach I. Die Verb.  $MgHal, Hal_1,$  gehen leicht in die Gemische über, z. B. durch Schmelzen unter Ä. — Die sehr geringe Leitfähigkeit dieser Ätherate (vgl. KONDYREW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 463; C. 1925. I. 1848) ist mit Übertritt des Halogens aus der inneren Sphäre in ionogene Bindung zu erklären. Den Alkylmagnesiumhalogeniden geben Vf. trotz ihrer größeren Leitfähigkeit die I. entsprechende Formel u. halten die von RHEINBOLDT u. ROLEFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1921; C. 1925. I. 57) befürwortete für unwahrscheinlich.

Versuche.  $MgCl_2, C_4H_{10}O$ . Aus Mg in Ä. mit Allylchlorid. Krystalle unter Ä., nach Abpressen Pulver. Abgabe des Ä. im Hochvakuum bei  $10^\circ$  in 2 Tagen. —  $MgBr_2, 2C_4H_{10}O$  u.  $Mg_2J, 2C_4H_{10}O$  geben den Ä. unter denselben Bedingungen in 4–5 Tagen ab, das erste Mol. jedoch in wenigen Stdn. —  $MgClBr, 2C_4H_{10}O$ .  $MgClJ, 2C_4H_{10}O$  u.  $MgBrJ, 2C_4H_{10}O$  bilden Nadeln u. verhalten sich bei der Ätherabgabe sehr ähnlich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 147. 331–44. 1925. Tübingen. Univ.)

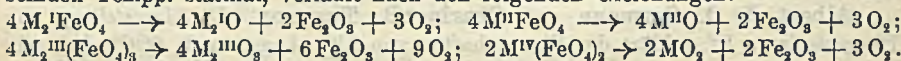
LINDENBAUM.  
**Albert F. O. Germann und Charles R. Timpany, Die Darstellung von Phosgenosalzen.** Vf. erklärt die Eigenschaften von  $AlCl_3$ -Lsgg. in fl.  $COCl_2$  dadurch, daß er in der Lsg. die Säure  $COAl_2Cl_3$  annimmt (vgl. Science 61. 71; C. 1925. I. 1566), in der CO die Stelle des H in den üblichen Säuren vertritt. Mit Metallen reagiert die Säure unter B. von Salzen u. CO, mit Metallchloriden unter B. von Salzen u.  $COCl_2$ , diese Rk. wählen Vf. zur Darst. der Phosgenosalze u. beschreiben die Darstellungsmethode u. Analyse dieser Salze in fl.  $COCl_2$  unter besonderer Berücksichtigung des Ca-Salzes  $CaAl_2Cl_6$ . Die Methode läßt sich auf jedes I. Salz nicht nur in  $COCl_2$ , sondern in jedem flüchtigen Lösungsm. anwenden, wo Isolierung von der Atmosphäre nötig ist u. kein zu großer Druck entwickelt wird. Das Reaktionsgefäß bestand aus 2 miteinander verbundenen Kolben, von denen einer durch einen Hahn verschließbar ist. Dampfdruckmessungen ergaben, daß das Ca-Phosgenat 2 Moll.  $COCl_2$  enthält, also die Zus.  $CaAl_2Cl_6 \cdot 2COCl_2$  hat. Bei  $25^\circ$  beträgt der Dampfdruck 40 mm. Die Löslichkeit des  $COCl_2$ -freien Salzes beträgt bei  $25^\circ$  33 g pro 100 g gesätt. Lsg. oder 100 g des kristallisierten Diphosgenats auf 100 g Lösungsm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2275–78. 1925. Stanford Univ. [Cal.])

JOSEPHY.

**J. H. de Boer und A. E. van Arkel, Das Verhalten von Zirkoniumphosphat gegen Säuren und Basen.** (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 190; C. 1925. II. 713.) Zr-Phosphat, frisch gefällt oder feucht aufbewahrt, wird durch wss. Oxalsäurelsg. leicht gel., desgl. von konz.  $H_2SO_4$  u.  $H_3PO_4$ ; aus diesen Lsgg. fällen Basen im Überschuß Zr-Hydroxyd. Die Lsgg. sind viel unbeständiger als die mittels HF hergestellten. Die Oxalsäurelsg. zersetzt sich schon beim Erhitzen, ebenso beim Hinzufügen von A. oder einer Mineralsäure. Die  $H_2SO_4$ - u.  $H_3PO_4$ -Lsgg. scheiden beim Verdünnen mit W. das Phosphat wieder aus. Bemerkenswert ist das Verh. von Zr-Phosphat gegen Basen, es hat das Bestreben, sich mit Alkali zu Alkaliphosphat u. Zr-Hydroxyd umzusetzen. Die Rk. kommt aber bald zum Stillstand, weil sie nur oberflächlich stattfinden kann. Besser verläuft die Rk., wenn Substanzen hinzugefügt werden, welche das Hydroxyd in alkal. Umgebung lösen; bei Ggw. von organ., aliph. Oxyssäuren, wie z. B. Weinsäure, Apfelsäure u. Milchsäure, oder höherwertigen Alkoholen, welche mindestens zwei OH-Gruppen an be-

nachbarten C-Atomen enthalten, wie z. B. Glycerin, Glucose, Rohrzucker, Pyrocatechin u. Pyrogallol. Es löst sich dagegen nicht in Alkalilauge mit Hydrochinon, Phloroglucin u. Pikrinsäure, wo die OH-Gruppen weiter entfernt sind. HCl zerstört die Komplexe u. Zr-Hydroxyd fällt aus. Frisch gefällt ist das Zr-Phosphat auch ll. in  $H_2O_2$  u. Alkalilauge, A. fällt hieraus ganz u. das Perzirkonat. — *Hf-Phosphat* zeigt fast genau das gleiche Verh. wie Zr, nur sind die Lsgg. im allgemeinen weniger beständig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 84—86. 1925. Eindhoven, PHILIPS' Glühlampenfabr. A.-G.) ULMANN.

**A. Losana**, *Eisensäure und-eisensaure Salze*. Vf. stellt her, bezw. versucht herzustellen die Ferrate von K, Tl, Ag, Hg<sup>I</sup>, Ba, Sr, Ca, Hg<sup>II</sup>, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mg, Mn, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Al, Cr u. Th. Die Salze von Ag, Ba, Sr, Ca, Cu, Pb, Zn, Ni u. Co konnten in analysenreiner Form hergestellt werden, die von Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Al u. Th waren zu unbeständig, um trocken erhalten zu werden. Ihre Zus. wurde auf Grund des Verhältnisses Metall: akt. Sauerstoff festgestellt. Von Mn, Tl, Hg u. Mg konnten definierte Körper nicht erhalten werden. Die Darst. geschah durch doppelte Umsetzung zwischen  $BaFeO_4$  u. dem betreffenden Metallnitrat. — Wasserhaltig sind die Ferrate von Ba, Sr, Ca u. Cu. Bei Ba u. Sr gelang es, durch Erhitzen das Krystallwasser abzuspalten; erst bei höherer Temp. trat Zersetzung ein. Bei Ca- u. Cu-Ferrat trat gleichzeitig mit der Wasserabgabe Zersetzung ein. — Die Zersetzung, die bei den verschiedenen Salzen verschieden leicht u. bei wechselnden Temp. statthat, verläuft nach den folgenden Gleichungen:



Die Zersetzlichkeit der einzelnen Salze als eine Funktion der Wertigkeit des Metalles darzustellen gelang nicht. Vf. kann nur soviel sagen, daß die Salze mit einwertigem Metall sehr zersetzlich sind. Die mit zweiwertigem Metall verhalten sich verschieden; während die Salze des Ba, Ca u. Sr einigermaßen haltbar sind, nimmt die Haltbarkeit der anderen Salze mit zweiwertigen Metallen in der Reihenfolge  $Co \rightarrow Ni \rightarrow Fe^{II}$  ab. Die Ferrate mit dreiwertigem Metall sind zersetzlicher als die mit zweiwertigem u. weniger zersetzlich als die mit vierwertigem Metall. (Gazz. chim. ital. 55. 468—97. 1925.) GOTTFRIED.

**E. Günzel** und **E. Marous**, *Über bromsaures Blei und das Diacetatodiphumbromat*. Eine Warnung. Das *Diacetato-diphumbromat* (WEINLAND u. PAUL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 129. 243; C. 1923. III. 545) explodiert schon durch Schlag sehr heftig. Die Möglichkeit der B. ist nicht nur auf die von ihm angegebenen Konz. u. Mischungsverhältnisse beschränkt. Es muß davor gewarnt werden, bromsaures Pb nach dem Verf. 2 im Gmelin-Kraut darzustellen. (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 929—30. 1925. Görlitz.) JUNG.

**Franz Jirsa**, *Studie über höhere Silberoxyde*. I.  $Ag_2O_3$ . Unter experimenteller Mitwirkung von **Jaroslaw Jelinek**. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 130—40. — C. 1925. II. 714.) JOSEPHY.

**W. Vaubel**, *Über flüchtige Zinnverbindungen und Zinnvergiftungen*. Vf. wendet sich gegen eine Kritik von PANETH u. JOACHIMOGLU (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1925; C. 1925. I. 113) an seinen früheren Unterss. über Zinnwasserstoff u. Zinnvergiftungen. Er hebt hervor, daß bei Lösen von Sn in HCl ein eigenartiger metall. oder auch fleischbrühartiger Geruch entsteht, daß Flammenfärbung, Sn-Spiegel u. Wrkg. auf Reagenzien wie  $AgNO_3$  die Ggw. flüchtiger Sn-Verbb. unzweifelhaft dartun. Nach erneuten Verss. handelt es sich um  $SnCl_2$  oder Stannowasserstoff oder beide zusammen. Die Stannoverbb. sind an sich wenig giftig, gehen aber durch Luft- $O_2$  sehr leicht in die giftigen Stanniverbb. über, so daß die Möglichkeit einer Vergiftung durch Sn gegeben ist. (Münch. med. Wchschr. 72. 1161. 1925. Darmstadt.) SPIEGEL.

**F. W. Bergstrom**, *Die Einwirkung von Ammoniak und von einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf gewisse Halogenide von Molybdän und Wolfram*.  $\text{MoBr}_3$ ,  $\text{WBr}_3$  u.  $\text{WCl}_2$  werden durch Einw. von fl.  $\text{NH}_3$  in wl. grauschwarze ammonobas. Halogenide umgewandelt.  $\text{MoBr}_3$  reagiert mit fl.  $\text{NH}_3$  unter B. einer dunkelroten Lsg. u. eines Nd. aus ammonobas. Mo-Bromiden. Im Gegensatz zu  $\text{MoBr}_3$  sind  $\text{WBr}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  u.  $\text{WCl}_6$  in fl.  $\text{NH}_3$  vollkommen l., beim Verd. dieser Lsgg. scheiden sich Ndd. unbestimmter Zus. aus, die unl. in  $\text{NH}_3$  aber l. im entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Salz sind. Analog den Oxydationen in wss. Lsgg. findet hier in ammoniakal. Lsg. eine Nitridation statt. Durch Einw. von  $\text{MoBr}_3$  auf einen Überschuß von Kaliumamidlsg. wird *Kaliumammonomolybdit*,  $\text{Mo}(\text{NK})_2\text{NH}_2$ , ein Deriv. des fünfwert. Mo, gebildet. Dabei, wie bei der analogen Darst. von *Kaliumammonowolframit* (aus  $\text{WBr}_3$  u.  $\text{KNH}_2$ ) wird in kleinen Mengen freies K durch Red. von  $\text{KNH}_2$  gebildet, u. Mo u. W werden in äquivalenter Menge nitridiert. Während der Fällung werden  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  frei. *Natriumammonomolybdit* wurde in unreiner Form aus  $\text{MoCl}_5$  u.  $\text{NaNH}_2$  erhalten.  $\text{KNH}_2$  u.  $\text{WBr}_3$  liefern ein Kaliumammonowolframit, das dem aus  $\text{WBr}_3$  dargest. ähnlich ist. Nitride von W u. Mo konnten durch Einw. von  $\text{KNH}_2$  auf die Halogenide nicht dargestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2317—23. 1925. Stanford Univ. [Cal.]) JOSEPHY.

**Arthur Rosenheim und Hsin yü Mong**, *Über Salze und Komplexverbindungen des vierwertigen Vanadiums*. Vff. zeigen, daß Alkalinvanadylsulfate sich in sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach  $2\text{V}^{\text{IV}} = \text{V}^{\text{III}} + \text{V}^{\text{V}}$  zersetzen. — *Vanadylammoniumsulfat* ergibt *Vanadinsulfat*,  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ , eine graue Krystallmasse aus mkr., in Durchsicht beinahe farblose Krystallsäulen, unl. in verd. Säuren u. W., u. das Doppelsulfat des  $\text{V}^{\text{III}}$ :  $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2$ , seidenglänzende, hellapfelgrüne, mkr., sechseckige Blättchen, unl. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. W. Entsprechend wurden Verbb. der gleichen Eigenschaft erhalten. —  $\text{KV}(\text{SO}_4)_2$ , grüne Krystallblättchen. —  $\text{NaV}(\text{SO}_4)_2$ , hellgrüne, längliche, mkr. Prismen. Höchstwahrscheinlich erleidet die gleiche Zers. durch sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch das alkalifreie *Vanadylsulfat*, es resultierte  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3$  u. eine geringe Menge eines grünen, seidenglänzenden Rückstandes. — Vff. unters. eine größere Anzahl von innerkomplexen Vanaditen mit organ. Radikalen u. stellen fest, daß in ihnen der Vanadylrest sich wie ein zweiwertiges Metall verhält, u. die Koordinationszahl 4 besitzt. Dargestellt wurde das schon von BARBIERI (Rend. d. R. Acc. d. Lincei [5] 23. 408; C. 1915. I. 734) unters. *Vanadyltartrat*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , u. das *Ba-Salz*,  $\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , tiefviolette, große Würfel; welche Verbb. analog gebaut sind den in der Fehlingschen Lsg. enthaltenen Alkalikupfertartraten. Außer den auch schon von BARBIERI erhaltenen Vanadylsalicylaten stellen Vff. die ihnen entsprechenden Oxynaphthoate u. andere Verbb. her. — *Ammoniumvanadylloxynaphthoat*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gelblichweißer Krystallbrei. — *Kaliumvanadylloxynaphthoat*,  $\text{K}_2[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , braunschwarze Nadeln. — *Ammoniumvanadylbrenzcatechin*,  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , braune Krystallnadeln. — *Kaliumvanadylbrenzcatechin*,  $\text{K}_2[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , braunschwarze Krystallnadeln. — *Guanidiniumvanadylbrenzcatechin*,  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , schöne, kreuzförmig miteinander verwachsende schwarzbraune Nadeln. — *Pyridiniumvanadylbrenzcatechin*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln. — *Thalliumvanadylbrenzcatechin*,  $\text{Tl}_2[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , schwarzbraune Nadeln. — *Vanadylacetylacetonat*,  $(\text{VO})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , blaugrüne, mkr. Tafeln, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf. Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. ist sehr fest gebunden, es entweicht erst beim Schmelzen unter Zers., dagegen ist es leicht durch Ammoniak oder Amine ersetzbar, beim Erhitzen der äth. Lsg. dieser Verbb. mit der äth. Lsg. des Acetylacetonates; grasgrüne, aus Nadeln bestehende Ndd. — *Ammoniakverb.*,  $(\text{VO})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ . — *Pyridinverb.*,  $(\text{VO})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — *Chinolin-*

verb.,  $(VO)(C_6H_5O_2)_2 \cdot C_6H_5N$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 25—36. 1925. Berlin N, Wiss.-Chem. Lab.) ULMANN.

**Otto Ruff** und **Fritz Thomas**, *Reduktion anorganischer Halogenide*. IV. *Die Reduktion des Tantalpentachlorids*. (III. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 96; C. **1923**. III. 479). Vff. beschreiben ein Verf. zur Darst. von *Tantalchloriden* u. Chloridgemischen, deren Zus. durch Temp. u. Druck bestimmt ist u. die sich alle aus dem bei  $300^\circ$  aus  $TaCl_5$  mit Al erhaltenen Reaktionsprod. durch die beim Erhitzen eintretende  $TaCl_3$ -Abspaltung erhalten lassen. Sicher als Verbb. anzusprechen sind neben  $TaCl_5$  wohl nur  $TaCl_2$  u.  $TaCl_4$ , während die anderen Chloride als Gemische bezw. Komplexverbb. dieser drei Wertigkeitsstufen aufzufassen sind. Die „pyrophoren“ unterhalb von  $TaCl_2$  liegenden Prodd. machen die Existenz noch niedrigerer Chloride wahrscheinlich. — Während  $TaCl_2$  sich mit  $H_2O$  unter  $H_2$ -Entw. zunächst zu einem dreiwertigen Tantaloxychlorid oxydiert, so daß grünes  $Ta^{III}$ -Ion in Lsg. geht, liefert  $TaCl_3$  sofort dunkelgrüne Lsgg. In alkal. Lsg. werden  $TaCl_3$ -Prodd. unter  $H_2$ -Entw. zu  $Ta^V$ -Verbb. oxydiert. Die „pyrophoren“ Chloride werden von  $H_2O$  wenig angegriffen;  $NaOH$  zersetzt unter  $H_2$ -Entw. u. Oxydation zu  $Ta^V$ . Red. zu metall. Ta tritt bei  $300^\circ$  im Schiefbrohr nur gelegentlich auf. Das solchermaßen erhaltene Ta wird auch von Ätzalkalischmelzen nur schwer angegriffen u. läßt sich daher durch Ätzalkaliaufschluß in einer  $N_2$ -Atmosphäre von Tantalsäure quantitativ trennen. Die bei der Zers. der Chloride bezw. Chloridgemische mit  $H_2O$  u.  $NaOH$  erhaltenen  $H_2$ -Mengen sind das geeignetste Mittel zur Best. der in den Verbb. enthaltenen Wertigkeitsstufen. — Vff. unters. die Reduktionsmöglichkeiten des  $TaCl_5$  mit P rot, S, Sb, As, Bi, Sn, Mg, Pb, Zn u. Hg, die aber im Vergleich mit der Red. vermittelt Al ohne Bedeutung sind. — Beim Umsublimieren des durch Chlorieren von  $Ta_2O_5$  erhaltenen  $TaCl_5$  im Vakuum erhält man bei  $500^\circ$  ein *Tantaloxychlorid*,  $TaO_2Cl$  als Rückstand. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 1—18. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) ULMANN.

**Otto Ruff** und **Fritz Thomas**, *Reduktion anorganischer Halogenide*. V. *Derivate des Tantal-3-chlorids*. *Bemerkungen zur Arbeit von Lindner und Feit „Die Derivate des 3-Tantal-6-chlorides“*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. bringen Beweismaterial wonach die von LINDNER u. FEIT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **137**. 66; C. **1924**. II. 1325) als  $(HTa_3Cl_7 \cdot H_2O) \cdot 3H_2O$  formulierte u. von  $Ta^{II}$  hergeleitete Verb. als  $Ta_3Cl_7O \cdot 3H_2O$  anzusprechen ist. Nicht nur die Analyse spricht dafür, sondern auch die Tatsache, daß sich beim Erhitzen bis  $205^\circ$  ohne Zers. des Salzes nur 3 Moll.  $H_2O$  abspalten lassen. Ebenso wie das Chlorid sind nun auch die anderen von L. u. F. untersuchten Verbb. als solche des  $Ta^{III}$  zu behandeln. — *Alkoholverb.* des Chlorids:  $(Ta_3Cl_7 \cdot O)2C_6H_5OH$ . — *Pyridinverb.* des Chlorids:  $(Ta_3Cl_7)_2O \cdot 6H_2O \cdot (C_6H_5NH)_4$ , tiefgrün;  $Ta_3Cl_7 \cdot O(C_6H_5N)_2$ , hellgrüner Nd.;  $(Ta_3Cl_7)(C_6H_5N)$  blutrote Nadeln. — *Bromderiv.* des Chlorids:  $(Ta_3Cl_7Br \cdot O) \cdot 3H_2O$ ;  $(Ta_3Cl_7Br \cdot O)(C_6H_5N)_2$ ;  $(Ta_3Cl_7Br)(C_6H_5N)$ , tiefdunkelrote Würfel. —  *$H_2SO_4$ -Deriv.* des Chlorids:  $(Ta_3Cl_7 \cdot SO_4 \cdot OH)$ , tiefgrüne Krystalle. — *Chlorohydroxyd*, etwa  $(Ta_3Cl_7O \cdot (OH)_2 \cdot 3H_2O) \cdot 3H_2O$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **148**. 19—24. 1925. Breslau, Univ.) ULMANN.

**L. Tschugajew** †, (Zusammengestellt von **E. Fritzmann**), *Über eine neue komplexe Base des Osmiums*. In ganz schwach salzsaurer wss. Lsg. werden 1 g  $Na_2OsCl_6$  u. 1,5 g Thioharnstoff einige Min. bis zum Sd. erhitzt u. der intensiv roten Fl. beim allmählichen Abkühlen konz.  $HCl$  u. krystallin.  $LiCl$  im Überschuß zugegeben. Der ausfallende Nd. besteht aus zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit gut trennbare Verbb. —  $[Os \cdot 6(NH_2CSNH_2)]Cl_3 \cdot OH$ , rotbräunliche, quadrat. Täfelchen von metall. Glanz, ll. in A. u. mit sehr intensivem Rot l. in W. Dieses bas. Chlorid kann auch durch Wechselsersetzung erhalten werden. Es läßt sich eine Reihe Salze von roter Färbung erhalten, welche zum größten Teil ll. in W. sind. Im Gegenteil zeichnen sich das Chlorosmiat, Chloriridit, Chlorrhodit, die Ferri- u.

Ferrocyanverb. durch viel geringere Löslichkeit aus. Dieselben werden sofort durch Zugabe von l. Salzen komplexer Säuren, welche der Lsg. des zu betrachtenden Chlorids entsprechen, gefällt. — Die zweite Verb. besitzt nach vorläufigen Analysen die gleiche prozentuale Zus., swl. in A., II. in W. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 65—68. 1925. St.-Petersburg-Leningrad, Univ.) ULMANN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Georg O. Wild und B. Klemm**, *Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien. II. Caesiumhaltige Berylle.* (I. vgl. S. 41.) Berylle verschiedener Farbe u. Herkunft wurden im Kohlelichtbogen untersucht. Für die rosa Varietät, in der stets auch Ga nachgewiesen wurde, ist die Beimengung von Cs typ. insofern als der Cs-Gehalt mit steigender Farbtiefe steigt. Bei den anderen Beimengungen Ga, Mn u. Li steht der Gehalt nicht mit der Farbdichte im Einklang. Cs wird als der färbende Bestandteil angesehen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1925. 295—96.) ENSZLIN.

**B. Klemm und Georg O. Wild**, *Über dilute Färbung von Mineralien.* (Vgl. S. 41.) Vf. glauben, daß die diluten Färbungen der einfach gebauten Stoffe auf die Zerlegung der Stoffe in ihre Elemente zurückzuführen ist ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ). Hierdurch läßt sich das Verb. beim Erhitzen, wobei die Farbe allmählich verloren geht, erklären. Bei anderen farbigen Mineralien, wie Granat, Feldspat, Turmalin usw., wird die komplexe Struktur des Mol. als färbendes Agens angenommen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1925. 291—95. Idar, Inst. f. Edelsteinforschung.) ENSZLIN.

**L. J. Spencer**, *Zehnte Liste neuer Mineraliennamen; mit einem Autoreverzeichnis.* (Mineral. Magazine 20. 444—77. 1925.) ENSZLIN.

**Edmondson Spencer**, *Albit und andere authigene Mineralien im Kalkstein von Bengalen.* In einem grauen Kalkstein in Gangpur wurden Zonen mit z. T. wohl ausgebildeten Albitkrystallen u. anderen Mineralien, wie Quarz, Glimmer, Pyrit, Turmalin, Rutil, Sphen, Zirkon u. Granat gefunden, die alle mehr oder weniger Einschlüsse von kohligter Substanz enthalten, außerdem sind im Albit Glimmereinschlüsse zu finden, was auf die gleichzeitige B. schließen läßt. Vf. glaubt, daß die Mineralien authigen sind, da in der ganzen Gegend keinerlei eruptive Tätigkeit nachzuweisen ist, auch findet man in den angrenzenden Kalken u. Dolomiten keinen Albit. (Mineral. Magazine 20. 365—81. 1925.) ENSZLIN.

**Robert Campbell und James W. Lunn**, *Chlorophaeit in den Doleriten (Tholeiiten) von Dalmahoy und Kaimes Hills, Edinburgh.* Chlorophaeit ein dem Olivin sehr ähnliches Mineral wahrscheinlich kolloidaler Natur findet sich in Doleriten als Ausfüllungen kleiner Hohlräume. Er ist frisch blaßgrün, wird an der Luft infolge von Oxydation rasch dunkelgrün u. schwarz (Unterschied von Olivin u. Chlorit). Härte 1,5, D. 1,81. Strich bräunlich. Isotrop mit dem Brechungsindex 1,498. Er wird von k. HCl rasch unter Abscheidung einer  $\text{SiO}_2$ -Gallerte gelöst u. verliert bei  $105^\circ$  23,90%  $\text{H}_2\text{O}$ . (Mineral. Magazine 20. 435—40. 1925. Edinburgh. Univ.) ENSZLIN.

**B. Goßner**, *Bemerkung zum Swedenborgit.* Swedenborgit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SbO}_3\text{Na}$ ). (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 60. 262; C. 1924. II. 2238) hat so große physikal. Ähnlichkeit mit dem Korund, daß Vf. ihn als eine Doppelverb. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{SbO}_3\text{Na}$  auffassen will. Die Ähnlichkeiten bestehen in der großen Härte, in den bei Änderung der krystallograph. Aufstellung des Swedenborgits gleichen Hauptflächen u. in den ähnlichen Achsenverhältnissen  $a:c = 1:1,412$  (Korund  $1:1,363$ ). Ebenso ist die Lichtbrechung beider nicht sehr verschieden. (Swedenborgit  $n$  1,7724,  $\epsilon$  1,7700, Korund  $n$  1,764—1,771,  $\epsilon$  1,759—1,767). Strukturell ist die Überein-

stimmung nach den vorliegenden Unterss. nicht so groß. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1925. 289—91. München.) ENSZLIN.

**Ralph Edward Gibson, Ralph W. G. Wyckoff und Herbert E. Merwin, Vaterit und  $\mu$ -Calciumcarbonat.** Es wird festgestellt, daß der in der Literatur als Vaterit bezeichnete Stoff zwei verschiedene Modifikationen des  $\text{CaCO}_3$  darstellt. Röntgenphotogramme ergaben bei dem von VATER u. a. untersuchten Körper die Identität mit Calcit, während der von RINNE, SPANGENBERG u. HEIDE dargestellte Vaterit als  $\mu$ - $\text{CaCO}_3$  zu bezeichnen ist. Es werden die Hauptlinien der Röntgenaufnahmen angegeben.  $\mu$ - $\text{CaCO}_3$  wird am besten durch langsames Eintropfen einer 0,1-n. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  unter dauerndem Rühren in eine auf  $60^\circ$  erhitze Lsg. von 10 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 700 g W. dargestellt. Das  $\mu$ - $\text{CaCO}_3$  ist die leichtest l. Modifikation von  $\text{CaCO}_3$ , die sich nur aus übersättigten Lsgg. abscheidet u. hexagonale strahlige Krystalle von der Lichtbrechung 1,550 bildet. Es bestehen also von  $\text{CaCO}_3$  die 3 Modifikationen: Calcit, Aragonit u.  $\mu$ - $\text{CaCO}_3$ . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 10. 325—33. 1925. Washington, Geophysikal. Inst.) ENSZLIN.

**Fritz Paneth, Die geochemischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt.** Referat über die ersten 3 Mitteilungen von V. M. GOLDSCHMIDT über: Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente (vgl. Videnskapsselskapets Skrifter I. Mat.-naturw. Klasse 1924. No. 5; C. 1924. II. 1327; vgl. auch C. 1925. II. 1127.) (Naturwissenschaften 13. 805—09. 1925.) JOSEPHY.

**F. D. Pagliuchi, Gold im südöstlichen Venezuela.** Am Flusse Cuyuni wurden neue Erzlager entdeckt. Beschreibung der Ausbeutung u. der geolog. Lagerung der alluvialen Goldminen. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 485—91. 1925.) ENSZ.

**W. Wagner, Die Kalisalzlager im Oberelsaß und ihre wirtschaftliche Bedeutung.** (Naturwissenschaften 13. 785—91. Darmstadt.) JOSEPHY.

**Peter Tschirwinski, Einfaches stöchiometrisches Verhältnis des mittleren Biotit der Granite und Beziehungen zwischen dem Anorthit- und Biotitgehalt der Granite.** Vf. hat aus vielen granit. Biotiten eine Durchschnittsanalyse errechnet u. angegeben. Nach ihm besteht das Biotitmolekül aus einem Muskovit- u. einem Olivinkern u. zwar ergibt sich für ersteren 56,46% u. für letzteren 42,60%, was der Formel entspräche 1 Biotit = 1 Muskovit + 1 Olivin. Weiter wurde gefunden, daß die Granitmagnen Biotit u. Anorthit (An) im äquimolekularen Verhältnis enthalten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1925. 304—13. Nowotscherkassk. Donisches Polytechn.) ENSZLIN.

**Aladár Vendl, Beitrag zur Kenntnis der sogenannten Pikrite im Banat.** Die von HUSSAK u. von ROTH VON TELEGD als Pikrite bezw. Pikritporphyre ausgesprochenen Gesteine von Anina u. Steierdorf im Banat sind nach Unterss. des Vfs. Alkalibasalte mit schwach alkal. Charakter u. Limburgite. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A 1925. 297—304. Budapest, Techn. Hochsch.) ENSZLIN.

**C. E. Vaill, Chemie des Himmels.** Vf. behandelt in Kürze die physikal. u. chem. Eigenschaften der Meteore u. Meteoriten, speziell der sogenannten Stein- u. Eisenmeteoriten, ferner ihren Ursprung. Anschließend hieran folgen kurze Betrachtungen über die Entw. des Sonnensystems u. ihrer Erforschung mit Hilfe von physikal. Messungen, über Sternspektren, Entw. der Sterne u. andere stellare Systeme. (Journ. Chem. Education 2. 685—700. 1925. Colorado, Agric. Expt. Stat. Colorado.) HAASE.

**A. Gutbier und H. Brintzinger, Zusammensetzung der bei dem Ausbruch des Vulkans Acatenango in Guatemala am 12. Juni 1925 niedergegangenen Asche.** Mkr. Unters. der von K. BENZ gesammelten Asche des Acatenango, eines grauen Pulvers, zeigt neben zahlreichen glasartigen Partikeln Krystalle von Plagioklas, Augit u. Olivin; die Fe-haltigen Silicate waren schon teilweise unter B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zersetzt. Die Analyse der Asche ergab die Anwesenheit von Silicaten, Phosphaten,



Al, Fe, Ti, Ca, Sr, Mg, K u. Na; F war in Spuren, Cu nur spektr. nachweisbar. Diese Befunde zeigen, daß es sich um „resurgente Asche“ handelt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 148. 141—44. 1925. Jena, Univ.) ULMANN.

**Werner Kolhörster**, *Weitere Messungen der durchdringenden Strahlung am Jungfrauoch.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 11. 379; C. 1923. I. 1107.) Vf. beschreibt die zur Messung benutzten Ionisationszylinder. Die App. waren alle mit trockner Luft von ca. 760 mm Hg gefüllt u. luftdicht verschlossen. Um die ionisierende Wrkg. von  $\gamma$ -Strahlen zu steigern, kann man die Innenwände der Ionisationsgefäße mit schweren Metallen auslegen. Die Steigerung der Ionisationseffekte bei Auskleidung mit Pb bezw. W ist aus einer Tabelle im Original ersichtlich. Das zu den Eichungen benutzte Ra-Präparat von 0,052 mg Radiummetall befand sich immer in demselben Abstand von 32 cm von der Zylinderwand. Die Radiumeichung auf dem Joch ergab zwar prakt. denselben Wert wie in Berlin für das Verhältnis der Ionisationswrkg. bei W- u. Zn-App. (Berlin W/Zn = 1,87, Joch W/Zn = 1,76), bei Messungen mit der Höhenstrahlung am Joch dagegen betrug dies Verhältnis nur 1,32. (Unter Mitarbeit von Loewe u. Frau Kolhörster.) Innerhalb der absorbierenden Eiswände der Jochhöhle ist die Ionisation von Schwankungen fast völlig frei. Dagegen treten auf der Gletscheroberfläche wieder die früher beobachteten Änderungen im Tagesverlauf von rund 15% bei sämtlichen App. auf. Die Maxima, mit Ausnahme des um 17<sup>h</sup>, fallen auf die Zeiten, wenn Teile der Milchstraße oder ihrer näheren Umgebung im Zenith sich befinden, die Minima, wenn diese tiefer am Himmel stehen. Man kann also die Schwankungen im Sinne der von NERNST aufgestellten Hypothese deuten, daß die Höhenstrahlung aus jenen Gebieten des Kosmos kommt, in denen die jungen roten Riesensterne sich in größerer Zahl befinden. Verss. über die Intensität der von der Höhenstrahlung ausgelösten korpuskularen Sekundärstrahlung zeigen, daß W gegenüber Zn als Wandmaterial vorteilhafter ist. (Wissenschaftl. Abhandl. d. physikal.-techn. Reichsanst. 9. 87—92 1925. Berlin.) K. WOLF.

## D. Organische Chemie.

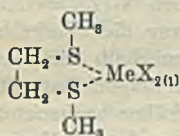
**M. S. Kharasch**, *Polare und nichtpolare Valenzen angewandt auf die organische Chemie.* Vf. versucht in dieser kurzen Mitteilung die Aufmerksamkeit auf eine mehr physikal.-chem. Erklärungsmöglichkeit der Vorgänge in der organ. Chemie zu lenken. Er weist vor allem auf das Studium des Elektronenbaues, die polaren u. nichtpolaren Valenzen bei organ. Verbb. hin. (Journ. Chem. Education 2. 652 bis 654. 1925. Univ. Maryland.) HAASE.

**Adolf Müller**, *Über die Absorption des Äthylens durch Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure.* Durch Schütteln von Ortho-, Pyro- oder Metaphosphorsäure mit Äthylen bei erhöhter Temp. wird das Gas absorbiert. Größte Absorptionsgeschwindigkeit bei 140°; je 100 g der Säuren absorbieren bei dieser Temp. u. Atmosphärendruck in 1 Stde. ca. 21 ccm, 80 ccm u. 50 ccm. Durch die Katalysatoren Cu<sub>2</sub>O u. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Rk. wesentlich beschleunigt. Mit fortschreitender Rk. nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit ab u. wird bei tieferer Temp. größer als bei 140°. Durch Erhitzen über 170° wird das Äthylen zum größten Teil wieder abgespalten. — Unters. der Reaktionsprodd. durch Messen des beim Erhitzen wieder abgegebenen Äthylens. Das Reaktionsprod. der Orthophosphorsäure wurde als *Äthylphosphorsäure*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, identifiziert durch Darst. des Ag-Salzes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2105—09. 1925. Wien, Univ.) R. SCHMIDT.

**B. E. Lyons** und **L. T. Smith**, *Die Erzeugung von reinem absolutem Alkohol mit Calciumcarbid und wasserfreiem Kupfersulfat.* Das Verf. der Vff. beruht auf der Entwässerung des A. mit CaC<sub>2</sub> nach YVON (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 1881 [1897]). Zu 100 g (95,02 Vol.-%) A. werden 17,5 g gekörntes (81,1% reines)

CaC<sub>2</sub> gegeben. Der A. wird 1/2 Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, dann 0,5–1,0 g wasserfreies CuSO<sub>4</sub> zugesetzt, um gel. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. S-Verbb. zu binden. Nach weiterem 15 Min. langem Sieden wird der A. abdestilliert. Es wurden 98,66% der Theorie 99,86 Vol.-%ig. A. erhalten, in dem weder C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, S-Verbb., Aldehyd oder freie Säure nachweisbar war. Bei der qualitativen Prüfung auf W. verdient CaC<sub>2</sub> vor KMnO<sub>4</sub> u. CuSO<sub>4</sub> den Vorzug. Bei der Dest. darf nicht zu stark erhitzt werden, damit das Cu-Acetylid sich nicht zersetzt. (Science 62. 224–25. 1925. Indiana Univ.) JOSEPHY.

Gilbert T. Morgan, Sydney Raymond Carter und William Fennemore Harrison, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination. XXIV. Bildungswärme von Dimethyldithioäthylenmetallhalogeniden.* (XXIII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 184; C. 1925. I. 2301.) In einer früheren Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 121. 2882; C. 1923. III. 225) ist darauf hingewiesen worden, daß diejenigen



Metalle, welche charakterist., schwerlösliche Sulfide bilden, auch leicht Koordinationsverbb. mit Thioäthern geben. Dagegen zeigt sich nun, daß bei Au u. Cu, analog der Sulfidbildung auch bei der B. von Koordinationsverbb. mit Dimethyldithioäthylen die einwertige Stufe des Metalls bevorzugt wird. Die Vf. stellen eine Reihe von Verbb. vom

vorstehenden Typus her u. untersuchen die Bildungswärme im Vergleich zur Bildungswärme der Sulfide.

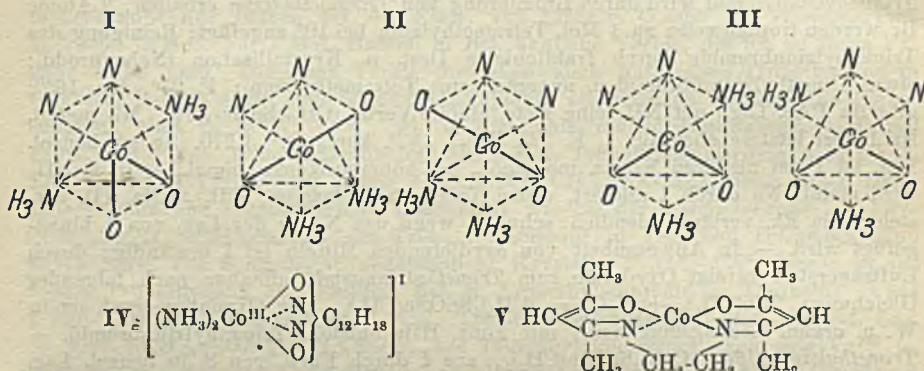
#### Dimethyldithioäthylenverb.

Metall	Chlorid	Bromid	Jodid	Sulfid
Cu <sup>II</sup> . . . . .	14,85	—	—	9,93
Cu <sup>I</sup> . . . . .	—	—	5,88	18,26
Zn . . . . .	13,21	15,35	14,23	41,28
Cd . . . . .	12,16	11,27	9,96	34,35
Hg . . . . .	13,23	11,33	4,83	10,6
Sn . . . . .	28,06	19,40	16,58	—
Bi . . . . .	—	—	12,0	—

Dimethyldithioäthylenzinkchlorid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Zn, F. 131–132°, ll. in Aceton, wl. in Ä., A. u. W. zersetzen. — Dimethyldithioäthylenzinkjodid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Zn, F. 169 bis 170°, ll. in Aceton, wl. in Ä., A. u. Methylalkohol zersetzen in der Hitze. — Dimethyldithioäthylencadmiumchlorid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cd, schmilzt nicht bis 285°, ll. in Methylalkohol, unl. in Aceton; k. W. zersetzt. — Dimethyldithioäthylencadmiumbromid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cd, F. über 285°, ll. in Aceton, A. u. Methylalkohol. — Dimethyldithioäthylencuprojodid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>J<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>, F. 156° (Zers.) unl. in organ. Lösungsmm., h. W. zers. Ferner noch 3CH<sub>3</sub>·S·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·S·CH<sub>3</sub>·2BiJ<sub>3</sub> scharlachrote Substanz. Die Verbb. von Dimethyldithioäthylea mit CuCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub> u. SnJ<sub>4</sub> sind nicht isoliert, sondern lediglich die Bildungswärmen bestimmt worden. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1917–25. 1925.) TAUBE.

Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination. XXV. Eine vierwertige Gruppe, welche vier Assoziationsseinheiten an Metallkomplexen bildet.* (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Das Äthylendiaminobisacetylaceton (= ec) C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·C(OH) : CH·C(CH<sub>3</sub>) : N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N : C(CH<sub>3</sub>)·CH : C(OH)·CH<sub>3</sub>, ist fähig, vierwertig in Koordinationskomplexen aufzutreten. Mit Co<sup>III</sup> entsteht IV. Sämtliche Salze, außer dem Chlorid u. d-Campfersulfonat sind wasserfrei, so daß die Vierwertigkeit des organ. Radikals sichergestellt ist. Stereochemische Betrachtungen ergeben 5 Möglichkeiten für die Anordnung der koordinativ gebundenen Gruppen im Octahedron. Die isolierte inaktive Verb. läßt sich mit Hilfe von d-Campfersulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen,

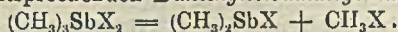
welche jedoch nach einiger Zeit wieder inaktiv werden u. sich nicht wieder auflösen lassen. Vf. schreiben diesen letzteren, nicht aufzulösenden Verb. die trans-Form I zu, der aktiven Verb. mit der geringeren Drehung die cis-trans-Form II, der Verb. mit der höheren Drehung die cis-Form III. Für die Anordnung des organ. Radikals um das Co-Atom schlagen Vf. Formel V vor.



Hexaäquokobaltochlorid liefert mit Äthylendiaminbisacetylaceton in 5-n. NaOH Diaquokobaltoäthylendiaminobisacetylaceton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Co} = [(\text{H}_2\text{O})_2\text{ecCo}]$ , unl. in W., ll. in organ. Lösungsm. Verd. Mineralsäuren spalten in Acetylaceton, Kobalt- u. Äthylendiaminsalze. Die Oxydation der genannten Verb. mit 6-n.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 18-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NiH}_4\text{Cl}$  liefert Diaminoäthylendiaminobisacetylacetonkobaltchlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4\text{ClCo} = [(\text{NH}_3)_2\text{Coec}] \cdot \text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , aus W. feine gelbbraune Nadeln, unl. in organ. Lösungsm. Die folgenden Salze entstehen durch Fällung mit den entsprechenden Alkalisalzen. Außer dem d-Camphersulfonat sind sie sämtlich wl. in W. Bromid,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{Br}$ , Jodid,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{J}$ , Nitrit,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{NO}_2$ , Nitrat,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{NO}_3$ , Chlorat,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{ClO}_3$ , Perchlorat,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{ClO}_4$ , u. d-Camphersulfonat,  $[(\text{NH}_3)_2\text{ecCo}]\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Salzlsgg. sind nur im dunklen Rot durchsichtig, die polarimetrischen Bestst. wurden deshalb bei 6708 Å (rote Li-Linie) u. in 0,5–1% Lsg. vorgenommen. Das Chlorid wurde mit d-Camphersulfosäure in 6 Fraktionen gefällt. Fraktion I wurde in wss. Lsg. mit KBr in das Bromid verwandelt, welches  $[\alpha]_{\text{Li}} = +452^\circ$ ,  $[\text{M}] = +1784^\circ$  zeigte. — cis-d-Bromid. Fraktion III zeigte  $[\alpha]_{\text{Li}} = +36^\circ$ ,  $[\text{M}] = +202^\circ$  minus  $+51,7^\circ$  für die d-Camphersulfosäure =  $[\text{M}] = +150,3^\circ$  — cis trans-d-Camphersulfonat. Die übrigen Fraktionen zeigten geringere Werte, die am leichtesten lösliche Fraktion zeigte Lävorotation bis zu  $[\text{M}] = -108^\circ$  für das Co-Ion. Das cis-trans-d,d-Camphersulfonat wurde mit KBr zu dem cis-trans-d-Bromid umgesetzt,  $[\alpha]_{\text{Li}} = +40^\circ$ ,  $[\text{M}] = +158^\circ$ . Die angeführten aktiven Salze verlieren sämtlich nach einiger Zeit ihre Aktivität u. sind nicht mehr in die Komponenten aufspaltbar. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2030–37. 1925. Edgbaston, Univ. Birmingham.)

TAUBE.

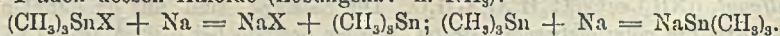
G. T. Morgan und G. R. Davies, Über Antimonanalogue der Kakodylreihe. Unterwirft man Trimethylstibindihalogenide der therm. Zers., so entstehen die den Kakodylhalogeniden entsprechenden Dimethylstibinhalogenide:



Ferner wurden erhalten Dimethylstibinoxyd u. (mit V. E. Yarsley) Dimethylstibincyanid. Das Kakodyl der Sb-Reihe selbst wurde nicht rein isoliert, seine B. bei der Red. des  $(\text{CH}_3)_2\text{SbBr}$  jedoch bewiesen. Verb. mit nur einem  $\text{CH}_3$  am Sb wurden wie folgt gewonnen:  $(\text{CH}_3)_2\text{SbX}_3 = \text{CH}_3\text{SbX}_2 + \text{CH}_3\text{X}$ . (Nature 116. 499. 1925. Birmingham, Univ.)

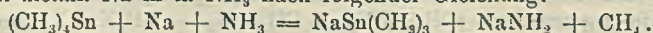
LINDENBAUM.

Charles A. Kraus und William V. Sessions, *Die Chemie der Trimethylzinngruppe*. Das freie *Trimethylzinn* (I), das in seinem Verh. dem Triphenylmethyl, sowie dem Methyl oder H ähnelt, kann durch Red. von Trimethylzinnhaloiden mit metall. Na in fl.  $\text{NH}_3$  gewonnen werden. Die Rk. verläuft quantitativ nach der Gleichung  $(\text{CH}_3)_3\text{SnX} + \text{Na} = \text{NaX} + (\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ . Das hierzu am meisten geeignete *Trimethylzinnbromid* wird durch Bromierung von *Tetramethylzinn* erhalten: 2 Atome Br werden tropfenweise zu 1 Mol. Tetramethylzinn bei  $10^\circ$  zugefügt; Reinigung des Trimethylzinnbromids durch fraktionierte Dest. u. Krystallisation (Nebenprod.: etwas Dimethylzinn dibromid u. unverändertes Tetramethylzinn); F.  $27^\circ$ , Kp.  $165^\circ$ ; gibt (in PAc.-Lsg.) mit  $\text{NH}_3$  eine feste, stabile Verb.,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \cdot \text{NH}_3$ . Mit metall. Na liefert letztere ebenfalls I, F.  $23^\circ$ , Kp.  $182^\circ$ , korr., D.  $1,570$ . In sd. benzol. Lsg. ist I bei niederen Konz. monomol., bei höheren Konz. bimol. — In fl.  $\text{NH}_3$  wird metall. Na durch I addiert, wobei *Natriumtrimethylzinn*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$  (II), entsteht; die Rk. verläuft ziemlich schnell, wenn das Na zu der Lsg. von I hinzugefügt wird. — In Abwesenheit von oxydierenden Mitteln ist I beständig; durch Luftsauerstoff erfolgt Oxydation zum *Trimethylzinnoxyd*, offenbar nach folgender Gleichung:  $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$ . Das Oxydationsprod. ist in W. u. organ. Lösungsm. unl.; mit konz. HBr entsteht Trimethylzinnbromid. — *Trimethylzinnsulfid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnSSn}(\text{CH}_3)_3$ , aus I durch Einw. von S in benzol. Lsg. (einige Tage stehen lassen), hellgelbes Öl von unangenehmem Geruch, Kp.  $233,5$  bis  $235,5^\circ$ , korr. (etwas Zers.), D.  $1,649$ , farblose Blättchen, F.  $6^\circ$ , korr.; unl. in W., ll. in organ. Lösungsm., mit Mineralsäuren erfolgt Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$ . — I addiert bei Zimmertemp. glatt Halogen unter B. der entsprechenden Trimethylzinnhaloide. — Die äth. Lsg. von I darf nicht mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet werden; bei Luftzutritt bildet sich Trimethylzinncchlorid (bis zu  $40\%$ ); bei Luftabschluß war keine Rk. zwischen I u.  $\text{CaCl}_2$  zu bemerken; diese Rk. wurde nicht näher untersucht. — Ähnlich reagiert I mit anderen Metallhaloiden; mit  $\text{HgCl}_2$  in äth. Lsg. entsteht sofort Trimethylzinncchlorid unter Abscheidung von Hg. Anscheinend ist I genügend elektropositiv, um  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{Hg}$  zu reduzieren. — Zur Darst. von II eignen sich außer I auch dessen Haloide (Lösungsm.: fl.  $\text{NH}_3$ ):



II ist ll. in fl.  $\text{NH}_3$ , beim Verdampfen des Lösungsm. hinterbleibt eine krystallisierte, hellgelbe Verb., die schon bei Zimmertemp. unbeständig ist; bei höheren Temp. erfolgt schnell Zers. — II reagiert mit Trimethylzinnhaloiden nach folgender Gleichung:  $\text{NaSn}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SnX} = \text{NaX} + 2(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ . II ähnelt in seinem Verh. gegen organ. Halogenverb. den Na-Alkylen; die Rkk. verlaufen nach dem Schema:  $\text{RX} + \text{NaSn}(\text{CH}_3)_3 = \text{NaX} + \text{RSn}(\text{CH}_3)_3$ . Der Eintritt dieser Rk. ist von der Affinität der Trimethylzinngruppe zum C-Rest abhängig; andernfalls kann freies I entstehen. — *p-Bis-(trimethylstanni)-benzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ , aus *p*-Dichlorbenzol u. II in fl.  $\text{NH}_3$  (Zusatz von Ä.), farblose Nadeln aus Bzl., F.  $123-124^\circ$ , korr.; durch  $\text{HNO}_3$  erfolgt Zers.; mit Jod entstehen Trimethylzinnjodid u. *p*-Dijodbenzol, F.  $126,5-128,5^\circ$ . — Mit Äthylendichlorid entstand keine Sn-Äthanverb., sondern Äthylen:  $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Na} + \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} = 2(\text{CH}_3)_3\text{Sn} + \text{CH}_2 : \text{CH}_2 + 2\text{NaCl}$ .

Die Rkk. zwischen II u. Trimethyl- bzw. Triäthylbleichchlorid in fl.  $\text{NH}_3$  ergaben Ndd., die sich aber schnell verfärbten; offenbar sind die Prodd. unbeständig. — Die Rk. zwischen II u. Triäthylzinnjodid in fl.  $\text{NH}_3$  ergab die Verb.  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Kp.  $235^\circ$ , D.  $1,431$ ; bei der Temp. des fl.  $\text{NH}_3$  sind beide Radikale miteinander verbunden; bei höheren Temp. erfolgt Dissoziation zu freien Radikalen. Durch Einw. von Jod entstehen Trimethyl- u. Triäthylzinnjodid. — Tetramethylzinn reagiert mit metall. Na in fl.  $\text{NH}_3$  nach folgender Gleichung:

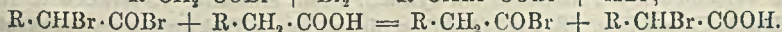
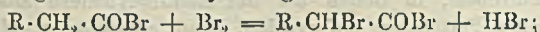


(Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2361-68. 1925.)

ZANDER.

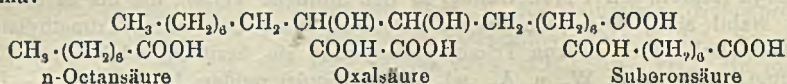
**Charles A. Kraus und T. Harada**, *Aus Trimethylzinnhydroxyd und Trimethylzinnhaloïden entstandene Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter dem Einfluß von Sonnenlicht u. Luftsauerstoff nimmt *Trimethylzinnjodid* eine braune Farbe an, die im Dunkeln allmählich wieder verschwindet. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle ab, die anscheinend die Zus.  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$  haben. Andere *Trimethylzinnhaloïde* liefern bei der Einw. von Licht u. O oder mit *Trimethylzinnhydroxyd* (2 Moll. auf 1 Mol. Haloid) in Bzl. ähnliche Verbb., die bis zu ihren FF. ganz stabil sind. Dieselben Verbb. entstehen auch aus freiem Trimethylzinn in feuchtem Bzl. in Ggw. von Trimethylzinnjodid; sie besitzen salzähnliche Eigenschaften, sind ll. in W. u. A., wl. in nichtionisierenden Lösungsm. — Durch Einw. von 1 Mol. Trimethylzinnhaloid auf 1 Mol. Trimethylzinnhydroxyd in alkoh. Lsg. entstehen Verbb. vom Typus  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; diese haben ebenfalls salzähnliche Eigenschaften; Löslichkeit wie bei der ersten Gruppe. — *Verb.*  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ , a) aus Trimethylzinnjodid in Lsg. von Tetramethylzinn durch Einw. von Sonnenlicht, nadelähnliche Krystalle, F. 143–153° (Zers.); b) aus freiem Trimethylzinn in feuchtem Bzl. u. Trimethylzinnjodid im Dunkeln; c) aus 1 Mol. Trimethylzinnjodid u. 2 Moll. Trimethylzinnhydroxyd in h. benzol. Lsg. — *Verb.*  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ , aus Trimethylzinnbromid nach drei Verff. (a, b u. c) wie das Jodid dargestellt, nadelähnliche Krystalle, F. 113–115° (Zers.). — *Verb.*  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ , aus 1 Mol. Trimethylzinnchlorid u. 2 Moll. Trimethylzinnhydroxyd in h. Bzl., nadelähnliche Krystalle. — *Verb.*  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus je 1 Mol. Trimethylzinnjodid u. Trimethylzinnhydroxyd in h. A. (danach Lsg. einige Tage bei Zimmertemp. stehen lassen), F. 221° (Zers.), aus A. — *Verb.*  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , analog vorigem, F. 210–211° (Zers.). — *Verb.*  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. ca. 90° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2416–19. 1925. BROWN Univ., Providence, Rhode Island.) ZANDER.

**Herbert Ben Watson**, *Die Reaktion von Brom mit aliphatischen Säuren, katalytische Wirkung von Säurehalogeniden*. LAPWORTH (Journ. Chem. Soc. London 85. 41) hat für den katalytischen Einfluß von HCl u. HBr auf die Bromierung von Carbonsäuren die Annahme einer Enolisierung u. Br-Addition an die Doppelbindung als Zwischenstufe der Rk. vorgeschlagen. SHAW (Journ. Chem. Soc. London 123. 2233; C. 1923. III. 1601) fand, daß Essigsäureanhydrid die Bromierung von Essigsäure u. homologen Säuren ebenfalls stark beschleunigt. Vf. prüft nunmehr die Einw. von Br auf *Eg.*, *Propionsäure* u. *n-Buttersäure* bei 100° u. kommt zu folgenden Resultaten. Halogenwasserstoff zu Anfang zugesetzt beschleunigt das Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, bei sehr großen Konz. wirkt er jedoch wegen Perhalogenidb. verzögernd. *Acetylbromid* erweist sich als ein sehr starker Katalysator für die Bromierung von Säuren, was aus der Wrkg. von Essigsäureanhydrid auf die Rk. folgt. Ist das Anhydrid gegenüber dem in der Säure vorhandenen W. nicht im Überschuß, so tritt Verseifung ein u. keine katalyt. Wrkg. ist nachzuweisen. Ist das Anhydrid dagegen im Überschuß, so reagiert der übrig bleibende Anteil mit Br unter B. von Acetylbromid nach:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3\text{COBr}$  u. eine starke katalyt. Wrkg. tritt ein. Vf. schlägt für die Katalyse folgendes Schema vor:



Die Wrkg. des roten P wird ebenfalls auf B. von geringen Mengen von Säurebromid zurückgeführt, desgleichen wird für die Wrkg. von Halogenwasserstoffsäuren die B. von Säurehalogeniden nach  $\text{R} \cdot \text{COOH} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{COX} + \text{H}_2\text{O}$  besprochen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2067–82. 1925. Bangor, Univ. Coll. von Nord Wales.) TAUBE.

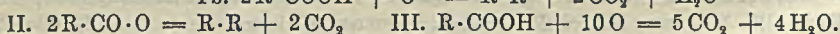
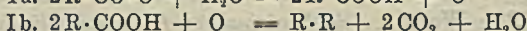
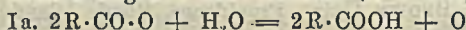
Arthur Lapworth und Edward Neville Mottram, *Oxydationsprodukte der Ölsäure. II. Abbau der Dioxystearinsäure.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1628; C. 1925. II. 1844.) Die Oxydation der Dioxystearinsäure in verd. alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei Zimmertemp. führt zu *n-Octansäure*, *Suberonsäure* u. *Oxalsäure*. Die letztere ist ein primäres Reaktionsprod. des Abbaues der Dioxystearinsäure u. entsteht durch Spaltung zwischen den C-Atomen 8—9 u. 10—11 nach folgendem Schema:



Eine wss. Lsg. von Dioxystearinsäure mit 1%  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei Zimmertemp. oxydiert, mit  $\text{SO}_2$  entfärbt, filtriert, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert u. mit  $\text{HCl}$  angesäuert, liefert ein Säuregemisch, aus dem durch Wasserdampfdst. reine *Suberonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F. 137—138°, isoliert werden kann. Im Rückstand sind nur Spuren von Azelainsäure nachzuweisen. Aus den Mutterlaugen der Suberonsäure läßt sich *n-Octansäure* vom F. 14° mit PAc. extrahieren. Die Oxalsäure wird als Ca-Oxalat bestimmt. Die Oxydation der Dioxystearinsäure führt demnach zu 80% der Theorie an Suberonsäure u. 70% der Theorie an *n-Octansäure*. Nach der Oxydationsmethode von EDMED (Journ. Chem. Soc. London 73. 628) entstehen Suberonsäure u. Azelainsäure. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1987—89. 1925. Manchester, Univ.)

TAUBE.

John Braithwaite Robertson, *Reaktionen an der Anode bei der Elektrolyse des Malonsäuremonoäthylesterkaliumsalzes.* (Vgl. GIBSON, Journ. Chem. Soc. London 127. 475; C. 1925. I. 2161.) Bei der Elektrolyse des *K-Salzes des Malonsäuremonoäthylesters* können folgende Rkk. eintreten ( $\text{R} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ):

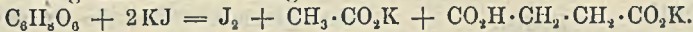


Die ausgeführten Unterss. zeigen, daß die B. von *Bernsteinsäurediäthylester* aus *Malonsäuremonoäthylesterkaliumsalz* nach Gleichung Ib. erfolgt, u. daß die genaunte Rk. somit eine Oxydationsrk. ist. Die Rk. findet nur bei geeignetem Elektrodenmaterial u. Spannungen über 2,3—2,4 V statt, bei niedrigeren Potentialen tritt Gleichung Ia. in Kraft. Bezüglich des Elektrodenmaterials kommt Grauplatin (mit Pt-Mohr überzogene Pt-Elektroden) dem blanken Pt gleich, beide führen die Elektrolyse nach Ib. Platiniertes Pt u. Gold bewirken keine Synthese, das Pt elektrolysiert bei einer Spannung von 3,3 nach Gleichung III, Gold oxydiert auch bei einem Potential von 6 noch kaum. Vf. gibt eingehende Kurven der Gasentw. bei verschiedenem Elektrodenmaterial. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2057 bis 2067. 1925. Edinburgh, Univ.)

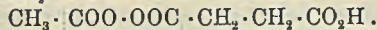
TAUBE.

Edwin Brunner, *Die thermische Zersetzung der Acetylperoxydbernsteinsäure*  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Wenn die Hypothese von FICHTER u. KRUMMENACHER (Helv. chim. Acta 1. 146; C. 1919. I. 345) bzgl. des Verlaufs der Kolbeschen elektrochem. KW-stoffsynthese allgemeine Geltung haben soll, so muß sie auch auf Fälle zutreffen, in denen bei der Elektrosynthese aus Gemischen von Salzen verschiedener Fettsäuren ein synthet. Prod. entsteht. v. MILLER u. HOFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2427 [1895]) erhielten durch Elektrolyse von K-Acetat + K-Äthylsuccinat Buttersäureäthylester. Das im Sinne obiger Hypothese auftretende Zwischenprod.,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , konnte zwar nicht selbst erhalten werden, wohl aber die freie Säure. — *Saures Succinylperoxyd*,  $\text{CO}_2\text{II} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Bernsteinsäureanhydrid u. 7,5%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach CLOVER u. HOUGHTON (Amer. Chem. Journ. 32. 55 [1904]). F. 128°, Peroxyd-

gehalt ca. 80%. — *Succinmonopersäure*,  $\text{HO}\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus dem vorigen mit W. bei 20–30° neben Bernsteinsäure, im Vakuum eindunsten. Kristalle aus Ä.-Chlf. — *Acetylperoxybernsteinsäure* (saures Acetylsuccinylperoxyd),  $\text{CH}_3\cdot\text{COO}\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus dem vorigen mit Acetanhydrid bei Zimmertemp., im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. KOH eintrocknen, mit Ä. waschen. Bei Anwendung hochprozentiger Succinmonopersäure ist das Prod. so gut wie rein, kristallin., schm. bei 72–75° u. verpufft bei 120°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. Es wird mit KJ titriert gemäß der Gleichung:



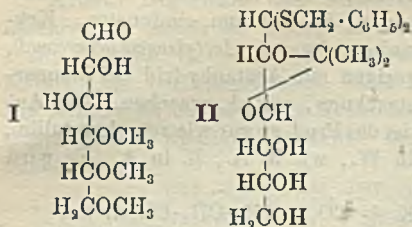
Die therm. Zers. wurde in einer Bombe aus Phosphorbronze durch Eintauchen in ein auf 180° erhitztes Paraffinbad (10 Min.) vorgenommen u. ergab annähernd quantitativen Zerfall in  $\text{CO}_2$  u. *Buttersäure* im Sinne des Schemas:



Damit ist die eingangs erwähnte Elektrosynthese nachgeahmt u. die B. eines Peroxyds als Zwischenprod. wahrscheinlich gemacht worden. (Helv. chim. Acta 8. 651–54. 1925. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

Percy Corlett Austin und James Ritchie Park, *Rotationsdispersion von Weinsäurederivaten*. II. *Acetylderivate*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1939; C. 1924. II. 2458.) Diacetylweinsäureanhydrid zeigt, entgegen früheren Angaben (FREUNDLER, Ann. Chim. et Phys. 4. 242) in Aceton keine Mutarotation, vielmehr ist dieselbe auf Spuren W. zurückzuführen. Bei Zugabe von 1–4 Mol. W. ist die Drehung nach 16 bzw. 1½ Tagen konstant. Die Änderung der Drehung entsteht durch Verseifen des Diacetylweinsäureanhydrids zur *Diacetylweinsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ , F. 118° aus Bzl.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$ . Diacetylweinsäureanhydrid ist rechtsdrehend, Diacetylweinsäure linksdrehend, doch steigen die Endwerte derselben mit steigendem Wassergehalt, vielleicht auf Assoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  oder Ionisation zurückzuführen. Die beiden Beispiele sind die ersten Weinsäurederiv., welche ohne Ringbildung einfache Rotationsdispersion zeigen, woraus hervorgeht, daß die alkoh. Hydroxyle wichtige, wenn auch nicht entscheidende Faktoren zur Entstehung von anormaler Rotationsdispersion bei der Weinsäure sind. Zwischen der Rotation des reinen Diacetylweinsäureanhydrids u. der reinen Diacetylweinsäure zeigen die Kurven anormale Rotationsdispersion in Übereinstimmung mit der Arrdtsenschen Hypothese. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1926–34. 1925. Westminster Training Coll.) TAUBE.

Eugen Pacsu, *Neue Methylderivate der d-Glucose*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 509; C. 1925. I. 2303.) Wie mit Aceton, so kondensiert sich das *d-Glucosidibenzylmercaptan* auch mit *Methyläthylketon*, jedoch verläuft die Rk. infolge der Schwerlöslichkeit desselben in diesem Agens sehr langsam. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich nur in geringer Ausbeute ein *Monoketonderiv.* isolieren. Ein Toluolsulfoderiv. der Diketonverb. konnte nicht daraus abgetrennt werden. Dagegen gelingt die Methylierung des Rk.-Gemisches leicht u. durch Abspaltung der Ketonreste kann man zu denselben *Methyläthern des d-Glucosidibenzylmercaptals* gelangen, die auch aus den Acetonderiv. gewonnen worden waren. Jedoch bietet der Weg über die *Methyläthylketonverb.* keinen Vorteil. Die Drehung des *Monomethyläthylketon-d-glucosidibenzylmercaptals* ist kleiner als die des entsprechenden Acetonderiv., der Ersatz einer Methyl- durch die Äthylgruppe im Ketonring bewirkt also eine Verschiebung der Drehung nach rechts. — Die Entfernung der Mercaptalreste aus den oben erwähnten Methyläthern gelingt leicht mittels des früher beschriebenen Verf. mit  $\text{HgCl}_2$  u. führt schließlich zu 2 neuen Methyläthern der Glucose, einer kristallisierten *Monomethyl-d-glucose* u. einer amorphen *Trimethyl-d-glucose*. Da letztere ein Osazon liefert, kann ihr auf Grund ihrer Genese nur die Konst. I zukommen, dem *Monoaceton-d-glucosidibenzylmercaptan* mithin II.



Für die Stellung des 2. Acetonrestes in der Diacetonverb. verbleiben demnach nur 2 Möglichkeiten, die zu einer 4- u. einer 6-Methylglucose führen. Die neue Methylglucose ist aber nicht ident. mit der von HELFERICH u. BECKER (LIEBIGS ANN. 440. 1; C. 1924. II. 2829) beschriebenen 6-Methyl-d-glucose, ist folglich als *4-Methyl-d-glucose* anzusprechen. Was die Spannweite des Sauerstoffringes anbelangt, so nimmt Vf.

für die *4,5,6-Trimethylglucose* einen 1,3-Ring an, da sie durch Acetonierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein nicht mehr reduzierendes Acetonderiv. übergeht. Die Ringstruktur der *4-Methyl-d-glucose* bleibt zweifelhaft. Sie zeigt ansteigende Mutarotation, weswegen vorerst angenommen wird, daß die  $\beta$ -Form einer 4-Methyl-d-glucose- $\langle 1,5 \rangle$  vorliegt. Möglicherweise wird jedoch die Mutarotation auch durch eine Verschiebung der Sauerstoffbrücke mitbedingt. — Aus dem früher beschriebenen *4-Toluolsulfo-diaceton-d-glucosidibenzylmercaptopal* konnten die Mercaptanreste auffallenderweise nicht abgespalten werden.

Versuche. *2,3-Monomethyläthylketon-d-glucosidibenzylmercaptopal*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{S}_2$ , durch 60-std. Schütteln von Glucosebenzylmercaptopal in der 15-fachen Menge Methyläthylketon in Ggw. des gleichen Gew. an  $\text{CuSO}_4$ . Unverändertes Ausgangsmaterial wird mit Chlf. bei  $0^\circ$  abgeschieden, dann das Ketonderiv. mit Lg. bei  $0^\circ$ . Aus Bzn. lange Nadeln vom F.  $90-91^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -6,56^\circ$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ),  $= -117,58^\circ$  (A.), durchweg ll. — Das *Trimethyl-d-glucosidibenzylmercaptopal* krystallisiert beim langsamen Verdunsten seiner alkoh. Lsg. in großen 6-kantigen Tafeln oder langen monoklinen Prismen. Sein F. ist  $96^\circ$ , nicht, wie früher angegeben,  $73-74^\circ$ . — Zur Darst. der *4-Methyl- $\beta$ -d-glucose- $\langle 1,5 \rangle$* ,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6$ , werden 8,48 g *4-Methyl-d-glucosidibenzylmercaptopal* in 1,5 g 96%ig. A. mit einer alkoh. Lsg. von 20 g  $\text{HgCl}_2$  unter gleichzeitigem Abdest. des A. einige Stdn. gekocht, wobei des öfteren vom ausfallenden Hg-Salz zu filtrieren ist, bis das Vol. auf 100–150 ccm red. ist. Dann wird im Vakuum eingedampft, mit W. kurze Zeit gekocht, filtriert, auf 200 ccm verd. u. mit  $\text{HCl}$  zu einer 5%ig. Lsg. aufgefüllt. Nach 7 Stdn. bei  $100^\circ$  ist das Äthylglucosid gespalten. Aufarbeitung wie üblich. Ausbeute 2,8 g *4-Methylglucose*, aus A. kleine harte Prismen vom F.  $156-157^\circ$ , ll. in W., h. A., wl. in h. Aceton u. Essigester. Schmeckt schwach süß. Zeigt Mutarotation.  $[\alpha]_D^{15} = +18,57^\circ \rightarrow +61,92^\circ$  (W., Enddrehung nach 4 Stdn.),  $= +32,44^\circ \rightarrow 52,58^\circ$  (A., Enddrehung nach 52 Stdn.). Die Änderung des Drehungsvermögens verläuft nicht nach der mono- sondern der bimolekularen Reaktionsgleichung, u. zwar beträgt k im Mittel 0,01935 (für W. u.  $15^\circ$ ). Die Veränderung ist reversibel, da der durch Eindampfen der Gleichgewichtslsg. erhaltene Sirup allmählich wieder erstarrt u. dann die Anfangsdrehung zeigt. Die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Lsg. der *4-Methylglucose* red.  $\text{KMnO}_4$  etwa 6-mal so schnell wie Glucose unter den gleichen Bedingungen. Reagiert nicht mit Aceton. — *Osazon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Pyridin mit W. lange, gelbe Nadeln vom F.  $198^\circ$  (bei langsamem Erhitzen tiefer), l. in h. A. u. Aceton.  $[\alpha]_D^{15} = -50,33^\circ \rightarrow -34,84^\circ$  (Pyridin-A., Enddrehung nach 19 Stdn.). — *4,5,6-Trimethyl-d-glucose*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ , Sirup, nach dem Trocknen amorphe, bläuliche M. von süßem Geschmack, hygroskop.  $[\alpha]_D^{15} = +75,81^\circ$  (A.). Ist augenscheinlich ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form, da es in wss. Lsg. Mutarotation zeigt.  $[\alpha]_D^{15} = +65,94^\circ \rightarrow +61,13^\circ$  (Endwert nach 4 Stdn.). — *Osazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Aceton mit W., dann aus Pyridin mit W. lange, gelbe Nadeln vom F.  $156$  bis  $157^\circ$ , ll. in A., Aceton, Ä.  $[\alpha]_D^{15} = -32,63^\circ \rightarrow -15,46^\circ$  (A., Endwert nach 21 Stdn.). — *4-Methyl- $\alpha$ -benzylthioglucosid- $\langle 1,5 \rangle$* ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ , aus 2,12 g *4-Methyl-d-*



glucosidbenzylmercaptal in sd. A. mit 1,36 g  $\text{HgCl}_2$ . Aus W., seidige Blättchen von F. 136°;  $[\alpha]_D^{15} = +249,61^\circ$  (A.). Ll. in k. A.; aus h. Essigester Nadeln. Die h. benzol. Lsg. erstarrt in der Kälte zu einer durchsichtigen Gallerte, die nach einigen Stunden koaguliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1455—64. 1925. Budapest, II. Chem. Inst. der Univ.) OHLE.

**P. A. Levene** und **G. M. Meyer**, *Monoacetongalaktose*. Die *Monoacetongalaktose* bildet sich bei der Acetonierung der Galaktose neben der Diacetonverb. u. kristallisiert beim langen Stehen des dest. Sirups allmählich aus. Durch Zugabe von Ä. u. Lg. wird die Krystallisation vervollständigt. F. 157°,  $[\alpha]_D^{20} = -10,9^\circ$  (A., c = 2,288). Ll. in W., A. u. Essigester. (Journ. Biol. Chem. 64. 473—74. 1925.) OHLE.

**P. A. Levene** und **R. Ulpts**, *Über die Kondensation von Monosacchariden durch verdünnte Mineralsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Gelegentlich einer Unters. über 2,5 Anhydrozucker wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Eindampfen der Lsg. derselben in verd. HCl im Vakuum u. nachheriger Behandlung mit A. wl. u. nur schwach reduzierende Substanzen entstehen, die vermutlich Polysaccharide enthalten. Das aus *Chitose* gewonnene amorphe Prod. schm. nicht bis 222°. Sein Red.-Vermögen beträgt 6% von dem der Glucose. Es ist durchweg unl., auch in verd. Alkalien, u. wird nur von h. verd. Säuren unter Hydrolyse gel. Unmittelbar nach der Auflsg. in 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100° beträgt  $[\alpha]_D^{25} = +34,5^\circ$ . Dieser Wert ändert sich während der weiteren Hydrolyse, die nach 90° Min. beendet ist, nicht merklich, u. ist demnach fast gleich dem Wert für *Chitose*:  $[\alpha]_D^{21} = +33,2^\circ$ . — *Epichitose* besitzt das gleiche Red.-Vermögen wie *Chitose* = 60,7% desjenigen der Glucose. — Aus *Chondrose* ( $[\alpha]_D^{22} = +20^\circ$ , Red.-Vermögen = 54,64% der Glucose), wurde ein Prod. erhalten, das teilweise in h. Eg. l. war. Der beim Abkühlen ausfallende Teil löste sich teilweise in W. Die in W. l. Fraktion wurde durch Umfällen mit 98%ig. A. gereinigt bis zur konstanten Drehung  $[\alpha]_D^{28} = +20,5^\circ$  (W.). Das Red.-Vermögen von 0,1 g war gleich dem von 0,0125 g Glucose. Mol.-Gew. = 351.

Auch die Zucker selbst erleiden unter den gleichen Bedingungen eine Kondensation. Während aber die Kondensationsprodd. aus den Anhydrozuckern nahezu dieselbe Drehung aufweisen wie die Ausgangsmaterialien, u. sehr leicht hydrolysierbar sind, besitzen die Kondensationsprodd. der Zucker selbst durchweg ein wesentlich größeres Drehungsvermögen als die Muttersubstanzen u. sind viel schwerer hydrolysierbar. Das aus *Glucose* gewonnene Prod. war ll. in k. W.;  $[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$ ; Red.-Vermögen: 0,1 g = 0,0093 g Glucose. Mol.-Gew. = 309. Gibt kein Osazon. Wird von 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100° erst in 7 Stdn. völlig hydrolysiert. Das Spaltungsprod. ist Glucose, identifiziert als Osazon. — Das Prod. aus *Mannose* ist gleichfalls ll. in k. W., zeigt  $[\alpha]_D^{23} = +59,5^\circ$ , Mol.-Gew. = 378, u. red. nicht Fehlingsche Lsg. Die Hydrolyse ist erst nach 16 Stdn. beendet. — Prod. aus *Lyxose*:  $[\alpha]_D^{25} = +41,5^\circ$ , Mol.-Gew. = 338. Seine Zus. entspricht einem Dipentosid + 1 Mol. A. (Journ. Biol. Chem. 64. 475—83. 1925. ROCKEFELLER Inst. für med. Research.) OHLE.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Gertrud Rauchalles**, *Die Spaltung des  $\gamma$ -Methylfructosids durch Saccharasen*. Zur Konfiguration des Rohrzuckers. Vff. schlagen vor, die instabilen Zuckerformen nicht mehr wie bisher mit dem unglücklich gewählten Präfix  $\gamma$  zu versehen, sondern als *Heterozucker* (h-Zucker) zu bezeichnen, solange bis ihre Ringstruktur endgültig festgestellt ist u. eine rationelle Formulierung ermöglicht. — *h-Methylfructosid*, dargestellt nach MENZIES (Journ. Chem. Soc. London 121. 2238; C. 1923. I. 1270) wird zu einem bestimmten Bruchteil von Hefeinvertin ebenso rasch wie Rohrzucker gespalten. Bei 30° mit einem Hefeinvertin neuester Darst. von WILLSTÄTTER vom Zeitwert 0,26 fiel  $[\alpha]_D$  des h-Methylfructosids von  $+19,38^\circ$  auf  $+6,9^\circ$  innerhalb 35 Min. u. blieb bei ca. 6,36°

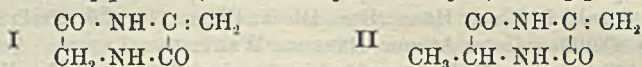
konstant, während der Red.-Wert von 2% auf 35%, anstieg. Aus diesen Werten u. der Gleichgewichtsdrehung der *n*-Fructose =  $-90,9^\circ$  berechnet sich die Drehung des gespaltenen Anteils des *h*-Methylfructosids zu  $-17^\circ$ , diejenige des ungespaltenen Anteils zu  $+36,36^\circ$ . Das verwendete *h*-Methylfructosidpräparat ist nun ein Gemisch der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen des *n*- u. *h*-Methylfructosids. Aus den  $[\alpha]_D$ -Werten der Tetramethyl-*n*-fructose, der reinen Tetramethyl-*h*-fructose, sowie dem aus dem *h*-Methylfructosid gewonnenen Gemisch beider Formen berechnen Vff., daß in ihrem *h*-Methylfructosid ca. 6,7% *n*-Methylfructosid enthalten sind. Da *n*-Methylfructosid von Hefeinvertin nicht gespalten wird, so ergibt sich, daß der hydrolysierbare Anteil des *h*-Methylfructosidpräparates das  $\beta$ -*h*-Methylfructosid sein muß. Es ist demnach anzunehmen, daß die Hefesaccharase an der Fructosekomponente des Rohrzuckers angreift. Sie muß daher als  $\beta$ -*h*-Fructosaccharase bezeichnet werden. — Da die  $\beta$ -*h*-Fructose im Vergleich zu ihrem Methylfructosid eine mehr positive Drehung haben muß, sollte man bei der enzymat. Spaltung zunächst eine Drehungszunahme beobachten. Dies ist indessen selbst bei  $0^\circ$  nicht der Fall. Die Umwandlung der *h*-Fructose in die *n*-Fructose erfolgt also sehr viel schneller als die Spaltung, u. der Temp. Koeffizient dieser Isomerisierung ist folglich nicht wesentlich größer als der der Spaltung. Für letztere ist er von derselben Größe wie bei der Rohrzuckerinversion = ca. 2,0. — Auch das nach E. FISCHER bereitete Methylfructosidgemisch wird von Hefeinvertin angegriffen, u. zwar wird auf Grund der Zunahme des Red.-Wertes mehr als  $\frac{1}{3}$  desselben hydrolysiert. Jedoch läßt sich diese Spaltung opt. kaum nachweisen. Da nun das *h*-Methylfructosid ca. 33% der  $\beta$ -Form enthält, so muß das Fischersche Methylfructosidgemisch etwa zur Hälfte aus *h*-Methylfructosid bestehen. — Auch die Takasaccharase spaltet *h*-Methylfructosid ebenso rasch wie Rohrzucker u. in größerem Umfang wie die Hefesaccharase. Sie enthält mithin die gleiche  $\beta$ -*h*-Fructosaccharase u. möglicherweise auch eine  $\alpha$ -*h*-Fructosaccharase, da das von Hefesaccharase vollständig hydrolysierte *h*-Methylfructosid von Takasaccharase noch weiter zerlegt wird. Es besteht jedenfalls kein Unterschied zwischen den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucosidasen einerseits u. den Saccharasen der Hefe u. des *Aspergillus oxyzae* andererseits, wie es von KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57; C. 1923. III. 1173) vermutet worden ist. Nach eingehender Diskussion der opt. Daten für die Fructosen, Methylfructoside u. Rohrzucker kommen Vff. zu dem Schluß, daß im Rohrzucker die  $\alpha$ -Form der *n*-Glucose mit der  $\beta$ -Form der *h*-Fructose verbunden ist. — Im Versuchsteil findet man noch Angaben über die Hydrolyse des *h*-Methylfructosids mit HCl verschiedener Konz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1842—50. 1925. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) OHLE.

Max Bergmann, Beiträge zur Chemie hochmolekularer Stoffe. I. u. II. Mitt.  
 I. Max Bergmann u. Ewald Knehe, Über ein Anhydrid der Cellobiose. Acetylcellulose wird durch Eg.-HBr zu einem molekulardispers l. Tetraacetylcellobioseanhydrid,  $C_{12}H_{10}O_{10}(COCH_3)_4$ , abgebaut, das noch zwei Acetyle aufzunehmen vermag u. bei der Verseifung ein ganz unl. amorphes Prod. von der Zus. eines Cellobioseanhydrids,  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , liefert. Letzteres, das leicht wieder zu obigem Tetraacetat acetylierbar ist, erscheint als ein echtes hochmolekulares Kohlehydrat, wenn man unter hochmolekularen Stoffen dreidimensionale Aneinanderreihungen einfacherer Elementarkörper versteht, die für sich allein nicht beständig sind, sondern eine Existenzmöglichkeit nur durch übermolekularen Affinitätsausgleich einer großen Zahl finden, der fester ist als die spaltende Wrkg. von Lösungsm. Die zunächst überraschende Unlöslichkeit eines so einfachen Zuckerderiv. mit zahlreichen OH-Gruppen ist durch die gegenseitige affinitative Beeinflussung der letzteren u. der O-Brücken zu erklären. Der Vergleich des unl. Cellobioseanhydrids mit der l. Cellobiose einerseits, den obigen Acetaten andererseits zeigt, daß besonders die neu hinzugekommene O-Brücke, dann aber auch die 4 im Tetraacetat veresterten OH-Gruppen

von Bedeutung sind. — Vff. machen darauf aufmerksam, daß sich das natürliche Kohlehydrat Inulin ebenso leicht zu einem molekulardispers l. Acetat aufspalten u. letzteres wieder zu Inulin verseifen läßt (vgl. PRINGSHEIM u. ARONOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1281; C. 1921. III. 297). Auch das Inulin fällt demnach unter obige Auffassung hochmolekularer Stoffe. Bei Stärke u. Cellulose ist der Widerstand gegen Überführung in molekulardispersierende Derivv. größer. — Ausdrücklich betonen Vff., daß sie dem Cellobioseanhydrid weder die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  beilegen noch annehmen, es enthalte Moll. dieses Umfanges. Nur die Acetate bilden in gewissen Lösungsm. Moll., die sich von  $C_{12}H_{20}O_{10}$  ableiten. PRINGSHEIM u. ARONOWSKY (l. c.) irren, wenn sie aus der Mol.-Gew.-Best. des Acetats folgern, daß Inulin aus 9 Fructoseresten bestünde. Die Auffassung hochmolekularer Stoffe als aus Einzelmoll. bestehend, die etwa durch „Nebervalenzen“ zusammengehalten werden, ist aufzugeben. Die jenen Stoffen zugrunde liegenden Elementarkörper haben nichts mit Moll. zu tun. Ausgesprochen chem. Umwandlungen können nicht als Stütze für eine Polymerisationstheorie gelten. Daher ist z. B. die Annahme des Trifuctoseanhydrids als Elementarkörper des Inulins (PRINGSHEIM) unbegründet. — Das Cellobioseanhydrid von HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2881; C. 1922. I. 322) u. das Celluloseacetat A von HESS u. WELTZIEN (LIEBIGS Ann. 435. 46; C. 1924. I. 752) sind zweifellos verschieden von den Präparaten der Vff.

Versuche. *Tetraacetylcellobioseanhydrid*,  $C_{26}H_{38}O_{14}$ . Nach bekanntem Verff. (vorteilhaft nach OST, Ztschr. f. angew. Ch. 32. 67; C. 1919. IV. 794) gewonnene Acetylcellulose wird in Chlf.-Lsg. mit bei 0° gesätt. Eg.-HBr 3 Stdn. bei 20° behandelt, auf Eis gegossen, mit Chlf. ausgezogen, der Rückstand der getrockneten Lsg. zum Ersatz von aufgenommenem Br mit Ag-Acetat in Eg. auf 40–50° erwärmt. Nach Entfernung des Ag mit  $H_2S$  wird im Vakuum eingedampft u. der Rückstand mit  $CH_3OH$  gereinigt. Ausbeute gering. Mkr. spindelförmige Sechsecke, die bei 155° sintern, bei ca. 165° durchsichtig u. bei ca. 185° dünnfl. werden, zl. in w.  $CH_3OH$ , A., leichter in Chlf., Acetylentetrachlorid, Bzl., sl. in Eg., Essigester, swl. in Ä.  $[\alpha]_D^{20} = -19,6^\circ$  (in Acetylentetrachlorid). Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. liefert in Eg. bei Konz. bis 0,6% n., in 3% ig. Lsg. um ca. 30% zu hohe Werte, in Phenol um 10% zu hohe Werte ohne Assoziation bei zunehmender Konz., in  $CHBr_3$  u. Campher auch bei geringen Konz. den stark dreifachen Wert. — *Hexaacetylcellobioseanhydrid*,  $C_4H_{32}O_{16}$ . Aus dem vorigen mit Acetanhydrid u. Pyridin (37°, 5 Tage), in Eiswasser gießen, mit Chlf. aufnehmen. Mkr. Nadelchen aus  $CH_3OH$ , die von 178° ab sintern, bei 225° durchsichtig u. bei 229° dünnfl. werden, zwl. in  $CH_3OH$ , A., zl. in Bzl., ll. in Essigester, Chlf.  $[\alpha]_D^{19} = -14,75^\circ$  (in Acetylentetrachlorid). Verh. bei der Mol.-Gew.-Best. in Eg. u. Phenol fast ebenso wie die vorige Verb. Es ist bemerkenswert, daß die beiden freien OH-Gruppen im Tetraacetat so wenig Einfluß auf das assoziative Verh. haben. — Löst man eines der beiden Acetate in Acetanhydrid, gibt unter Kühlung ein Gemisch von Acetanhydrid, Eg. u. konz.  $H_2SO_4$  zu u. läßt 2 Tage bei 20° stehen, so entsteht unter Öffnung einer O-Brücke u. Weiteracetylierung die bekannte  $\alpha$ -Octaacetylcellobiose,  $C_{28}H_{38}O_{10}$ , aus A., F. 224°.  $[\alpha]_D^{20} = +41,3^\circ$  (in Chlf.). — *Cellobioseanhydrid*,  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . Durch Schütteln des Tetraacetats mit  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH (18 bis 20°, 2 Tage), mit Essigsäure neutralisieren. Nicht kristallin., sintert über 200° u. färbt sich gegen 285° dunkel, unl. außer in verd. Laugen u.  $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ , aus denen es mit Säure unverändert ausfällt. Die sd. alkal. Lsg. färbt sich gelbbraun. Sd. Fehlsche Lsg. wird stark reduziert, nicht dagegen alkal. Jodlsg. Mit Chlorzinkjodlsg. Braunviolett färbung wie bei Cellulose. Wird von Acetanhydrid u. Pyridin (37°, 6 Tage) acetyliert, aus dem Gemisch wurde obiges Tetraacetat isoliert, wahrscheinlich bildet sich auch das Hexaacetat.

II. Max Bergmann, Arthur Miekeley u. Erich Kann, Über „hochmolekulare“ Aminosäureanhydride vom Piperazintypus. Die alte Ansicht von der hochmolekularen Natur der Proteine ist durch neuere Unterss. (kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Phenol, Röntgenspektrogramme) unsicher geworden. Ferner ist die Frage aufgetreten, welchen Anteil die Dioxopiperazine am Aufbau der Proteine nehmen, ob sie möglicherweise das typ. Strukturelement derselben bilden. Letztere Theorie wird von ABDERHALDEN (Naturwissenschaften 12. 716; C. 1924. II. 1:26) vertreten u. hat durch GOLDSCHMIDT u. STEIGERWALD (S. 1169) eine gewisse Stütze erhalten, doch sind von WALDSCHMIDT-LEITZ u. SCHÄFFNER (S. 1281) mit Recht schwere Bedenken gegen sie erhoben worden. Hinzu kommt die geringe Ähnlichkeit der Aminosäureanhydride mit Proteinen u. ihre geringe Neigung zur Polymerisation. Vff. haben sich nun die Frage vorgelegt, ob sich Dioxopiperazine ohne Änderung ihrer Zus. u. ihres Ringskelettes chem. so umwandeln lassen, daß sie die Fähigkeit zur B. größerer, vielleicht eiweißähnlicher Komplexe erlangen. Als Versuchsobjekte dienten zwei Verbb., deren Konst. vor kurzem (S. 119) aufgeklärt wurde: 3-Methylen-2-5-dioxopiperazin (I) u. 3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin (II). Sie



unterscheiden sich von den meisten Dioxopiperazinen dadurch, daß sie von NaOH nicht zu Dipeptiden aufgespalten, sondern in gelbe *Di-Na-salze* übergeführt werden. Zerlegt man diese mit Säure, so erhält man nicht I u. II zurück, sondern krystallisierte Verbb. derselben Zus., die jedoch fast unl. u. offenbar hoehmolekular sind u. als *i-Methylendioxopiperazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_x$  (III), u. *i-Methylenmethylidioxopiperazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_x$  (IV), bezeichnet werden. Die weiteren Umsetzungen wurden hauptsächlich an IV u. seinem Di-Na-salz studiert. Dies letztere läßt sich auf keine Weise in II zurückverwandeln u. wird auch aus IV mit NaOH erhalten. Ersatz des Na durch Acetyl führt zu einem „Diacetat B“, dem nach der kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. die einfache Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2$  zukommt. Dagegen liefert II mit sd. Acetanhydrid (ohne bas. Zusatz) ein gleich zusammengesetztes, aber völlig verschiedenes „Diacetat A“. Aus dem Bisherigen folgt, daß schon bei der B. des Na-Salzes eine Veränderung der Struktur eingetreten ist. Dieselbe betrifft indessen nicht das Ringskelett, denn sowohl II als IV als auch das „Diacetat B“ geben bei der Hydrierung in Eg. (+ Pd) ein u. dasselbe Dihydroprod., nämlich 3,6-Dimethyl-2,5-dioxopiperazin (*Alaninanhydrid*). — Einen Schritt weiter bedeutet die Feststellung, daß bei der Mol.-Gew.-Best. in sd. Phenol I u. II die n. Werte, IV dagegen den doppelten Wert ergibt. Daß es sich hier nicht etwa um Assoziation handelt, beweist die HCl-Spaltung von IV. Dabei entsteht ein *Tetrapeptidchlorhydrat* der Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ , das als *Methylester* analysiert wurde. Letzterer enthält nur ein  $\text{OCH}_3$ . Noch überzeugender verläuft die HCl-Spaltung von III. Hier wurde sowohl das *Tetrapeptidchlorhydrat* der Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}$ , HCl als auch dessen *Methylester* analysiert. Beide Verbb. enthalten nur ein ionisierbares Cl u. nur ein  $\text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Das Mol. kann demnach nicht kleiner sein, als obiger Formel entspricht.

Zusammengefaßt ergibt sich: Mit sd. Phenol oder mit HCl werden aus IV doppelt so große Stücke herausgeschlagen wie bei der alkal. Acetylierung oder katalyt. Hydrierung. Bei der B. von III u. IV sind die Einzelteile I u. II in eine festere Verkettenng miteinander getreten, u. zwar versagt hier — angesichts des Zerfalles in Stücke von verschiedener Größe je nach der Natur des Agens — die Vorstellung eines Mol., man muß vielmehr einen übermolekularen Zustand annehmen. Wie dieser keine charakterist. Strukturkonstante für einen bestimmten Stoff darstellt, so kann man auch umgekehrt aus der chem. Aufspaltung in Bau-

steine von bestimmtem Umfang keinen Schluß auf den Bau des „hochmolekularen“ Stoffes ziehen. Wollte man im vorliegenden Fall aus der B. eines Tetrapeptids schließen, IV bestände aus Ketten von 4 Aminosäuren, so lehrt die glatte Hydrierung zu Alaninanhydrid, daß das ein Fehler wäre. — Der übermolekulare Zustand von III u. IV ist dem der Proteine verwandt. Diese enthalten Piperazinringe u. geben in Phenol Moll. von ähnlichem Umfang (200—400). Ein Unterschied besteht darin, daß hier die Stabilität des übermolekularen Zustandes von den doppelt gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen abhängt u. mit deren Hydrierung verschwindet. — Die Verss. haben erwiesen, daß man aus Piperazinderivv. „hochmolekulare“, proteinähnliche Stoffe aufbauen kann u. daß das Auffinden von Polypeptiden unter den Spaltprodd. der Proteine kein Beweis gegen den Aufbau letzterer aus Piperaziningen ist. Auch die Indifferenz der Dioxopiperazine gegen proteolyt. Fermente (S. 1281) ist jetzt gegenstandslos, da für den Aufbau der Proteine ja nicht die echten, sondern die isomeren Dioxopiperazine in Frage kommen.

Versuche. *Di-Na-salz des i-3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazins*,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von II in 20%ig. NaOH. Gelbliche, sechsseitige Tafeln, die aus W. + A. umgefällt werden. Enthält reichlich Krystallwasser, nach Trocknen bei 100° u. 0,2 mm (Tiefgelbfärbung) noch  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , dann sehr hygroskop. — *Diacetyl-i-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (Diacetat B). Aus dem vorigen mit Acetanhydrid in sd.  $\text{CCl}_4$ . Prismen aus A., F. 144 bis 145° (korr.), l. in h. W.,  $\text{CCl}_4$ , Bzl., ll. in Essigester, leicht verseifbar. — *Monoacetylverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus dem vorigen mit h. Eg. Nadeln aus Essigester, F. 225° zu trüber Fl., nach Wiedererstarren bei ca. 260° Dunkelfärbung über 280°, ll. in W., swl. in Essigester. Entsteht schon bei der Darst. sowie während der Hydrierung des Diacetats B. — *i-3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)_x$  (IV). Durch Verseifen der Acetylverb. mit sd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder verd. Säuren. Gelbe Krystalle. — *Diacetyl-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (Diacetat A), Nadeln aus A., F. 111° (korr.), wl. in W., zl. in A., sl. in Chlf., Essigester, von brennendem Geschmack u. zum Niesen reizend. — *Tetrapeptidchlorhydrat*  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Aus III mit 5-n. HCl (70°, 4 Tage). Nadelchen aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä.}$ , schm. nicht bei 300°. — *Methylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_2$ . III wird mit 5-n. HCl 5 Stdn. gekocht, Lsg. im Vakuum verdampft, Rückstand mit sd.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ -Gas verestert. Prismen aus wenig W. + viel Aceton, Zers. gegen 280°, sl. in W., sonst wl. — *Tetrapeptidmethylesterchlorhydrat*  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Ebenso aus IV. Enthält 1  $\text{H}_2\text{O}$  mehr. Nadeln aus W. + Aceton, Zers. gegen 238°, sonst dem vorigen ähnlich. (LIEBIGS Ann. 445. 1—34. 1925. Dresden, Kaiser WILHELM-Inst. f. Lederforschung.) LINDENBAUM.

A. W. Francis, *Untersuchungen über den dirigierenden Einfluß von Substituenten im Benzolring*. III. *Das aktive Agens bei der Bromierung in wäßriger Lösung*. (II. vgl. S. 61.) Bei der Bromierung von organ. Verb. in wss. Lsg. ist nicht die entstehende unterbromige Säure ( $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{HOBr}$ ) der wirksame Faktor, sondern nascentes Brom. 1. Die unterbromige Säure hat eine viel größere Tendenz, Anilin u. andere Amine zu oxydieren, als Bromwasser, 2. reagiert sie mit organ. Verb. viel langsamer als Bromwasser, 3. ist sie gegen Au inaktiv; 4. Brom bildet mit ungesätt. Verb. in Salzlsgg. gemischte Halogenadditionsprodd. — Zur Messung der Bromierungsgeschwindigkeit wurde *m-Nitrophenol* ausgewählt, da dieses von allen bisher untersuchten Verb. die geringste Bromierungsgeschwindigkeit hat (vgl. II. Mitt.). Die Darst. reiner (d. h. bromfreier) HOBr war mit Schwierigkeiten verbunden. Die nach dem üblichen Verf. mit  $\text{HgO}$  aus Bromwasser gewonnene Säure enthielt stets noch freies Brom, welches die Bromierungsgeschwindigkeit beeinflusste. Die meisten Verss. wurden mit einer Säure angestellt, die aus Bromwasser durch Sättigung mit Ag-Sulfat (u. Abfiltrieren vom  $\text{AgBr}$  u.

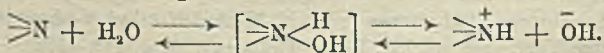
überschüssigen Ag-Sulfat) erhalten wurde. Die Lsg. trübt sich schnell infolge der Abscheidung von Bromidionen; sie wurde stets innerhalb weniger Min. nach der Darst. verwandt. — Die Bromierung des m-Nitrophenols mit Bromwasser verlief ungefähr tausendmal so schnell wie unter ähnlichen Bedingungen mit HOBr, aus der das freie Br durch Ag-Sulfat entfernt war. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der Annahme, daß HOBr der wirksame Faktor bei der Bromierung ist. Katalyt. Einflüsse spielen hierbei keine Rolle; weder wirken Ag oder Sulfat negativ katalyt. (andere Sulfate hatten auch keinen Einfluß auf die Bromierung mit Bromwasser), noch enthielt das Bromwasser Jodbeimengungen, die positiv katalyt. wirken könnten. — Daß das wirksame Agens bei beiden Bromierungen (mit HOBr u. Bromwasser) dasselbe ist, ergab sich aus Verss. über die Bromierung von Gemischen von KJ bezw.  $TiCl_3$  mit organ. Verb. (Dibromresorcin, m-Aminophenol oder Dibromphenol) unter Anwendung von so viel Brom, daß nur eine der beiden Komponenten jedes Gemisches quantitativ bromiert werden konnte. Für jedes Komponentenpaar (1 anorgan. + 1 organ. Verb.) war der Bromierungsgrad bei beiden Bromierungen (mit HOBr u. mit  $Br_2$ ) der gleiche, d. h. nur von der Affinität jeder einzelnen Verb. zum Br abhängig. Das wirksame Agens scheint demnach in beiden Bromierungsmitteln das gleiche zu sein. — Bei der Sättigung von Doppelbindungen spielen möglicherweise positiv geladene Br-Atome eine Rolle. Aus Äthylen u. Brom in neutraler NaCl-Lsg. entstand  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -bromäthan, Kp. 106–108°, D. 1,69,  $n_D^{20} = 1,4864$ , dagegen keine Spur von Äthylendichlorid. Die intermediäre B. von freiem Cl wird dadurch unwahrscheinlich gemacht. Vielleicht bildet sich aber Bromchlorid, obgleich gegen diese Annahme auch Bedenken vorliegen (vgl. LEBEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 589; C. 1907. I. 9). Auf analogem Wege wurden  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodäthan aus Äthylen, J u. NaCl-Lsg., D. 2,173, u.  $\beta$ -Bromäthylnitrat aus Äthylen, Br u.  $NaNO_3$ -Lsg., Kp. 163–165°, D. 1,78, dargestellt. Das hypothet., intermediär gebildete Bromnitrat besitzt allerdings noch weniger Existenzwahrscheinlichkeit als Bromchlorid. Bei der Annahme von nascentem oder einatomigem Br würde die Bromierungsgeschwindigkeit von dessen Konz. in dem Bromierungsgagens abhängen. Die Konz. wird durch Säuren u. nichtwss. Lösungsm. herabgedrückt. — Die Annahme, daß nascentes Br der wirksame Faktor bei der Bromierung ist, erfährt eine Bestätigung durch das Verh. von Au; durch HOBr wird dieses gar nicht angegriffen, während es von Bromwasser leicht u. von Br in  $CCl_4$ -Lsg. nur langsam gel. wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2340–48. 1925. Cambridge, Mass. Inst. of Technol.)

ZANDER.

Hans Lecher, *Über die Konstitution des Thioharnstoffs und der Thiuroniumsalze*. II. (Gemeinsam mit Fritz Graf, Claus Henck, Karl Köberle, Fritz Gnädinger und Fritz Heydweiller.) (I. vgl. LECHER u. HEUCK, LIEBIGS Ann. 438. 169; C. 1924. II. 826.) Für die Konst. I. (R = H oder Alkyl) des Thiuroniumions konnte die Beweisführung durch Oxydation des Tetramethylthioharnstoffs in saurem Medium zum Disulfid II. ergänzt werden. Die Salze dieses Thioharnstoffes müssen also ein SH enthalten, ihr Ion folglich dem Typus I. entsprechen. Gegen die Formulierung als einfaches Ammoniumsalz spricht auch folgendes: Ein solches völlig methyliertes Salz III. wäre als Additionsprod. von N,N-Dimethylthiocarbaminsäurechlorid an  $N(CH_3)_3$  aufzufassen. Die Vereinigung dieser beiden Komponenten konnte nicht verwirklicht werden, auch werden bekanntlich die Additionsprod. von Säurechloriden an tertiäre Amine leicht unter B. von Ammoniumsalz hydrolysiert. — Vor Eintritt in die Erörterung über den Sitz der positiven Ladung in I. teilt Vf. mit, daß die von TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London 117. 6; C. 1920. I. 823) angeblich festgestellte Ammonium-Sulfoniumisomerie der S-Benzylthiuroniumsalze nicht existiert u. zum Teil auf unrichtigen Beobachtungen von WERNER (Journ. Chem. Soc. London 57. 285 [1890]) beruht. Es existiert ein saures

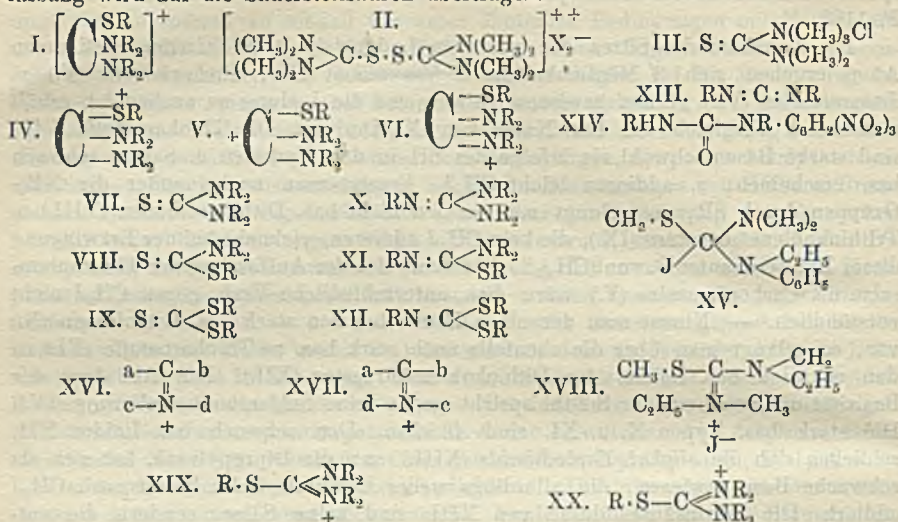
u. ein neutrales Sulfat. Das Chlorid zeigt typ. Dimorphie, die metastabile, tiefer schm. Form ist nur bei absoluter Keimfreiheit existenzfähig, andernfalls geht sie spontan in die höher schm. stabile Form über. Es existiert nur ein Nitrat vom F. 118°.

Bei Annahme des Sitzes der positiven Ladung in I. an einem bestimmten Atom ergeben sich 3 Möglichkeiten: *Sulfoniumion* (IV.), *Carboniumion* (V.) u. *Immoniumion* (VI.). Einen gewissen Hinweis, wo die Ladung zu suchen ist, erhält man durch Vergleich der bas. Natur von CO<sub>2</sub>-Derivv. Die Thioharnstoffe (VII.) sind starke Basen, obwohl sie infolge des SH in den Hydraten u. Salzen schwach bas. erscheinen, u. addieren leicht CIL<sub>3</sub>J. Ersetzt man nacheinander die NR<sub>2</sub>-Gruppen durch SR, so gelangt man zu den nicht bas. Dithiourethanen (VIII.) u. Trithiokohlensäureestern (IX.), die kein CH<sub>3</sub>J addieren, vielmehr bei der Erzwingung dieser Rk. Zers. unter B. von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SJ erleiden. Bei der Auffassung der Thiuroniumsalze als Carboniumsalze (V.) wäre dies unterschiedliche Verh. gegen CH<sub>3</sub>J nicht verständlich. — Nimmt man denselben Ersatz bei den stark bas. Guanidinen (X.) vor, so gelangt man über die ebenfalls noch stark bas. ps-Thioharnstoffe (XI.) zu den schwach bas. Imiden der Dithiokohlensäureester (XII.). Die Abnahme der Basizität mit zunehmender S-Zahl spricht gegen eine Sulfoniumformulierung (IV.). Die stark bas. Typen X. u. XI. sind *Amidine*. Den schwach bas. Imiden XII. schließen sich die *alphan. Carbodimide* (XIII.) an; die Dipropylverb. hat sich als schwache Base erwiesen, die allerdings weder definierte Salze liefert noch CH<sub>3</sub>J addiert. Die Pikrinsäureaddukte von XIII. sind keine Salze, sondern die entsprechenden *Pikrylharnstoffe* (XIV.). — Thiuroniumsalze der Carboniumform (V.) würden bei verschiedener Substitution der NH<sub>2</sub>-Gruppen a. Gebilde vorstellen. Spaltung eines solchen Salzes in opt. Antipoden würde die Richtigkeit dieser Form beweisen. Vf. hat das *Jodid* XV. in das *d-Bromcamphersulfonat* umgewandelt, das sich durch fraktionierte Krystallisation nicht zerlegen ließ. Diesem negativen Ergebnis wird allerdings keine große Beweiskraft beigelegt, da über das a. Carboniumion bisher keine Erfahrungen vorliegen. XV. liefert auch ein einheitliches *Pikrat*, während in der Guanidinreihe bei Verschiedenheit der 3C-Liganden Isomere auftreten. — Da das positiv geladene a. Ammoniumion ster. dem ungeladenen C-Atom entspricht, so muß, wenn ein solches N-Atom mit einem C-Partner durch Doppelbindung verknüpft ist, ein Immoniumion von gleicher räumlicher Anordnung wie ein entsprechendes Äthylenderiv. entstehen. Mithin müßte ein solches Ion in zwei cis-trans-isomeren Formen (XVI. u. XVII.) existieren. Zur Prüfung der Frage wurde das *Jodid* XVIII. durch Addition von CH<sub>3</sub>J sowohl an den betreffenden ps wie an den echten Thioharnstoff dargestellt. Während das erste Verf. theoret. nicht ganz einwandfrei erscheint, weil vielleicht schon im ps-Thioharnstoff das am Imid-N haftende C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> eine bestimmte Orientierung besitzt, mußten bei dem zweiten Verf. beide stereomere Salze entstehen. Beide Verff. liefern indessen dasselbe einheitliche *Jodid* u. *Pikrat*. Damit ist auch die Immoniumformel in ihrer starren Gestalt (VI.) widerlegt. Am wahrscheinlichsten ist die bas. Funktion auf beide N-Atome verteilt, u. zwar soll diese gleichmäßige Beteiligung durch ein Oscillieren der Doppelbindung im Sinne der Formeln XIX. u. XX. zustande kommen, wobei die N-Atome in rascher Abwechslung positiv geladen werden. Physikal. bedeutet das nur eine period. Veränderung einiger Elektronenbahnen. Diese Formel vermag die Stärke der Amidinbasen zu erklären. In wss. Lsg. von N-Basen bestehen die Gleichgewichte:



Alles, was die von rechts nach links verlaufende Rk. verlangsamt, erhöht die Stärke der Base. Einen solchen verlangsamenen Faktor erblickt Vf. darin, daß

der Sitz der positiven Ladung fortwährend wechselt u. dadurch das Zusammen treffen des OH' mit dem gerade geladenen N-Atom erschwert wird. — Diese Auffassung wird auf die Sauerstoffsäuren übertragen.



*Dehydrobis-[N,N,N',N'-tetramethylthiuroniumperchlorat]*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_3$  (II., X = ClO<sub>4</sub>). Aus Tetramethylthioharnstoff in Eg. + 70% ig. HClO<sub>4</sub> mit Br in Eg. Krystalle aus verd. CH<sub>3</sub>OH, kein F., verpufft beim Erhitzen, zl. in W., wl. in CH<sub>3</sub>OH, A. — *N-Methylaminodithioameisensäureäthylester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Darst. des Rohprod. nach DELÉPINE (Ann. Chim. et Phys. [7] 29. 102 [1903]), dann im Hochvakuum dest. Kp.<sub>3</sub> 103—104°, schwach senförl. u. mercaptanartig riechende Krystalle, F. 30—32°. — *Carbabis-[methylimid]* (XIII., R = CH<sub>3</sub>). Durch Schütteln von N,N'-Dimethylthioharnstoff in Ä. mit HgO + wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Auch bei vorsichtiger Vakuumdest. wird kein Destillat erhalten, die M. wird infolge Polymerisation zusehends viscoser. — *N,N'-Dimethyl-N-pikrylharnstoff*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_5$  (XIV., R = CH<sub>3</sub>). Aus der äth. Lsg. des vorigen mit Pikrinsäure. Gelbe Nadeln, die von 150° ab schwinden u. von 169° ab unscharf schm. (Zers.). — *Carbabis-[n-propylimid]* (XIII., R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Leitfähigkeit der 1/10- bzw. 1/1-molaren Lsg. in 50% ig. A. = 0,114 bzw. 0,0532, der ebensolchen 1/1-molaren Lsg. von NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = 0,223. Swl. in W. mit neutraler Rk., aber merklich l. in verd. HCl; wird die Lsg. sofort in verd. Lange gegossen, so erhält man neben N,N'-Dipropylharnstoff reichlich XIII. (Kp.<sub>10</sub> 53°) zurück. — *Semipikrat* (Molekülverb.),  $2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$ . Mit weniger als 1/2 Mol. Pikrinsäure in Ä. Zinnoberrote Krystalle, F. 166—169° (korr.). Lsg. in Bzl. orangefarbig mit starker gelbgrüner Fluorescenz. — *N,N'-Dipropyl-N-pikrylharnstoff*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5$  (XIV., R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Ebenso mit 2 Moll. Pikrinsäure oder aus dem vorigen mit konz. HCl. Gelbe Nadelchen, F. 176—177° (korr.), fast unl. in W., wl. in Bzl. (schwach gelbgrün ohne Fluorescenz), zl. in Essigester. Beständig gegen konz. HCl, kann also nicht das Pikrat von XIII. sein. Wird durch ein zweites Mol XIII. nicht in das vorige übergeführt. — *N,N'-Dimethyl-N,N'-diäthylthioharnstoff*,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ . Aus CSCL<sub>2</sub> u. Methyläthylamin in Lsg. (Rohr, 100°, 3 Stdn.). Fl., Kp.<sub>12</sub> 124—125° (korr.). — *N',S-Dimethyl-N-äthyl-N-phenyl-ps-thioharnstoff*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ . Durch Methylieren von N'-Methyl-N-äthyl-N-phenylthioharnstoff nach verbessertem Verf. (vgl. nachst. Ref.). Gelbes Öl, Kp.<sub>4</sub> 118—120°. — *S-Benzylthiuroniumchlorid*,  $[\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ . Aus Thioharnstoff u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl in wenig A. (Wasserbad, 1 Stde.). Stabile Form: Krystalle aus A. (impfen!), F. 172,5—174°.

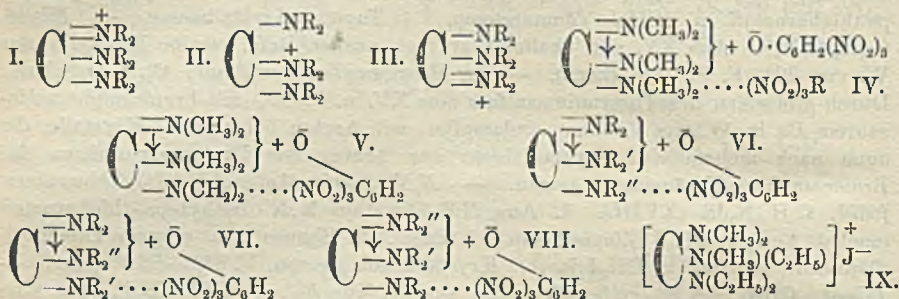


Metastabile Form: Aus keimfreier gesätt. Lsg. mit konz. HCl oder NaCl-Lsg., auch durch Umkrystallisieren aus A (impfen!) oder durch Schmelzen der stabilen Form. F. 146–148° (korr.) nach Erweichen bei 140°. — *Bisulfat*,  $(C_8H_{11}N_2S)SO_4H$ . Aus der gesätt. Lsg. des vorigen mit konz.  $H_2SO_4$  oder durch Lösen in h. verd.  $H_2SO_4$ . Aus A., F. 146–147,5° (korr.). — *Sulfat*,  $(C_8H_{11}N_2S)_2SO_4$ . Durch Umkrystallisieren des vorigen aus W. Nadeln, F. 184–188° (korr., Zers.). — *N',N',S-Trimethyl-N-äthyl-N-phenylthiuroniumjodid*,  $C_{12}H_{19}N_2JS$  (XV). Aus obigem Dimethyläthylphenylps-thioharnstoff u.  $CH_3J$  (Zimmertemp., 4 Tage). Krystallmasse. — *Pikrat*,  $C_{18}H_{21}O_7N_2S$ . Aus XV. mit Thallopikrat (vgl. nachst. Ref.). Gelbe Krystalle aus W. von 70°, F. 87–88° (korr.). — *d,α-Bromcampher-π-sulfonat*,  $C_{22}H_{38}O_4N_2BrS_2$ . Durch Umsetzen des Thiuroniumsulfats (aus XV. u.  $Tl_2SO_4$ ) mit bromcampfersulfosaurem Ba in W., im Vakuum eindampfen, mit Aceton behandeln. Krystalle, die auch nach mehrfachem Krystallisieren aus Aceton das Drehungsvermögen des Bromcampfersulfosäureions zeigen. — *N,N',S-Trimethyl-N,N'-diäthylthiuroniumjodid*,  $C_8H_{19}N_2JS$  (XVIII). 1. Aus N,S-Dimethyl-N,N'-diäthylps-thioharnstoff (nachst. Ref.) u.  $CH_3J$  (Zimmertemp., 3 Tage). 2. Ebenso aus obigem Dimethyl-diäthylthioharnstoff u.  $CH_3J$  in Ä. Krystalle aus Aceton, F. 81,5–83,5° (korr.). — *Pikrat*,  $C_{14}H_{21}O_7N_2S$ , gelbe Krystalle aus W. von 55°, F. 52,5–53,5°. (LIEBIGS Ann. 445. 35–61. 1925.)

LINDENBAUM.

Hans Lecher und Fritz Graf, *Peralkyliertes Guanidin*. III. (Gemeinsam mit Fritz Gnädinger.) (II. vgl. LIEBIGS Ann. 438. 154; C. 1924. II. 825.) Bzgl. der Frage nach dem Sitz der positiven Ladung im *Guanidoniumion* können die in der Thiuroniumreihe (vorst. Ref.) gemachten Erfahrungen weitgehend benutzt werden. Da die Thiuroniumbasen mit SR-Gruppen ebenso stark sind wie die Guanidoniumbasen, so müssen beide analoge Konst. besitzen. Die dort aufgestellte Oscillationsformel ist auch für das Guanidoniumion brauchbar, mit der Erweiterung, daß sich hier, wo 3 gleiche  $NR_2$ -Gruppen vorliegen, die Schwingungen auf alle 3 C-N-Bindungen im Sinne der 3 Phasen I., II. u. III. erstrecken. In jeder Phase sind nur 2  $NR_2$ -Gruppen an der bas. Funktion beteiligt, die dritte ist, wie die SR-Gruppe im Thiuroniumion, unbeteiligt u. kann durch Darst. von Molekülverb. nachgewiesen werden. *Hexamethylguanidoniumpikrat* vereinigt sich nicht nur mit einem zweiten Mol. Pikrinsäure, sondern auch mit je 1 Mol. Na-Pikrat oder s. Trinitrobenzol zu gut krystallisierten Verb. Das dritte Beispiel zeigt, daß es sich bei den beiden ersten nicht um salzartige Verb., sondern ebenfalls um Molekülverb. handeln muß, denen Formel IV. ( $R = C_6H_2 \cdot OH$ ,  $C_6H_2 \cdot ONa$  oder  $C_6H_5$ ) zukommen dürfte. Daraus folgt weiter, daß das Monopikrat ein inneres Komplexsalz (V.) sein muß. — Wenn alle 3  $NR_2$ -Gruppen verschieden substituiert sind, so läßt eine starre Immoniumformel von jedem Guanidoniumsalz theoret. 3 Valenzisomere voraussehen, welche Möglichkeit nach der Oscillationsformel wegfällt. Eine Ausnahme müssen indessen die Pikrate bilden, wenn im Sinne der Formel V. eine  $NR_2$ -Gruppe durch Nebenvalenzen an das Pikrinsäureion gebunden u. von der Oscillation ausgeschlossen ist. Die Theorie läßt dann die 3 Pikrate VI., VII. u. VIII. als möglich erscheinen. Die bisherige experimentelle Unters. dieser Frage ergab folgendes: 1. Die 3  $NR_2$ -Gruppen gleich. *Hexamethylguanidoniumpikrat* u. *-chloroplatinat* (Möglichkeit komplexer Bindung des  $NR_2$  an Pt) sind, wie vorauszusehen, einheitlich. — 2. Nur 2  $NR_2$ -Gruppen gleich. *Pentamethyläthylguanidoniumjodid* wurde außer nach den beiden in der II. Mitt. angegebenen Verf. noch aus *N,N',N''-Tetramethyl-N-äthylguanidin* u.  $CH_3J$  dargestellt u. in das *Trijodid* (F. 58–59,5°), ident. mit dem l. c. beschriebenen, übergeführt. Die 3 *Trijodide* u. ebenso das *Pikrat* sind einheitlich, Isomere sind nicht auffindbar. — 3. Die 3  $NR_2$ -Gruppen verschieden. Das *Jodid* IX. wurde auf 3 Wegen dargestellt, die einzelnen Salze sind offenbar ident. Das *Trijodid* ist einheitlich. Während jedoch die bisherigen Pikrate schon

als Rohprodd. gut krystallisierten, erhält man hier aus jedem der 3 Jodide ein öliges *Pikrat*, das zweifellos aus mehreren Isomeren besteht. Nachdem sich bei einem Vers. nach Wochen spärliche Krystalle abgeschieden hatten, konnten durch Impfen aus jedem der 3 Rohpikrate Krystalle erhalten werden, die untereinander gleich waren. Sie stellen wahrscheinlich das in größter Menge vorhandene u. am schwersten l. Isomere vor. Auch das *Chloroplatinat* ist zweifellos ein Gemisch von Isomeren.

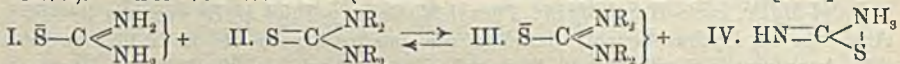


Die Darst. des *Methyläthylamins* nach HINSBERG (LIEBIGS Ann. 265. 180 [1891]) wurde verbessert. — *N,N'*-Dimethyl-*N*-äthylthioharnstoff. Durch Schütteln von Methylsenföl mit wss. Methyläthylaminlsng., im Vakuum eindampfen. Öl. — *N*-Methyl-*N,N'*-diäthylthioharnstoff. Mit Äthylsenföl. Öl. — Zur Darst. der folgenden ps-Thioharnstoffe werden die entsprechenden n. Thioharnstoffe mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  3 Stdn. gekocht, 50%ig. KOH zugesetzt u. ausgeäthert. — *N,N',S*-Trimethyl-ps-thioharnstoff,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ , Kp.<sub>11</sub> 90°, Krystalle, F. 53,5–54,5°, hygroskop. — *N,N',S*-Trimethyl-*N*-äthyl-ps-thioharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ , unangenehm riechende Fl., Kp.<sub>13</sub> 79–80° (korr.). — *N,S*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-ps-thioharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ , wie das vorige, Kp.<sub>13</sub> 80° (korr.). — Darst. der folgenden Pentaalkylguanidine aus den betreffenden ps-Thioharnstoffen, sekundären Aminen u. HgCl<sub>2</sub> (vgl. I. Mitt.). Die äth. Guanidinlsng. wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dann Na-Draht getrocknet. — *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-*N*-äthylguanidin,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$ , Fl., Kp.<sub>13</sub> 61,5–63° (korr.). — *N,N,N'*-Trimethyl-*N'',N'''*-diäthylguanidin,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3$ , Kp.<sub>15</sub> 71–72°. — *N,N'',N'''*-Trimethyl-*N,N'*-diäthylguanidin,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3$ , Kp.<sub>12</sub> 68–69° (korr.). — *N,N'*-Dimethyl-*N,N'',N'''*-triäthylguanidin,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$ , Kp.<sub>12</sub> 80–81° (korr.). — *Hexamethylguanidoniumpikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_6$  (V.). Aus dem Jodid mit etwas weniger als 1 Mol. Thallopikrat (vgl. LECHER u. HEUCK, LIEBIGS Ann. 438. 172; C. 1924. II. 826). Gelbe Krystalle aus W., F. 120–121°, ll. in A. — *Molekülverb. mit Pikrinsäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{N}_9$  (IV., R =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ). Durch Schütteln der Komponenten in A. Dunkelgelbe Blätter aus A., F. 68,5–71,5°. — *Molekülverb. mit Na-Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{N}_9\text{Na}$  (IV., R =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{ONa}$ ), gelbe Nadeln aus A., F. 165–166,5°. — *Molekülverb. mit s. Trinitrobenzol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_{13}\text{N}_9$  (IV., R =  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), gelbe Krystalle aus A., F. 73,5–75°, wird am Licht ziegelrot. — *Hexamethylguanidoniumchloroplatinat*,  $(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_3)_2\text{PtCl}_6$ . Durch Schütteln des Jodids in W. mit AgCl u. Versetzen mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , im Vakuum eindampfen. Dunkelgelbe Kryställchen aus W. + A., F. 181,5–182° (korr., Zers.). — *Pentamethyläthylguanidoniumpikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_6$ , gelbe Krystalle aus W., F. 96–99° (korr.). — *N,N,N'*-Trimethyl-*N'',N'''*-triäthylguanidoniumjodid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{J}$  (IX.). 1. Aus *N,N,N'*-Trimethyl-*N'',N'''*-diäthylguanidin u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Ä. (7 Wochen). 2. Aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'',N'''*-triäthylguanidin u.  $\text{CH}_3\text{J}$  (15 Stdn.). 3. Aus *N,N'',N'''*-Trimethyl-*N,N'*-diäthylguanidin +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (10 Tage). Sehr hygroskop. Krystalle, Zers. über 230°, sl. in W., A., Eg., Essigester, Chlf. — *Trijodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{J}_3$ . Aus IX. u. J in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Dunkle Krystalle, F. 50–54°. — *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_6$ . Nach Eindampfen im Vakuum viscoses gelbes Öl. Das schließlich gewonnene feste Salz bildet nach Verreiben mit Eis-

wasser gelbe Prismen, F. 41,5–44,5°, wl. in W. u. Ä., sonst ll. — *Chloroplatinat*,  $(C_{10}H_4N_3)_2PtCl_6$ . Rohprod. erst ölig, krystallisiert beim Verreiben mit A. Schm. roh zwischen 85 u. 154°, der F. steigt bei 3-maligem Umkrystallisieren aus A. auf 165–175°, 184–188°, 186,5–188,5° (korr.). Die letzte Substanz ist rein. (LIEBIGS Ann. 445. 61.–77. 1925.)

LINDENBAUM.

**Hans Lecher**, *Über die Konstitution des Thioharnstoffs und der Thiuroniumsalze*. III. (Gemeinsam mit **Fritz Heydweiller**.) (II. vgl. vorvorst. Ref.) Für den *Thioharnstoff* selbst haben LECHER u. HEUCK (I. Mitt.) die Zwitterionformel I. aufgestellt u. begründet. Der Widerspruch, daß die physikal. Eigenschaften vieler N-Alkylderivv., wie schon l. c. angedeutet, gegen deren innere Salznatur sprechen, wird beseitigt, wenn man annimmt, daß die n. Thioharnstoffe in den beiden tautomeren Formen II. u. III. existieren, die im Schmelzfluß u. in Lsg. ein Gleichgewicht bilden. Bald überwiegt III. (Thioharnstoff selbst), bald II. (manche N-Alkylderivv.). — Die von WERNER (Journ. Chem. Soc. London 101. 2185 [1912]) auf-



gestellte Formel IV. soll die genet. Beziehungen des Thioharnstoffs zu  $NH_3$  u. i-Thiocyansäure angeblich besser zum Ausdruck bringen. Nach ihr müßte *Methylsenföhl* mit  $N(CH_3)_3$  einen dritten isomeren Tetramethylthioharnstoff liefern. Die beiden Komponenten reagieren bei Zimmertemp. nicht miteinander, bei 100–110° (Rohr, 3 Stdn.) bildet sich etwas *Tetramethylammoniumrhodanid*,  $(CH_3)_4N \cdot SCN$ , Blätter aus A. Daß ein echtes Rhodanid vorliegt, zeigt die Titration nach VOLHARD, das Erhitzen auf 180–185°, wobei es unverändert bleibt, u. endlich die schnelle B. schon bei Zimmertemp. aus *Methylrhodanid* u.  $N(CH_3)_3$ . — Die Umlagerung von  $CH_3 \cdot S \cdot C : N$  ist bei 130–140° prakt. vollständig (vgl. GILLIS, Rec. trav. chim. Pays-Bas 89. 330; C. 1921. I. 892). Der umgekehrte Vorgang ist bisher nicht beobachtet, aber durch obige B. von  $(CH_3)_4N \cdot SCN$  aus  $CH_3 \cdot N : C : S$  u.  $N(CH_3)_3$  verwirklicht worden, indem die geringen Mengen des durch Umlagerung gebildeten  $CH_3 \cdot SCN$  von dem  $N(CH_3)_3$  gebunden werden. (LIEBIGS Ann. 445. 77–82. 1925. Freiburg i. Br., Univ.)

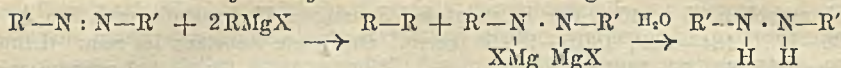
LINDENBAUM.

**Edmund Knecht** und **J. H. Platt**, *Der Einfluß der Salpetersäure auf die Beständigkeit von Diazonium- und Nitrosoverbindungen*. In einer früheren Arbeit (Journ. Chem. Soc. London 125. 1537; C. 1924. II. 1346) war gezeigt, daß durch Zusatz von  $TiCl_3$  zu dem Nitrat eines aromat. Amins eine quantitative Ausbeute an Diazoniumverbb. erhalten werden kann, die beträchtlich beständiger sind als die in üblicher Weise mit  $NaNO_2$  u.  $HCl$  hergestellten. Auch ganz reines  $NaNO_2$  enthält noch 1–3%  $NaNO_3$ , ihre schädliche Wrkg. läßt sich techn. durch  $TiCl_3$  nicht beseitigen, weil das die Reinheit des Farbstoffs schädigt. Als verwendbar ergaben sich hydroxylamindisulfosaures Na, Hydroxylaminsulfat, Phenylhydrazin,  $Na_2SO_3$ ,  $NaHSO_3$ , Formaldehydsulfoxylat, Natriummetabisulfit. Es ist gleichgültig, ob man das Reduktionsmittel zu der Lsg. des Amins vor der Diazotierung oder zu dem Nitrit setzt. Es muß etwas mehr Reduktionsmittel verwendet werden als für die Überführung des  $NaNO_3$  in  $NaNO_2$  erforderlich ist. Arbeitet man mit  $1/10$ -n. Aminlsgg. u. läßt die Temp. nicht über 12° steigen, so braucht man kein Eis. Bei der Herst. von Nitrosoverbb. ergaben sich beim Phenol u. o-Kresol durch Mitbenützung von hydroxylamindisulfosaurem Na im  $NaNO_2$  Vorteile. Bei dem üblichen Diazotierverf. tritt vielleicht etwas  $NO_2$  auf, das durch seine stark oxydierenden Eigenschaften unerwünschte Veränderungen bewirkt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 275–78. 1925. Manchester.)

SÜVERN.

**Henry Gilman** und **Russell M. Pickens**, *Der Mechanismus der Reduktion von Azobenzol durch Organomagnesiumhaloide*. Der von FRANZEN u. DEIBEL (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. 38. 2716; C. 1905. II. 1090) angegebene Mechanismus der Red. von *Azoverbb.* durch *Organomagnesiumverbb.* wird bestätigt:



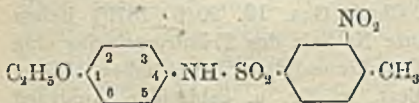
n-Octan u. andere R—R-Verbb. wurden in Ausbeuten, die den gebildeten Hydrazoverbb. entsprechen, erhalten. — Die Gemische von je 0,1 Mol. *Azobenzol* u. 0,2 Mol. Grignardverb. wurden im allgemeinen 8 Stdn. unter Rückfluß erlitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $NH_4Cl$ -Lsg. hydrolysiert u. mit Ä. extrahiert. Nach dem Verdampfen des Ä. wurde die kristallin. M. mit Ä. gewaschen, wobei reines *Hydrazobenzol* zurückblieb; aus der äth. Lsg. wurden durch Vakuumdest. weitere Mengen *Hydrazobenzol* neben *Azobenzol* u. der betreffenden R—R-Verb. isoliert (bei den niederen Grignardverbb. war die R—R-Verb. schon während der Rk. als Gas entwichen). — *Methyl-MgJ* ergab 32,6% Ausbeute an *Hydrazobenzol*. — *n-Butyl-MgBr*, *cyclo-Hexyl MgBr*, *Phenyl-MgBr* u. *p-Tolyl-MgBr* ergaben 28—54% Ausbeute an *Hydrazobenzol*, daneben die entsprechenden R—R-Verbb.: *n-Octan* (8% Ausbeute), *Di-cyclo-hexyl*, *Diphenyl* u. *p,p'-Ditolyl* in 30—50% Ausbeute. — *Acetyldimagnesiumbromid* ergab 4,9% Ausbeute an *Hydrazobenzol*. Folgende Verbb. zeigten keine Reduktionswrkg. auf *Azobenzol*: *Phenylacetylen-MgBr*,  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot MgBr$ , *Phenyl-CaJ*, *Äthyl-ZnJ*, *n-Butyl-MgJ*, *Diphenylamin-MgBr*,  $(C_6H_5)_2N \cdot MgBr$ , u. *p-Tolylmercapto-MgJ*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot MgJ$ . — Die Stellung der eingetretenen  $MgX$ -Gruppen wurde durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit *Acetyl-* oder *Benzoylchlorid* vor der Hydrolyse (u. weiteres 4-stdg. Erhitzen) bestimmt. Unter Elimination der  $Mg$ -Gruppen entstanden Verbb.  $R'-N(Ac) \cdot N(Ac)-R'$  oder  $R'-N(Ac) \cdot N(MgX)-R'$ . *Äthyl-* u. *Phenyl-MgBr* ergaben mit *Acetanhydrid* oder *Acetylchlorid* 20—25% Ausbeute an *N-Monoacetylhydrazobenzol*; aus dem zurückbleibenden Öl konnte nur in einem Falle die *N,N'-Diacetylverb.* (F. 104—105°) durch Extraktion mit h. W. isoliert werden. *Phenyl-* u. *β-Styryl-MgBr* ergaben mit *Benzoylchlorid* 48—54% Ausbeute an *N,N'-Dibenzoylhydrazobenzol*; daneben entstand in einigen Fällen *Benzanilid*, offenbar durch Zers. des *Hydrazobenzols* während der Dest. Aus *β-Styryl-MgBr* entstand *1,4-Diphenylbutadien* in 77,7% Ausbeute. Aus *Hydrazobenzol* u. *Benzoylchlorid* in äth. Lsg. wurde die *Dibenzoylverb.* nicht erhalten. *Phenylacetylen-MgBr*, *Triphenylmethyl-MgCl* u. *Äthyl-MgBr* ergaben mit *Benzoylchlorid* kein *Dibenzoylhydrazobenzol*. — Das bei der Red. von *p,p'-Azotoluol* mit *Phenyl-MgBr* zu erwartende *p,p'-Hydrazotoluol* konnte wegen seiner Löslichkeit u. Oxydierbarkeit nicht isoliert werden. — *Dibenzoyl-p-dimethylaminohydrazobenzol*, aus *p-Dimethylaminoazobenzol* u. *Benzyl-MgCl* + *Benzoylchlorid*, F. 160—161°, aus A.; daneben entstand *Dibenzyl* in 66% Ausbeute u. *p-Benzoylamino-N-dimethylanilin*, F. 223—225°. — *symm. Diphenyltribenzoyltriazan*,  $(C_6H_5)_3(C_6H_5CO)N \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot N(COC_6H_5)(C_6H_5)_2$ , aus *Diazoaminobenzol*, *Äthyl-MgBr* u. *Benzoylchlorid*, Nadeln aus A., F. 160—161°, Ausbeute 31,3%. — Die Rk. zwischen *Azobenzol*, *Äthyl-MgBr* u. *Phenyl-i-cyanat* ergab geringe Mengen von *Tri-(phenyl-i-cyanurat)*,  $(C_6H_5 \cdot NCO)_3$ , F. 275—276°, daneben zwei Verbb., F. 178—179° bzw. 185—186°. Mit *Phenyl-MgBr* an Stelle des *Äthyl-MgBr* entstand eine Verb. vom F. 175°, die jedoch nicht die Rkk. des *Diphenyldi-i-cyanats*,  $(C_6H_5NCO)_2$  (F. 175°), gibt. — Die Einw. von *Äthyl-MgBr* u. *Phenyl-i-cyanat* auf *Hydrazobenzol* ergab statt des erwarteten *Dicarbanylhidohydrazobenzols* (F. 218—220°, vgl. GOLDSCHMIDT u. ROSELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 487 [1890]) eine Verb. vom F. 212° mit anderen Eigenschaften. — *symm. Diphenyldiäthylhydrazin* (?), aus *Azobenzol*, *Phenyl-MgBr* u. *Diäthylsulfat*, Kp., 140—145°; gab jedoch nicht die Farbrk. mit *Essigsäure* (vgl. WIELAND u. FRESSEL, LIEBIGS Ann. 392. 133; C. 1912. II. 2073). — Aus dem Reduktionsprod. wurde in einzelnen Fällen *Anilin* u. *p-Toluidin* isoliert; deren B. ist entweder auf

die Zers. des Hydrazobenzols (bezw. p,p'-Hydrazotoluols) während der Dest. oder auf weitere Red. des Hydrazobenzols durch Grignardverb. zurückzuführen. — Zum Schluß folgen allgemeine Erörterungen über die Anwendbarkeit von Grignardverb. zu Redd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2406—16. 1925. Amcs, Iowa State Coll.)

ZANDER.

Frédéric Reverdin, *Über o'-Nitrotoluol-p'-sulfonyl-p-phenetidin und seine Nitrierungsprodukte.* (Vgl. Helv. chim. Acta 7. 567; C. 1924. II. 183.) Das o'-Nitro-

toluol-p'-sulfonyl-p-phenetidin (nebensteh.) wurde schon von REVERDIN u. FÜRSTENBERG (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 594; C. 1913. II. 857) beschrieben, es



wird besser nach dem Schmelzverf. wie

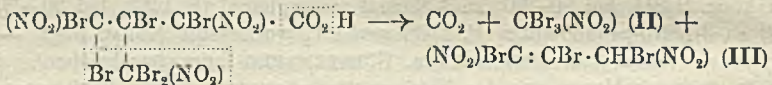
das analoge Anisidinderiv. (l. c.) dargestellt. Nadeln aus Bzl., F. 129—130°, sll. in k. Aceton, l. in A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., swl. in Lg., Ä., l. in h. Soda u. 5% ig. NaOH. — 3-Nitroderiv.,  $C_{12}H_{16}O_7N_3S$ . Aus dem vorigen in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,4) bei Zimmertemp., das Prod. fällt aus. Citronengelbe Prismen aus A., F. 135—136°, sll. in Bzl., l. in A., Eg., sonst wl. oder unl., l. in h. Soda u. 5% ig. NaOH. Wird von konz.  $H_2SO_4$  bei 80—90° zu 3-Nitro-4-aminophenol (F. 148°), bei 60—70° (kurze Zeit) zu 3-Nitro-p-phenetidin (F. 113°) verseift, woraus die Konst. folgt. — 3,5-Dinitroderiv. (schon von REVERDIN u. FÜRSTENBERG kurz beschrieben). Scheidet sich in geringer Menge aus der Nitriermutterlauge der vorigen Verb. aus u. bildet sich aus dieser in Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,5; 20 Stdn. rühren oder im Rohr schütteln). Nadeln aus Bzl., dann A., F. 163°, sll. in Aceton, l. in h. A., Eg., Bzl., Chlf., unl. in Lg., Ä., l. in h. Soda u. 5% ig. NaOH (hellgelb). Wird von  $H_2SO_4$  zu 3,5-Dinitro-p-phenetidin (F. 139°) verseift. — 2,3-Dinitroderiv.,  $C_{12}H_{14}O_9N_4S$ . Aus dem 3-Nitroderiv. ohne Lösungsm. mit  $HNO_3$  (D. 1,5), erst in Eiswasser, dann bei Zimmertemp., in Eiswasser gießen. Nadeln aus Essigsäure oder Bzl., F. 163°, l. in k. Aceton, h. Eg., wl. in A., Bzl., Chlf., fast unl. in Lg., Ä., l. in h. Soda u. 5% ig. NaOH (gelb). Wird von  $H_2SO_4$  zu 2,3-Dinitro-p-phenetidin (F. 145°) verseift. — 2,3,5-Trinitroderiv.,  $C_{15}H_{13}O_{11}N_5S$ . Aus dem vorigen mit  $HNO_3$  (D. 1,4) bei 70—80° (1—1½ Stdn.). Prismen aus A. oder Eg., F. 233—234° (Zers.), sll. in k. Aceton, l. in h. Eg., wl. in A., Bzl., Chlf., fast unl. in Lg., Ä., l. in h. Soda u. 5% ig. NaOH (gelbbraun). Wird von  $H_2SO_4$  zu 2,3,5-Trinitro-p-phenetidin (F. 127°) verseift.

Diese Nitroderiv. wurden auf ihre Fähigkeit zur B. von Additions- u. Substitutionsprodd. untersucht. Als Beispiele sind die Verb. des 2,3-Di- u. 2,3,5-Trinitroderiv. mit bas. Agenzien beschrieben. Die Additionsprodd. sind schwer rein zu erhalten, da sie das Umkrystallisieren nicht vertragen. — Verb.  $C_{15}H_{14}O_9N_4S + NH_3$ . Aus dem 2,3-Dinitroderiv. mit alkoh.  $NH_3$ . Braunrote Krystalle, die allmählich bis 175° schm., l. in k. Aceton, w. A., wl. in Bzl., unl. in W., Ä., k. Soda-lsg. Wird von Essigsäure in die Komponenten zerlegt. Der hohe F. gehört vielleicht schon dem Substitutionsprod. an. — Verb.  $C_{15}H_{14}O_9N_4S + NH(C_2H_5)_2$ . Ebenso mit 33% ig. alkoh.  $NH(C_2H_5)_2$ -Lsg. Citronengelbe Krystalle, F. 173—175° nach Sintern, sonst wie das vorige. — Mit Anilin tritt offenbar Rk. ein (Temp.-Erhöhung), aber das Prod. wird schon beim Waschen mit Ä. zerlegt. — Das 2,3,5-Trinitroderiv. reagiert mit alkoh.  $NH_3$ , aber die Verb. ist zu unbeständig, um rein isoliert werden zu können. — Verb.  $C_{16}H_{13}O_{11}N_5S + NH(C_2H_5)_2$ , gelbe Nadeln aus Bzl., F. 141°, ll. in A., Aceton, l. in w. Chlf., wl. in Bzl. Wird von Essigsäure zerlegt. — Mit Anilin wurde ein reines Additionsprod. nicht erhalten. Die primär gebildeten rötlichen Krystalle, F. 155—158°, gehen beim Trocknen auf dem Wasserbad oder Umkrystallisieren aus A. in das Substitutionsprod. (vgl. unten) über. — 3-Phenylamino-2-nitroderiv.,  $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ . Aus dem 2,3-Dinitroderiv. mit Anilin (Wasserbad). Granatrote Krystalle, F. 142° nach Sintern, sll. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in h. Eg.

(krystallisiert daraus in granatroten Krystallen mit  $1\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , F.  $126^\circ$ ), unl. in k. NaOH, verharzt mit h. Soda. — *2-Phenylamino-3,5 dinitroderiv.*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . Ebenso aus dem 2,3,5-Trinitroderiv. Gelbbraune Krystalle, F.  $198^\circ$ , sl. in Aceton, l. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in A., unl. in h. Soda u. NaOH. (Helv. chim. Acta 8. 602—08. 1925. Genf, Univ.)

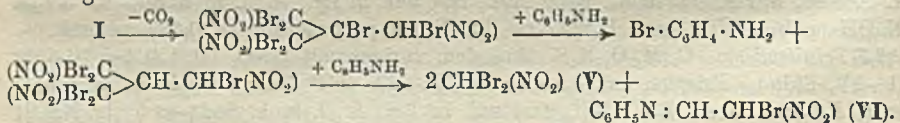
LINDENBAUM.

**Heinrich Wieland** und **Hans Jung**, *Das sogenannte Nitrodibromäthylen und über den Reaktionsverlauf bei der Bildung von Brom- und Chlorpikrin aus Polynitrophenolen.* MERZ u. ZETTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2046 [1879]) haben bei der Einw. von Br auf das in W. gel. saure Na-Salz des *Trinitroresorcins* eine gut krystallisierte Verb. erhalten, die sie als *Nitrodibromäthylen* beschrieben. Diese Ansicht ist jedoch irrig. Die Mol.-Gew.-Best. in Eg. u. zahlreiche Analysen führten zu der Formel  $\text{C}_6\text{HO}_3\text{N}_3\text{Br}_6$ , u. die Umsetzungen ergaben unzweifelhaft, daß eine *Hexabromtrinitro-i-valeriansäure* (I) vorliegt. — 1. Mit k. A. erfolgt glatter Zerfall in  $\text{CO}_2$ , *Brompikrin* (II) u. eine Verb., die als *1,2,3-Tribrom-1,3-dinitropropylen* (III) angesehen wird, nach dem Schema:

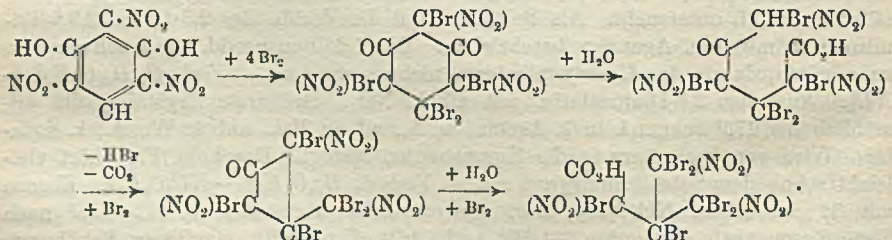


Auch in k. Ä. oder sd. Xylol wird 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abgespalten, nicht jedoch in anderen aromat. KW-stoffen, Chlf., Eg. — 2. Mit sd. W. entstehen außer  $\text{CO}_2$  u. II *HBr*, *HNO*<sub>2</sub> u.  $\alpha,\beta$ -*Dibromacrylsäure* (IV) infolge hydrolyt. Spaltung von III:  $(\text{NO}_2)_2\text{BrC} : \text{CBr} : \text{CHBr}(\text{NO}_2) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + 2\text{HNO}_2 + \text{CHBr} : \text{CBr} : \text{CO}_2\text{H}$  (IV).

3. Mit Anilin erfolgt glatter Zerfall in  $\text{CO}_2$ , *Dibromnitromethan* (V) u. *Bromnitroacetaldehydanil* (VI); außerdem entsteht *p-Bromanilin*. Die Rk. spielt sich offenbar wie folgt ab:



Die B. von I aus Trinitroresorcin läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



Mit Cl an Stelle von Br läßt sich eine I entsprechende Cl-Verb. nicht festhalten, sondern das einzige faßbare Rk.-Prod. ist *Chlorpikrin*. Die B. von Chlor- u. Brompikrin aus Nitrophenolen ist durch diese Unterss. erklärt.

**Versuche.** *Hexabromtrinitro-i-valeriansäure*,  $\text{C}_6\text{HO}_3\text{N}_3\text{Br}_6$  (I). Aus 80 g Trinitroresorcin u. 150—200 g Br in W. bei Zimmertemp., anhaftendes II mit A. entfernen. Ausbeute 40%. Prismen aus Chlf., F.  $116$ — $117^\circ$  (Zers.), ll. in Ä., Bzl., PAe., schwerer in A., Eg., Chlf. Wird von konz. Säuren, Br,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  nicht verändert, dagegen sofort von bas. Agenzien unter Rotfärbung, die von V herrührt. Auch die Haut wird rot gefärbt. Beim Erhitzen über den F. explosionsartige

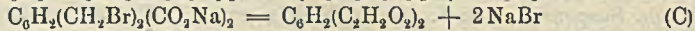
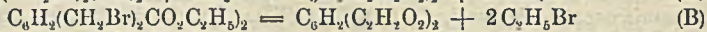
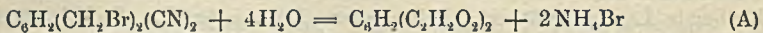
Zers. Mit  $\text{CH}_3\text{N}$ , lebhafte N-Entw., der Ester war nicht faßbar. — *1,2,3-Tribrom-1,3-dinitropropylen*,  $\text{C}_3\text{HO}_2\text{N}_2\text{Br}_3$  (III). Die alkoh. Lsg. von I wird im Vakuum verdampft, II im Hochvakuum bei 70–75° wegdest. u. das verbleibende helle Öl analysiert, da es nicht unzers. dest. —  $\alpha,\beta$ -*Dibromacrylsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  (IV). I wird mit W. verkocht, bis das Destillat nicht mehr nach II riecht, die hinterbleibende Lsg. ausgeäthert. Prismen aus PAe. oder W., F. 86°, stark sauer. — *Bromnitroacetaldehydanil*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$  (VI). Durch Eintropfen von Anilin in die alkoh. Suspension von I. Gelbe Nadeln aus A., F. 156°, meist zl. Bildet gelbe Alkalisalze, beim Erhitzen der alkal. Lsgg. tritt i-Nitrilgeruch auf. Wird von sd. 2-n. HCl glatt in Anilin, Ameisensäure u. Bromnitromethan gespalten. Zum Vergleich wurde VI durch Bromieren von Nitroacetaldehydanil (vgl. MEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3447 [1907]) in 2-n. NaOH-Lsg. synthetisiert. — *Dibromnitromethan*,  $\text{CHO}_2\text{NBr}_2$  (V). Die alkoh. Mutterlauge von VI wird mit W. gefällt, ausgeäthert, äth. Lsg. zur Entfernung von Anilin u. p-Bromanilin mit 2-n. HCl geschüttelt. Stechend riechendes Öl,  $K_{p_{10}}$  52°, l. in Laugen unter Erhitzung u. Rotfärbung. — Mit Phenylhydrazin reagiert I ebenso wie mit Anilin, man erhält granatrote Krystalle aus Eg., F. 166°, l. in Alkali (rot), zweifellos das VI entsprechende *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CHBr}(\text{NO}_2)$ . Mit Methylanilin, Dimethylanilin u. Pyridin, die ebenfalls reagieren, wurden krystallin. Prodd. nicht erhalten. (LIEBIGS Ann. 445. 82–92. 1925. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

Oscar L. Brady und Jack Harris, *Herstellung von Phenylcarbamylderivaten des Nitrophenols*. Das Nitrophenol wird mit Phenylcarbimid in Toluol 3 Stdn. rückfließend gekocht, worauf beim Abkühlen das Phenylcarbamylderiv. auskrystallisiert. Im Falle des o-Nitrophenols wird ein Teil des Toluols abdest. u. mit 2-n. NaOH gewaschen. — *m-Nitrophenylphenylcarbamate*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Chlf., F. 129°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2175–76. 1925. London, Univ. Coll.) TAUBE.

Etelka von Kovács-Zorkóczy, *Beitrag zur Sauerstoffabsorption durch Pyrogallol*. Verss. mittels des Barcroft'schen Differentialapp. zeigten, daß innerhalb gewisser Grenzen die Menge des absorbierten  $\text{O}_2$  dem vorhandenen Pyrogallol proportional ist, unabhängig von der Konz. der Pyrogallollsg. u. von Art u. Konz. der Lauge. Im Mittel wurden für 2 Moll. Pyrogallol fast genau 5 Atome  $\text{O}_2$  absorbiert. (Biochem. Ztschr. 162. 161–68. 1925. Budapest, K. Ungar. Univ.) SP.

Henri de Diesbach und German Zurbriggen, *Untersuchungen über die Derivate der Cumidinsäuren und der Pyromellithsäure*. Überträgt man die Rkk. des Phthalsäureanhydrids auf das Anhydrid der Pyromellithsäure, so sind theoret. zwei Reihen von Isomeren zu erwarten. Wünscht man diese gesondert voneinander zu gewinnen, so wird man nicht von der Pyromellithsäure, sondern von den beiden Cumidinsäuren ausgehen, welche nach DE DIESBACH (Helv. chim. Acta 6. 540; C. 1923. III. 1078) ziemlich leicht erhältlich sind. Auf zwei Wegen gelangten Vff. zum Ziel: 1. Bromierung der Dinitrile dieser Säuren. In die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\beta$ -Dinitrils lassen sich nacheinander je 1 u. 2 Br-Atome einführen, in die des  $\alpha$ -Dinitrils nur je 1 Br-Atom, da bei weiterer Bromierung Zers. eintritt. 2. Bromierung der Säuredichloride unter Benutzung des Verf., das DAVIES u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 121. 2202; C. 1923. I. 587) für die Toluylsäurechloride ausgearbeitet haben. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\beta$ -Dichlorids nehmen wieder nacheinander je 1 u. 2 Br-Atome auf, während sich die des  $\alpha$ -Dichlorids umgekehrt wie die des  $\alpha$ -Dinitrils verhalten, indem sie leicht direkt 2 Br-Atome aufnehmen. Die Reingewinnung der ersten Bromierungsstufe ist hingegen schwierig, man bromiert bei 130° mit weniger als der theoret. Menge Br u. benutzt das rohe Prod. zu den Umsetzungen. — Von diesen Bromierungsprodd. aus wurden folgende Derivv. der Pyromellithsäure dargestellt: 1. Die dem Phthalid analogen Dilactone I. u. II., welche Vff. p- u. m-Pyromellithid nennen. Mehrere Verff. stehen zur Verfügung: Erhitzen der

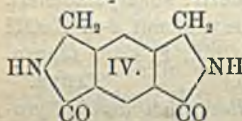
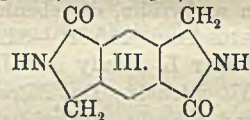
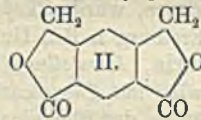
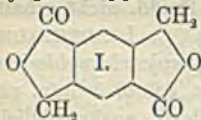
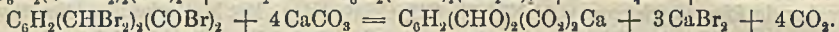
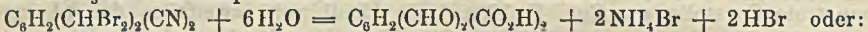
dibromierten Nitrile mit einer gesätt. Lsg. von HCl-Gas in 75%ig. Essigsäure (Rohr, 180°, 8—10 Std.) oder besser Kochen der rohen Bromierungsmasse mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei die tetrabromierten Nitrile nicht angegriffen werden (A). Erhitzen der dibromierten Säureester über den F. nach DAVIES u. PERKIN (B). Lösen der dibromierten Säuren in Soda (C):



2. Die dem Phthalimidin analogen Verb. III. u. IV., das *p*-*Pyromellithidimidin*, durch Einleiten von NH<sub>3</sub> in die sd. alkoh. Lsg. der dibromierten Säureester:



Mit Anilin erhält man die analogen *Dianile*. — 3. Die der Phthalaldehydsäure analogen *Dialdehydsäuren*, entweder aus den tetrabromierten Nitrilen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160° oder besser aus den tetrabromierten Säurebromiden durch Kochen mit CaCO<sub>3</sub> in wss. Suspension nach DAVIES u. PERKIN:



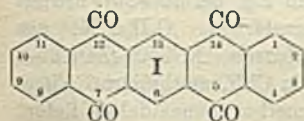
2,5-Dicyan-1,4-bis-[bromomethyl]-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>·(CN)<sub>2</sub>. Man treibt mittels CO<sub>2</sub> einen Br-Strom in geschm. β-Cumidinsäuredinitril, hält die Temp. auf 175°, bis die berechnete Menge Br aufgenommen ist, u. löst in Bzl. Trennung von der Tetrabromverb. mit sd. A. Stäbchen.

F. 163°, zl. in A., Bzl., Eg. — 2,5-Dicyan-1,4-bis-[dibromomethyl]-benzol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CHBr)<sub>2</sub>·(CN)<sub>2</sub>, Krystalle aus Bzl., F. 221°, l. in Bzl., Eg., unl. in A. Beständig gegen sd. 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 4,6-Dicyan-1,3-bis-[bromomethyl]-benzol, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Aus α-Cumidinsäuredinitril bei 165°. Prismen aus Bzl., F. 114°, sl. in Bzl., A., wl. in Lg. — Die bromierten Nitrile greifen die Haut stark an. — 1,4-Bis-[bromomethyl]-benzol-2,5-dicarbon säuredibromid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>(COBr)<sub>2</sub>. Man führt β-Cumidinsäure mit PCl<sub>5</sub> in Bzl. in das Dichlorid über, beseitigt Bzl. u. POCl<sub>3</sub> im Vakuum u. bromiert bei nicht über 160°. Prismen aus Bzl., F. 117—117,5°. — Freie Säure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Aus dem vorigen mit wasserfreier Ameisensäure bei 85—90°. Schuppen aus A. oder Eg., Zers. bei 339—340°, unl. in W., Ä., Bzl. — Diäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Aus dem Dibromid u. A. Krystalle aus A., F. 163—163,5° unter Übergang in I. — 1,4-Bis-[dibromomethyl]-benzol-2,5-dicarbon säuredibromid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CHBr)<sub>2</sub>(COBr)<sub>2</sub>. Durch weiteres Bromieren bei 180—190°. Krystalle aus Bzl., F. 147°. — Freie Säure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Zers. bei 259—260°, wl. in W., Bzl., Eg., ll. in A. — Diäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 142—142,5°. — 1,3-Bis-[dibromomethyl]-benzol-4,6-dicarbon säuredibromid, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Analog aus α-Cumidinsäure, bei 160° bromieren. Krystalle aus Bzl., F. 104°. — Freie Säure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, F. 224—225° (Zers.), swl. in W., ll. in A., Ä. — Diäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 93°, ll. — 1,4-Bis-[oxymethyl]-benzol-2,5-dicarbon säuredilacton (*p*-*Pyromellithid*), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (I), Krystalle aus 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + sehr wenig W. oder Nitrobenzol, Zers. bei 338—339°, wl. in sd. Eg., unl. in Soda, l. in w. Laugen. Wird von alkal. KMnO<sub>4</sub> zu Pyromellithsäure oxydiert. — 1,3-Bis-[oxymethyl]-benzol-4,6-dicarbon säuredilacton (*m*-*Pyromellithid*), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (II). Prismen aus 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 277,5 bis 278,5° (Zers.), zl. in sd. Eg. — 1,4-Bis-[aminomethyl]-benzol-2,5-dicarbon säuredian-



hydrid (*p*-Pyromellithdiiimidin),  $C_{10}H_8O_2N_2$  (III.), weißes Pulver nach Auskochen mit A., dann NaOH, schm. nicht bei  $350^\circ$ , unl. — *m*-Pyromellithdiiimidin (IV.), Zers. bei  $340$ – $350^\circ$ . — Dianil,  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  (nach III.), Blättchen aus Nitrobenzol, schm. nicht bei  $360^\circ$ . — 1,4-Dialdehydобензол-2,5-dicarbonssäure,  $C_{10}H_6O_6$ , Krystalle aus Eg., F.  $257,5$ – $258,5^\circ$  (Zers.). — Dioxim,  $C_{10}H_8O_6N_2$ , Nadeln aus Eg., Zers. bei  $153^\circ$ . — Bisphenylazon,  $C_{22}H_{11}O_2N_4$ . Mit Phenylhydrazin in w. Eg. Gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol, F.  $352^\circ$ . — 1,3-Dialdehydобензол-4,6-dicarbonssäure,  $C_{10}H_6O_6$ , F.  $246$  bis  $247^\circ$  (Zers.). (Helv. chim. Acta 8. 546–56. 1925.) LINDENBAUM.

Henri de Diesbach und Karl Strebel, Über Dibenzoylxylole und Dinaphthanthracendichinone. III. (II. vgl. DE DIESBACH u. CHARDONNENS, Helv. chim. Acta 7, 614; C. 1924. II. 957.) Auf der Suche nach besseren Verff. für die Darst. des Dinaphthanthracendichinons (I) u. seiner Derivv., als von DE DIESBACH (I. Mitt.) angegeben, gingen Vff. davon aus, daß *o*-Methylbenzophenon (II) nach THÖRNER u. ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1479 [1879]) durch Cl in Anthrachinondichlorid u. dieses leicht in Anthrachinon übergeführt wird. Diese Rk. wurde — unter Ersatz des Cl durch Br — auf die Dibenzoylxylole (III) u. ihre Derivv. übertragen u. gleichzeitig das Verh. von II u. einigen seiner Derivv. gegen Br untersucht. — Bromierung ohne Lösungsm. bei hoher Temp. führt zu unreinen Prodd. — Bromierung in Nitrobenzol liefert nur bei II u. III selbst positive Resultate: Anthrachinon u. I, wobei sich nebenher infolge Oxydation der  $CH_3$ -Gruppen Säuren bilden. Dagegen verhindern im allgemeinen Substituenten in den Phenylen bei den Derivv. von II den Chinonringschluß u. gestatten bei den Derivv. von III nur die B. eines Chinonringes, so daß diese Prodd. mit konz.  $H_2SO_4$  nachbehandelt werden müssen. In manchen Fällen tritt auch Br in die Phenyle ein. — Bei der Bromierung in Eg. wird II in Anthrachinon, III in Benzoylanthrachinoncarbonsäure übergeführt, während sich die Wrkg. des Br bei sämtlichen Substitutionsprodd. auf die Oxydation der  $CH_3$ -Gruppen zu  $CO_2H$  oder teilweise auch auf deren Bromierung beschränkt, ohne daß zugleich Ringschluß erfolgt. Dieser wird nachträglich mit  $H_2SO_4$  bewirkt. Außerdem tritt meist Br in die Phenyle ein.



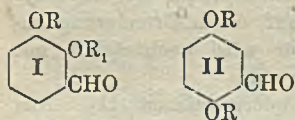
Versuche. *o*-Methylbenzophenon (II). Aus *o*-Toluylsäurechlorid, Bzl. u.  $AlCl_3$ . Kp.  $295$ – $296^\circ$ . Mit Br in Nitrobenzol bei  $170$ – $180^\circ$ :  $20\%$  Anthrachinon; in Eg. bei  $170$ – $180^\circ$  (da sich viel Bromessigsäure bildet): Anthrachinon u. Bromierungsprodd. desselben, ferner Carbonsäuren, die mit konz.  $H_2SO_4$

bei  $160$ – $170^\circ$  die gleichen Prodd. liefern. — 2,4'-Dimethylbenzophenon,  $C_{15}H_{14}O$ . Wie II mit Toluol. Kp.  $300$ – $303^\circ$ . Mit Br in Eg., Nachoxydation des in Soda l. Prod. mit wenig  $KMnO_4$ , dann Erhitzen mit  $H_2SO_4$ : 3-Bromanthrachinon-2-carbonsäure,  $C_{15}H_7O_4Br$ , aus Nitrobenzol, Zers. oberhalb  $310^\circ$ , swl. Das Br ist nicht gegen den Anilinrest austauschbar. Hydrosulfittküppe rot. — 2-Methyl-4'-methoxybenzophenon,  $C_{15}H_{14}O_2$ . Mit Anisol. Kp.  $325$ – $330^\circ$ . Mit Br in Eg., Erhitzen mit  $H_2SO_4$ : 1,4-Dibrom-2-oxyanthrachinon,  $C_{11}H_6O_3Br_2$ , hellgelbe Nadeln aus Eg., F.  $218^\circ$  (vgl. D. R. P. 265 647; C. 1913. II. 1531). — 2-Methyl-3',4'-dimethoxybenzophenon,  $C_{16}H_{16}O_3$ . Mit Veratrol. Prismen aus  $60\%$ ig. Essigsäure, F.  $75^\circ$ , ll. Mit Br in Eg., Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$ : rote, aus W. krystallisierbare bromierte Anthrachinone mit 2 bis 3 Atomen Br. — 2,5-Dibenzoyl-1,4-dimethylbenzol (III, vgl. I. Mitt.). Mit Br in Nitrobenzol:  $50\%$  I; in Eg., dann Erhitzen mit  $H_2SO_4$ : I u. kleine Mengen Bromierungsprodd. — 2,5-[2',5',2'',5''-Tetrachlordibenzoyl]-1,4-dimethylbenzol (I. Mitt.). Mit Br in Nitrobenzol, Erhitzen des in Soda teils l., teils unl. Prod. mit  $H_2SO_4$ : 1,4,8,11-Tetrachlordinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon (I. Mitt.). — 2,5-[4',4''-Dimethyldibenzoyl]-1,4-dimethylbenzol (I. Mitt.). Mit Br in Nitrobenzol: teilweise bromierte Benzoylanthrachinoncarbonsäure; in Eg., Nachoxydation mit  $KMnO_4$ , Erhitzen mit

$H_2SO_4$ : unreine, teilweise bromierte Carbonsture von I. — Das zu erwartende reine Prod. wurde zum Vergleich wie folgt dargestellt: 2,5-[4,4''-Dicarboxyldibenzoyl]-1,4-phthalsture,  $C_{24}H_{14}O_{10}$ . Aus dem Diketon mit  $HNO_3$  (D. 1,15, Rohr, 200°, 8 Stdn.), mit  $KMnO_4$  in Soda nachoxydieren. Zers. oberhalb 340°, unl. Ba-Salz,  $C_{24}H_{10}O_{10}Ba_2$ . — Dinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon-3,10-dicarbonsture,  $C_{24}H_{10}O_8$ . Aus dem vorigen mit  $H_2SO_4$  bei 200° (5 Min.). Reinigung über das wl.  $NH_4$ -Salz. Schm. nicht bei 340°, unl. Alkalisalze swl. Hydrosulfitküpe violettblau. — 2,5-[4,4''-Dimethoxydibenzoyl]-1,4-dimethylbenzol (I. Mitt.). Mit Br in Eg.: 2,5-[2',5',2'',5'' (?) -Tetrabrom-4,4''-dioxydibenzoyl]-1,4-phthalsäure,  $C_{22}H_{10}O_8Br_4$ , aus Nitrobenzol. Daraus mit  $H_2SO_4$  bei 200° (5 Min.): 1,4,8,11 (?) -Tetrabrom-2,9-dioxydinaphthanthracen-5,7,12,14-dichinon,  $C_{22}H_8O_8Br_4$ , gelbliche Nadeln, schm. nicht bei 330°, swl. Alkal. Lsgg. rot. Hydrosulfitküpe grün. — 2,5-[3',4',3'',4''-Tetramethoxydibenzoyl]-1,4-dimethylbenzol,  $C_{20}H_{20}O_6$ . Aus  $\beta$ -Cumidinsäurechlorid, Veratrol u.  $AlCl_3$ . Krystalle aus Nitrobenzol, F. 245°. Mit Br in Eg., Erhitzen mit  $H_2SO_4$ : Br- u. OH-haltige Derivv. von I, l. in h. W. — 4,6-[4,4''-Dimethyldibenzoyl]-1,3-dimethylbenzol,  $C_{24}H_{20}O_2$ . Aus  $\alpha$ -Cumidinsäurechlorid, Toluol u.  $AlCl_3$ . Prismen, F. 118°. — 4,6-[4,4''-Dimethoxydibenzoyl]-1,3-dimethylbenzol,  $C_{24}H_{22}O_4$ . Mit Anisol. Prismen, F. 95°. — 4,6-[3',4',3'',4''-Tetramethoxydibenzoyl]-1,3-dimethylbenzol,  $C_{20}H_{20}O_6$ . Mit Veratrol. Prismen, F. 137°. — Diese Ketone verhalten sich bei der Bromierung ähnlich. (Helv. chim. Acta 8. 556—66. 1925. Freiburg [Schweiz], Univ.)

LINDENBAUM.

Leon Rubenstein, *Substitution bei Hydrochinonderivaten*. (Vgl. DAVIES u. RUBENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London 123. 2839; C. 1924. II. 1365.) Bei vicinalen Dialkyloxybenzolen dirigieren die Alkyloxygruppen bei der Nitrierung jede für sich die eintretende  $NO_2$ -Gruppe, bei der Bromierung ist jedoch nur die Gruppe OR der Formel I von dirigierender Wrkg. Vf. untersucht nunmehr die Nitrierung



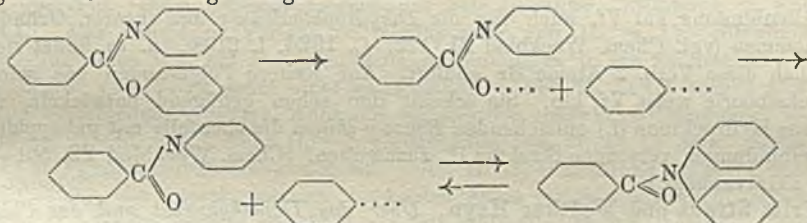
u. Bromierung von Verb. des Typus II, in denen nur o-Substitution zu den Alkyloxygruppen möglich ist. 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd (aus Hydrochinonmonomethyläther u. Chlf. in alkal. Lsg.), vom Kp.<sub>12</sub> 124°, liefert mit  $HNO_3$  in Eg. bei 10—20° nitriert 3-Nitro-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd,  $C_8H_7O_3N$ , aus

Eg., F. 132°, mit  $FeCl_3$  rote Färbung, p-Nitrophenylhydrazon, F. 250° (Zers.). — 3-Nitro-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd gibt mit Methyljodid in Chlf. methyliert 3-Nitro-2,5-dimethoxybenzaldehyd,  $C_9H_9O_3N$ , F. 113°. — 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd liefert in Eg. bromiert 3-Brom-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd,  $C_8H_7O_3Br$ , aus wss. A., F. 107°, p-Nitrophenylhydrazon, F. über 250° (Zers.). — 3-Brom-2-oxy-5-methoxybenzaldehyd gibt mit p-toluolsulfosaurem Methyl in alkal. Lsg. methyliert 3-Brom-2,5-dimethoxybenzaldehyd,  $C_9H_9O_3Br$ , aus wss. A., F. 63°. — 2,5-Dimethoxybenzaldehyd liefert mit  $HNO_3$  bei Zimmertemp. nitriert als Hauptprod. 6-Nitro-2,5-dimethoxybenzaldehyd,  $C_9H_7O_3N$ , aus A., F. 159°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 245—250° (Zers.) — als Nebenprod. entstehen geringe Mengen des 3-Nitroderiv. — 2,5-Dimethoxybenzaldehyd gibt in Eg. bromiert 6-Brom-2,5-dimethoxybenzaldehyd,  $C_9H_7O_3Br$ , aus A., F. 125—126°, p-Nitrophenylhydrazon, F. 204—205°. — 3-Nitro-2,5-dimethoxybenzaldehyd liefert bei der alkal. Oxydation mit  $KMnO_4$  3-Nitro-2,5-dimethoxybenzoesäure, aus W., F. 182 bis 183°, desgleichen 6-Nitro-2,5-dimethoxybenzoesäure, aus W., F. 192°. — Durch Red. mit Sn in HCl entsteht aus 3-Nitro-2,5-dimethoxybenzoesäure 3-Amino-2,5-dimethoxybenzoesäure,  $C_9H_{12}O_3N$ , weiße Nadeln, welche sich bei 170° schwarz färben, bei 210—215° zers. Hydrochlorid zers. sich bei 215°. — 3-Brom-2,5-dimethoxybenzaldehyd liefert bei der alkal. Oxydation mit  $KMnO_4$  3-Brom-2,5-dimethoxybenzoesäure, F. 132°, analog auch 6-Brom-2,5-dimethoxybenzoesäure, F. 164—165°. — 6-Nitro-2,5-dimethoxybenzaldehyd liefert mit wss. KOH 4,4',7,7'-Tetramethoxyindigotin, aus Nitroblz. blaurote Krystalle, Sublimationspunkt 350°. — 2,5-Dimethoxyacetanilid

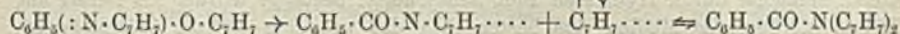
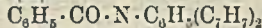
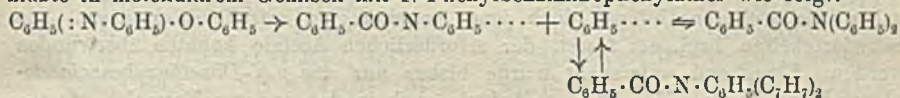
gibt in Eg. bromiert 4-Brom-2,5-dimethoxyacetanilid,  $C_{10}H_{12}O_4NBr$ , aus verd. A., F. 122°, u. daraus durch Kochen mit HCl 4-Brom-2,5-dimethoxyanilin, F. 106°, Hydrochlorid, Zers. über 300°, bei 160° Blaufärbung, Hydrobromid, Blaufärbung bei 160°, darüber Zers. Die Diazotierung des 4-Brom-2,5-dimethoxyanilinhydrobromids u. nachfolgende Eliminierung des  $N_2$  führt zu 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther, aus A., F. 143°. — 2,5-Dimethoxyacetanilid liefert bei der Nitrierung in Eg. bei 5° 4-Nitro-2,5-dimethoxyacetanilid,  $C_{10}H_{12}O_6N_2$ , aus A., F. 165°. Daraus mit HCl 4-Nitro-2,5-dimethoxyanilin,  $C_9H_{10}O_4N_2$ , F. 153°, Hydrochlorid, F. 160° (Zers.). Die Diazotierung des Hydrobromids u.  $N_2$ -Eliminierung führt zu 2-Brom-5-nitrohydrochinondimethyläther vom F. 154°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1998—2004. 1925. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

TAUBE.

Arthur William Chapman, Iminoaryläther. III. Molekulare Umlagerung der *N*-Phenylbenziminophenyläther. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1150; C. 1924. I. 170.) *N*-Phenylbenziminophenyläther lagert sich beim Erhitzen in Benzoyldiphenylamin um u. es ist für diese Rk. die Annahme von Ionenbildung nach folgendem Schema vorgeschlagen worden:



Zum Beweise dieser Annahme wird die elektr. Leitfähigkeit von geschmolzenem Iminoäther bei 250—280° gemessen, sie liegt bei  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$ . Die geringe Leitfähigkeit bleibt so lange konstant, als die Substanz auf 200° gehalten wird, beim Steigen der Temp. schlägt der Leitfähigkeitswert jedoch stark aus, um dann wieder auf Werte von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  bei 250—280° zu fallen. Da diese Werte jedoch durch Verunreinigungen des Materials u. Feuchtigkeit entstehen können, prüft Vf. die Möglichkeit einer Ionenrk. auf anderem Wege. *N*-*p*-Tolylbenzimino-*p*-tolyläther müßte in molekularem Gemisch mit *N*-Phenylbenziminophenyläther wie folgt:

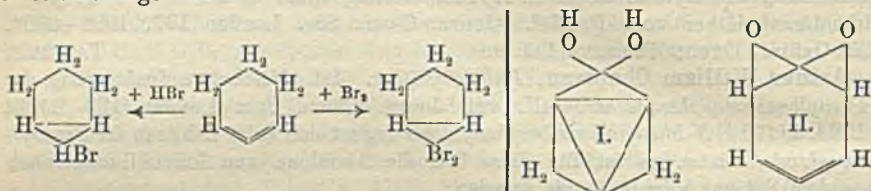


Benzoylphenyl-*p*-tolylamin neben dem symm. Reaktionsprod. geben. Dieses ist aber nicht der Fall, u. somit ist es unwahrscheinlich, daß die Umlagerung der Iminoäther in substituierte Amine eine Ionenrk. ist. *N*-Phenylbenzimino-*o*-chlorphenyläther,  $C_{10}H_9ONCl$ , aus A., F. 88°, ll. in h., wl. in k. A. — *N*-Phenylbenzimino-*p*-chlorphenyläther,  $C_{10}H_9ONCl$ , aus A., F. 92—93°. — *o*-Chlordiphenylamin, Kp.<sub>763</sub> 300 bis 303°. — Benzoyl-*o*-chlordiphenylamin, F. 95°. — Benzoyl-*m*-chlordiphenylamin, F. 101 bis 102°. — Benzoyl-*p*-chlordiphenylamin, F. 109—109,5°. — *N*,*p*-Tolylbenzimino-*p*-tolyläther,  $C_{11}H_{10}ON$ , F. 65—66°, daraus bei 270—300° Benzoyldi-*p*-tolylamin,  $C_{11}H_{10}ON$ , F. 124—125°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1992—98. 1925. Sheffield, Univ.)

TAUBE.

C. W. A. Lely, Die Struktur der Dihydrobenzole und einzelner verwandter Verbindungen. (Vgl. Chem. Weekblad 22. 371; C. 1925. II. 2259.) Durch krit. Behandlung der Literatur gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß Dihydrobenzol nicht nur, wie bisher angenommen, in den beiden strukturisomeren Formen des Cyclohexa-

diens-1,3 u. -1,4 bestehen kann, sondern noch in der dritten, den Allenen entsprechenden Form des *Cyclohexadiens-1,2*, die nach der Theorie der synchronen Rotation (vgl. Chem. Weekblad 19. 593; C. 1923. I. 906) entstehen würde, wenn HBr aus reinem *cis-1,2-Dibromcyclohexan* oder aus einem Gemenge von *trans-1,3-Dibromcyclohexan* mit der 1,4-Verb. abgespalten wird. Die Anlagerung von nur 1 Mol. Br<sub>2</sub> oder HBr usw. an Cyclohexadien könnte gerade bei der 1,2-Verb. erklärt werden, da der Koppelungspunkt der gekoppelten Doppelbindungen der Addition besonders zugänglich sein dürfte. Bei diesen Additionen nimmt Vf. B. eines Dreiringes an:



Allenbindung hat Vf. auch für die *Dihydrophthalsäure* aus theoret. Gründen angenommen (vgl. Chem. Weekblad 21. 122; C. 1924. I. 2108), u. es findet sich, daß auch diese Verb. 2 Atome Br addiert. Auf weitere Folgerungen aus seiner Dreieckstheorie weist Vf. hin. Sie scheint ihm schon genügend entwickelt, um dem aus Hydrochinon (I.) entstehenden *Benzo-p-quinon* die ebenfalls mit gekoppelten Doppelbindungen versehene Struktur II. zuzuweisen. (Chem. Weekblad 22. 501—7. 1925. s'Gravenhage.) SPIEGEL.

Fritz Straus und Walther Heyn, *Über das Dimethylacetal und das Chlormethylat des p,p'-Dimethoxybenzalacetophenons*. 12. Mitt. über *Dibenzalacetone und Triphenylmethan*. (11. vgl. STRAUS u. EHRENSTEIN, LIEBIGS Ann. 442. 93; C. 1925. I. 1717.) Die von STRAUS u. BLANKENHORN (9. Mitt.) aus aromat. Ketonacetalen u. PCl<sub>5</sub> dargestellten *Ketonchlormethylate* waren nicht selbst, sondern hauptsächlich als HgCl<sub>2</sub>-Komplexe isoliert worden, doch war bereits angedeutet worden, daß im Kern methoxylierte Ketonacetale wahrscheinlich auch beständige HCl-Komplexe liefern würden, aus denen sich möglicherweise die Chlormethylate selbst würden isolieren lassen. Wenn auch letzteres in reiner Form noch nicht gelungen ist, so haben die weiteren Unterss. doch jene Annahme als zutreffend erwiesen. Die Schwierigkeiten bzgl. der Darst. der erforderlichen Acetale konnten überwunden werden. Eingehend untersucht wurde bisher nur das *p,p'-Dimethoxybenzalacetophenondimethylacetal* (III., R = p-Anisyl, auch in den anderen Formeln), dessen Konst. zunächst durch Hydrieren zum Benzylderiv. bestätigt wurde. Es liefert mit HCl in indifferenten Medien (am besten CS<sub>2</sub>) das gesuchte tiefrote *Chlormethylat-hydrochlorid* V., das gegen Feuchtigkeit so empfindlich ist, daß es nicht unverändert zur Wägung gebracht werden kann. Seine Zus. wurde aber einwandfrei auf zwei Wegen ermittelt: 1. Einw. von 5%ig. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. auf die Pac.-feuchte Substanz, quantitative B. von III. u. 2 Moll. NaCl. 2. Erhitzen im H-Strom, quantitativer Zerfall in Keton, CH<sub>3</sub>Cl u. HCl. Dieser Zerfall tritt auch in wenigen Tagen ein, wenn man V. unter den Medien, in denen es dargestellt wurde, stehen läßt. [Dabei bleibt stets in geringer Menge ein wl. orangefarbiges Nebenprod. zurück, das sich durch intensiv grüne Fluorescenz seiner alkoh. Lsg. auszeichnet u. die Eigenschaften eines Oxoniumsalzes besitzt.] In fl. CH<sub>2</sub>Cl zerfällt V. nicht. Aus der Lsg. in fl. SO<sub>2</sub> wird das *Ketonhydrochlorid* VII. zurückerhalten. — Über den Zusammenhang zwischen den Halogenalkylaten u. den farbigen Säureadditionsprod. der ungesätt. Ketone vgl. 9. Mitt. Derselbe tritt auch im vorliegenden Fall am deutlichsten bei den HgCl<sub>2</sub>-Komplexen VI. u. VIII. in Erscheinung. Beide sind zinnoberrot, jedoch tritt VI. noch in einer zweiten braunen Form auf (Dimorphie).

Weniger gut vergleichbar sind die *Hydrochloride*, da VII. nur 1 Mol. HCl enthält u. ein zweites Mol. nicht aufnimmt, andererseits aus V. HCl für sich nicht eliminiert werden kann. — Die demnach noch unentschiedene, aber wichtige Frage, ob die Chlormethylate ohne Bindung in einem Komplex farblos oder schon gefärbt sind, konnte auf einem anderen Wege gel. werden. Schon STRAUS u. KRIER (LIEBIGS Ann. 374. 137 [1910]) hatten beobachtet, daß das 1,3-Di-*p*-anisyl-1-methoxy-3-chlorpropen-(2) (II.) (Zwischenprod. von I. zu III.) sich schnell orangerot färbt u. in *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon übergeht. Die nähere Unters. hat ergeben, daß ein durch eine Spur HCl-Gas katalysierbarer, unter Wärmeerw. vor sich gehender glatter Zerfall in Keton u. CH<sub>3</sub>Cl vorliegt, dem eine Umlagerung von II. in das freie Ketonchlormethylat IV. vorangeht. Das schneeweiße II. ist nach kurzer Zeit zu einem dunkelorange-roten Öl zerflossen. Nimmt man dieses, sowie die Drucksteigerung (B. von CH<sub>3</sub>Cl) einsetzt, in CS<sub>2</sub> oder Ä. auf, so kann man aus den Lsgg. V. u. VI. abscheiden; behandelt man es mit 2,5%ig. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg., so erhält man momentan III., während II. erst bei längerem Kochen mit konz. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. in III. übergeht. Beim Erhitzen zerfällt das rote Öl unter Entfärbung in Keton u. CH<sub>3</sub>Cl. Der exotherme Verlauf der Umlagerung von II. in IV. entspricht dem Übergang eines Mol. mit nur homöopolaren Bindungen in ein Oniumsalz. An der Eigenfarbe von IV. ist somit nicht zu zweifeln. — Von II. zu III. führen also zwei völlig verschiedene Wege: 1. Anormale Substitution nach Wanderung einer Lückenbindung (Darst. aus I. über II.); 2. Umlagerung von II. in IV. usw. Diese vollzieht sich nach der Meinung der Vff. unter OCH<sub>3</sub>-Wanderung u. nicht unter Cl-Wanderung, die formal, solange die beiden Aryle gleich sind, ebenfalls denkbar erscheint. Gegen letztere spricht u. a., daß zahlreiche Methyläther vom Typus II. u. X. mit ungleichen Arylen bei saurer Verseifung ungesätt. Ketone liefern, deren Carbonyl-O an die Stelle des Cl u. nicht des OCH<sub>3</sub> getreten ist. Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Acetale muß verschwinden, sowie die beiden Aryle verschieden sind. Methyläther vom Typus X. müssen übrigens den Verlauf der Umlagerung schon bei gleichen Arylen erkennen lassen u. bei OCH<sub>3</sub>-Wanderung zu den Derivv. des Dibenzalacetons führen.

I. R·CHCl·CH:CCl·R II. R·CH(OCH<sub>3</sub>)·CH:CCl·R III. R·C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH:CH·R

IV. [R·C(OCH<sub>3</sub>)·CH:CH·R]Cl

V. [R·C(OCH<sub>3</sub>)·CH:CH·R]Cl, HCl

VI. [R·C(OCH<sub>3</sub>)·CH:CH·R]Cl, HgCl<sub>2</sub>

VII. [R·C(OH)·CH:CH·R]Cl

VIII. [R·C(OH)·CH:CH·R]Cl, HgCl<sub>2</sub>

IX. R·CHCl·CH:CCl·CH:CH·R

X. R·CH(OCH<sub>3</sub>)·CH:CCl·CH:CH·R

XI. R·C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH:CH:CH·R

Versuche. 1,3-Di-*p*-anisyl-1,3-dichlorpropen (I.). Besser als nach STRAUS u. KRIER (l. c.) aus *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenon u. 1 Mol. Oxalylchlorid in Bzl. (Wasserbad, 1 Stde.), Rückstand der Lsg. aus CS<sub>2</sub> + PAe. umfällen. F. 73–77°, genügend rein. — *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenondimethylacetal, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (III.). I. wird mit wenig Bzl. verflüssigt, in w. 2%ig. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. gegossen, 6%ig. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. zugesetzt u. im Autoklaven im Wasserbad 12 Stdn. erhitzt. Einengen, mit W. fällen, in Ä. aufnehmen, im Hochvakuum dest. Dickes, gelbliches Öl, Kp.<sub>0.0</sub> 228–230°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,130, n<sub>D</sub><sup>21.2</sup> = 1,57572, sll. in CS<sub>2</sub>, Bzl., zl. in Ä., wl. in CH<sub>3</sub>OH. Gesätt. gegen KMnO<sub>4</sub>. Höchst säureempfindlich, wird von einem Tropfen HCl in CH<sub>3</sub>OH sofort zum Keton verseift, ist daher nur in mit NH<sub>4</sub>OH ausgespülten Gefäßen haltbar. — *p,p'*-Dimethoxybenzylacetophenondimethylacetal, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>. Durch Hydrieren des vorigen (vgl. 11. Mitt.). Dünnes Öl, Kp.<sub>0.7</sub> 217–218°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,098, n<sub>D</sub><sup>21.2</sup> = 1,54439. Das freie Keton wurde mit dem von STRAUS u. GRINDEL (LIEBIGS Ann. 439. 297; C. 1924. II. 2249) beschriebenen identifiziert. — *p,p'*-Dimethoxybenzalacetophenonchlormethylhydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl, HCl (V.). Man versetzt in einem Zentrifugeneinsatz eine Lsg. von III. in CS<sub>2</sub> mit gesätt. CS<sub>2</sub>-HCl, zentrifugiert nach Abscheidung der carminroten, stahlblau glänzenden Nadelchen

u. wäscht in gleicher Weise mit PAe. — *HgCl<sub>2</sub>-Komplexsalz*,  $C_{18}H_{16}O_4Cl, HgCl_2$  (VI). Zur äth. Lsg. von III. gibt man HCl-haltigen Ä., dann  $\frac{1}{2}$  Mol.  $HgCl_2$  in Ä. Zinnoberrote Krystalle, trocken haltbar. Bei Verwendung von 1 Mol.  $HgCl_2$  verwandeln sich diese Krystalle in ein schokoladenbraunes Krystallpulver von gleicher Zus. — *p,p'-Dimethoxybenzalacetphenonhydrochlorid*,  $C_{17}H_{17}O_3Cl$  (VII). Aus dem festen Keton mit HCl-Gas als phosphorrot Pulver. Lsgg. des Ketons werden von HCl-Gas bei Zimmertemp. orangerot gefärbt, erst beim Abkühlen in Eis fallen zinnoberrote Nadelchen aus. Große, dunkelrote Krystalle erhält man durch Einleiten von HCl in die Lsg. in fl.  $SO_2$ . — *Hydrobromid*,  $C_{17}H_{17}O_3Br$ , rote Krystalle aus der  $CS_2$ -Lsg. des Ketons mit  $CS_2 \cdot HBr$ , ziemlich beständig. — *HgCl<sub>2</sub>-Komplexsalz*,  $C_{17}H_{17}O_3Cl, HgCl_2$  (VIII). Darst. analog VI. Zinnoberrot, feinkrystallin. — *p,p'-Dimethoxycinnamylidenacetphenondimethylacetal*,  $C_{21}H_{24}O_4$  (XI). Aus IX. (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3974 [1909] analog III. Gelbbraunliches, viscoses Öl,  $Kp_{0,2-0,6}$  241—243°. Gibt mit  $CS_2$ -HCl blauschwarze Kryställchen, offenbar die V. analoge Verb. — *p,p'-Dimethoxycinnamylidenacetphenon*,  $C_{19}H_{18}O_3$ . Aus XI. in h.  $CH_3OH$  mit einem Tropfen konz. HCl nach vorübergehender Blutrotfärbung. Gelbe Nadelchen aus  $CH_3OH$ , F. 112,5—113°.  $H_2SO_4$ -Lsg. orangerot. (LIEBIGS Ann. 445. 92—110. 1925. Breslau, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

**Ralph E. Oesper und Mary Peyton Ballard, Hydroxylaminsalze organischer Säuren.** Die Hydroxylaminsalze wurden durch Neutralisation der Säuren mit  $NH_2OH$  in alkoh. Lsg. dargestellt. Die 3 Nitrobenzoate konnten nach diesem Verf. nicht rein erhalten werden; erst die doppelte Umsetzung von  $NH_2OH$ -Sulfat mit den Ba-Salzen dieser Säuren führte zu den gewünschten Salzen. Die Dehydratation der Hydroxylaminsalze der Fettsäuren zu Hydroxamsäuren erfolgt zum Teil schon bei Zimmertemp. Die Salze der n-Butter-, Milch-, Thioessig- u.  $\beta$ -Oxybuttersäure wurden nur als Öle erhalten; mit  $FeCl_3$  geben sie Rotfärbung (Hydroxamsäure). Die Salze der Propion- u. Valeriansäure verwandeln sich bei Zimmertemp. langsam, die anderen Salze sind monatelang beständig. Von folgenden Säuren wurden die *Hydroxylaminsalze* dargestellt: *Propionsäure*, F. 56—57°, *i-Buttersäure*, F. 98—99°, *Valeriansäure*, F. 67°, *Glykolsäure*, F. 77—78°, *Myristinsäure*, F. 69—70°, *Benzoessäure*, F. 113°, *o-Chlorbenzoessäure*, F. 104,5°, *m-Chlorbenzoessäure*, F. 144°, *p-Chlorbenzoessäure*, F. 130°, *o-Brombenzoessäure*, F. 99°, *m-Brombenzoessäure*, F. 139°, *p-Brombenzoessäure*, —, *o-Aminobenzoessäure*, F. 95—96°, *o-Toluylsäure*, F. 105°, *p-Aminobenzoessäure*, F. 103°, *m-Toluylsäure*, F. 83°, *p-Toluylsäure*, F. 123°, *o-Nitrobenzoessäure*, F. 133°, *m-Nitrobenzoessäure*, F. 137°, *p-Nitrobenzoessäure*, F. 146° (Monohydrat, F. 143°), *Zimtsäure*, F. 119°, *Hydrozimtsäure*, F. 84—85°, *Salicylsäure*, F. 141°, *Phenyllessigsäure*, F. 83°, *Mandelsäure*, F. 125°, *Hippersäure*, F. 68°, *o-Phthalsäure*, F. 134,5°, *Benzolsulfonsäure*, F. 98—107°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2424—27. 1925. Cincinnati [Ohio], Univ.) ZANDER.

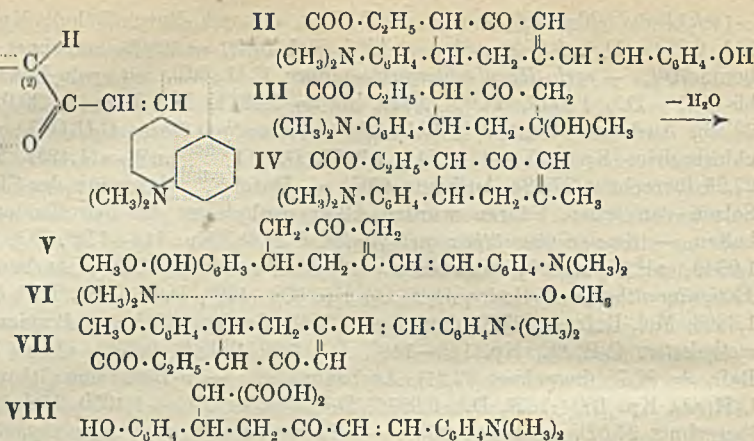
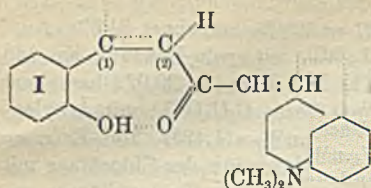
**J. W. Farren, H. R. Fife, F. E. Clark und C. E. Garland, Chloräther. II. Darstellung einiger neuer Chloräther und Alkoxy-methylester.** (I. vgl. CLARK, COX u. MACK, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 712; C. 1921. I. 9.) Zur Darst. der Chloräther wurde eine Modifikation der Methode von WEDEKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1383; C. 1903. I. 1295) angewandt: Äquivalente Mengen Alkohol u. *Trioxymethylen* wurden unter Eiskühlung mit trockenem HCl behandelt; nach Sättigung mit HCl wurde das Prod. von der wss. HCl-Schicht abgetrennt u. nach dem Trocknen durch Einleiten von trockenem H von Resten HCl (sowie von etwa entstandenen Oxoniumverb.) befreit. Dest. erfolgte ebenfalls im H-Strom, da sonst starke Zers. eintrat. — *Äthyl-(chlor-methyl)-äther*,  $C_4H_9OCl$ ,  $Kp_{-3}$  81—82°,  $D_4$  1,0463,  $D_{20}$  1,0263,  $n_D^{20} = 1,0282$ , Mol.-Refr. = 22,55 (berechnet 22,49), Ausbeute 85%. — *i-Propyl-(chlor-methyl)-äther*,  $C_5H_9OCl$ , mit i-Propylalkohol,  $Kp.$  97—98°,  $D_4$  1,0000,  $D_{20}$  0,9790,  $n_D^{20} = 1,4512$ , Mol.-Refr. = 26,85 (berechnet 27,05), Ausbeute 85%.

— *sek.-Butyl-(chlormethyl)-äther*,  $C_6H_{11}OCl$ , mit *sek.-Butylalkohol*, Kp. 121—123°,  $D_4^0$  0,9947,  $D_4^{20}$  0,9751,  $n^{16} = 1,4205$ , Mol.-Refr. = 32,08 (berechnet 31,62), Ausbeute 70%. — *cyclo-Hexyl-(chlormethyl)-äther*,  $C_7H_{13}OCl$ , mit *cyclo-Hexanol*, Kp. 183 bis 185°,  $D_4^0$  1,0712,  $D_4^{20}$  1,0432,  $n^0 = 1,4713$ , Mol.-Refr. = 39,02 (berechnet 33,56), Ausbeute 50%. — ( $\beta$ -*Chloräthyl-(chlormethyl)-äther*,  $C_6H_5OCl_2$ , mit *Äthylenchlorhydrin*, Kp. 145—147°,  $D_4^0$  1,3157,  $D_4^{20}$  1,2817,  $n^{11} = 1,4952$ , Mol.-Refr. = 27,23 (berechnet 27,39), Ausbeute 65%. — Durch Kondensation der Chloräther mit Salzen von organ. Säuren wurden Alkoxy-methylester der betreffenden Säuren erhalten. — *Ameisensäureäthoxymethylester*,  $C_2H_5O_3$ , Kp. 114—116°,  $D_4^0$  1,0537,  $D_4^{20}$  1,0343,  $n^{12} = 1,3900$ , Mol.-Refr. = 23,55 (berechnet 23,77), Ausbeute 70%. — *Essigsäureäthoxymethylester*,  $C_6H_{10}O_3$ , Kp. 128—129°,  $D_4^0$  1,0081,  $D_4^{20}$  0,9932,  $n^{12} = 1,3903$ , Mol.-Refr. = 27,87 (berechnet 28,30), Ausbeute 85%. — *Propionsäureäthoxymethylester*,  $C_6H_{12}O_3$ , Kp. 145—146°,  $D_4^0$  0,9931,  $D_4^{20}$  0,9711,  $n^{12} = 1,4000$ , Mol.-Refr. = 32,75 (berechnet 32,91), Ausbeute 85%. — *n-Buttersäureäthoxymethylester*,  $C_7H_{11}O_3$ , Kp. 160—162°,  $D_4^0$  0,9816,  $D_4^{20}$  0,9656,  $n^{16} = 1,4050$ , Mol.-Refr. = 38,33 (berechnet 37,52), Ausbeute 90%. — *Ameisensäure-i-propyloxymethylester*,  $C_3H_7O_3$ , Kp. 124—126°,  $D_4^0$  1,0270,  $D_4^{20}$  1,0000,  $n^{25} = 1,3910$ , Mol.-Refr. = 27,70 (berechnet 28,30), Ausbeute 60%. — *Essigsäure-i-propyloxymethylester*,  $C_6H_{12}O_3$ , Kp. 133—135°,  $D_4^0$  0,9761,  $D_4^{20}$  0,9502,  $n^{16} = 1,3890$ , Mol.-Refr. = 32,50 (berechnet 32,91), Ausbeute 66%. — *Propionsäure-i-propyloxymethylester*,  $C_7H_{11}O_3$ , Kp. 147—149°,  $D_4^0$  0,9626,  $D_4^{20}$  0,9444,  $n^{16} = 1,3980$ , Mol.-Refr. = 37,30 (berechnet 37,52), Ausbeute 75%. — *n-Buttersäure-i-propyloxymethylester*,  $C_8H_{16}O_3$ , Kp. 164—166°,  $D_4^0$  0,9617,  $D_4^{20}$  0,9432,  $n^{16} = 1,4001$ , Mol.-Refr. = 41,92 (berechnet 42,05), Ausbeute 85%. — *Ameisensäure-*sek.*-butyloxymethylester*,  $C_6H_{12}O_3$ , Kp. 147—148°,  $D_4^0$  0,9683,  $D_4^{20}$  0,9477,  $n^{17} = 1,4020$ , Mol.-Refr. = 33,51 (berechnet 32,91), Ausbeute 65%. — *Essigsäure-*sek.*-butyloxymethylester*,  $C_7H_{11}O_3$ , Kp. 156—158°,  $D_4^0$  0,9574,  $D_4^{20}$  0,9319,  $n^{19} = 1,4035$ , Mol.-Refr. = 37,38 (berechnet 37,52), Ausbeute 75%. — *Propionsäure-*sek.*-butyloxymethylester*,  $C_8H_{16}O_3$ , Kp. 164—166°,  $D_4^0$  0,9519,  $D_4^{20}$  0,9291,  $n^{18} = 1,4075$ , Mol.-Refr. = 42,38 (berechnet 42,05), Ausbeute 80%. — *n-Buttersäure-*sek.*-butyloxymethylester*,  $C_9H_{18}O_3$ , Kp. 177—178°,  $D_4^0$  0,9492,  $D_4^{20}$  0,9283,  $n^{20} = 1,4085$ , Mol.-Refr. = 46,00 (berechnet 46,62), Ausbeute 65%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2419—23. 1925. Morgantown, Univ. of West Virginia.)

ZANDER.

Isidor Morris Heilbron, Thomas Alfred Forster und Abraham Bruce Whitworth, *Die Einwirkung von Acetessigester auf o-Oxydistyrylketone*. II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2064; C. 1925. I. 55.) Die Kondensation von *Acetessigester* mit *as. 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon* (I) durch konz. wss. KOH verläuft anormal, indem zwar ein *cyclo-Hexen* gebildet wird, dieses aber die ursprüngliche Carboäthoxygruppe trägt, somit der Formel II entspricht. *4-Dimethylaminostyrylmethylketon* reagiert mit *Acetessigester* unter B. des gesätt. *cyclo-Hexan-deriv.* III u. daraus durch W.-Abspaltung IV. Mit *4'-Dimethylamino-4-methoxy-2-oxydistyrylketon* entsteht V, analog reagieren auch *4'-Dimethylamino-3-* u. *-5-methoxy-2-oxydistyrylketon*. Mit *4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon* entstehen zwei isomere Verbb. VI u. VII. Die Kondensation mit *Cyanessigester* liefert eine Verb.  $C_{22}H_{23}O_8N$ , welcher Formel VIII zukommt.

*4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon* kondensiert sich mit *Acetessigester* unter B. von *3-p-Dimethylaminophenyl-5-o-oxystryryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester*,  $C_{23}H_{27}O_4N$  (II), aus Bzl. oder A., F. 196°. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert Salicylsäure. Durch Versetzen mit NaOH aus II *3-p-Dimethylaminophenyl-5-o-oxystryryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäure*,  $C_{23}H_{25}O_4N$ , aus A., F. 225°. Die freie Säure liefert mit 20%  $H_2SO_4$  in Eg. gekocht *3-p-Dimethylamino-5-o-oxystryryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on*,  $C_{23}H_{25}O_3N$ , aus Methylalkohol, F. 232°. Die Methoxylierung von II gibt *3-p-Dimethylamino-5-o-methoxystyryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthyl-*



ester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_1\text{N}$  (VI), aus Lg., F. 164°, l. mit roter Farbe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon kondensiert sich bei Zimmertemp. mit Acetessigester u. KOH zu 3-o-Methoxyphenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}$  (VII), aus Ä., F. 114°. Bei höheren Temp. entsteht Verb. VI. VII liefert mit Na-Äthylat u. Jodmethyl erhitzt 1-Methoxy-3-o-methoxyphenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^{1,5}$ -cyclo-hexadien-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}$ , aus Ä., F. 148°. 4,4'-Tetramethyldiaminostyrylketon kondensiert sich mit Acetessigester zu 3-p-Dimethylaminophenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus A., F. 174—175°. Phenylhydrazon, F. 239°. 4-Dimethylaminostyrylmethylketon kondensiert sich mit Acetessigester zu 3-p-Dimethylaminophenyl-5-methyl-cyclo-hexan-5-ol-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$  (III), aus Lg., F. 149°. Phenylhydrazon, aus A., F. 179°. Durch Kochen von III mit 10% NaOH entsteht 3-p-Dimethylaminophenyl-5-methyl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$  (IV), aus Methylalkohol, F. 66°. 4'-Dimethylamino-3-methoxy-2-oxydistyrylketon kondensiert sich mit Acetessigester zu 3-p-Dimethylaminophenyl-5-(3'-methoxy-2-oxy)-styryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$ , aus A. u. Lg., F. 197—198°. 4'-Dimethylamino-4-methoxy-2-oxydistyrylketon kondensiert sich mit Acetessigester zu 3-(4'-Methoxy-2'-oxy)-phenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ , aus Bzl., F. 218°. 4'-Dimethylamino-5-methoxy-2-oxydistyrylketon kondensiert sich mit Acetessigester zu 3-p-Dimethylaminophenyl-5(5'-methoxy-2'-oxy)-styryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{N}$ , aus Bzl. + 1.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , F. 196—197°. Als Nebenprod. entsteht unter Abspaltung der Carboäthoxygruppe 3-(5'-Methoxy-2'-oxy)-phenyl-5-p-dimethylaminostyryl- $\Delta^5$ -cyclo-hexen-1-on,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ , aus wss. Pyridin, F. 250°. 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon kondensiert sich mit Cyanessigester zu  $\gamma$ -p-Dimethylaminocinnamoyl- $\beta$ -o-oxyphenylpropan- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$  (VIII), aus Nitroblz., F. 220°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2159—67. 1925. Liverpool, Univ.) TAUBE.

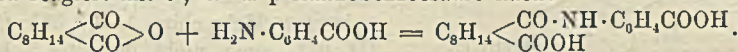
John Monteath Robertson, Carl Aloysius Kerr und George Gerald Henderson, *Einwirkung von Ameisensäure auf einige Sesquiterpene*. Wasserfreie Ameisensäure wirkt auf Sesquiterpene in der Weise ein, daß teils Ringschluß eintritt, teils isomere KW-stoffe entstehen.  $\beta$ -Caryophyllen mit Ameisensäure einige Tage rückfließend erhitzt liefert Caryophyllenalkoholameisensäureester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , Kp.<sub>10</sub> 141—145°, durch Verseifen daraus Caryophyllenalkohol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ , aus PAc., F. 96°. Ferner entstehen bei der Rk. nicht zu identifizierende KW-stoffe vom Kp.<sub>10</sub> 115—130°. Cadinen liefert mit 99% Ameisensäure 40 Stdn. erhitzt einen ungesättigten KW-stoff  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , Kp.<sub>9</sub> 118—124°,  $d_{17}^4 = 0,9086$ ,  $n_D^{14} = 1,5010$ . Cedren gibt mit Ameisensäure



analog behandelt einen ungesättigten KW-stoff  $C_{16}H_{21}$ ,  $Kp_0$  114—118°,  $d_{20}^4 = 0,9333$ ,  $n_D^{21} = 1,4988$ , dessen physikal. Konstanten tricycl. Struktur wahrscheinlich machen. Ferner entsteht bei der Rk. ein nicht zu trennendes Gemisch von Alkoholen u. KW-stoffen. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1944—46. 1925. Glasgow, Univ.)

TAUBE.

**Mahan Singh und Ram Singh**, *Carboxycampheramidstturen* (Vgl. SINGH u. BISWAS, Journ. Chem. Soc. London **125**. 1895; C. **1924**. II. 2466.) Camphersäureanhydrid reagiert mit o-, m- u. p-Aminobenzoesäure nach:



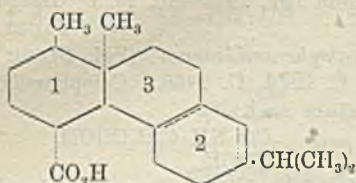
Die resultierenden Campheramidssäuren lassen sich nicht in die entsprechenden Imine überführen. Die o-Verb. gibt negative Werte für die optische Drehung, die molekulare Drehung fällt in der Reihenfolge  $p > m > o$ , für eine bestimmte Säure fällt die Drehung in der Reihenfolge der Lösungsm. Methylalkohol, A., Aceton u. Methyläthylketon. Die Dielektrizitätskonstanten der genannten Lösungsm. sind: 35,4, 20,8, 21,5 u. 17,8; somit besteht eine Beziehung zwischen derselben u. der opt. Drehung. Camphersäureanhydrid wird mit der entsprechenden Aminobenzoesäure u. geschmolzenem Na-Acetat 3—4 Stdn. bei 125—160° erhitzt u. das Reaktionsprod. aus A. mit W. gefällt. 2'-Carboxycampheramidssäure,  $C_{17}H_{21}O_5N$ , F. mit 3H<sub>2</sub>O 75—80°, F. wasserfrei 199—200°, ll. in A. u. Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf. 3'-Carboxycampheramidssäure,  $C_{17}H_{21}O_5N$ , F. 249°, l. in A. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Chlf. 4'-Carboxycampheramidssäure,  $C_{17}H_{21}O_5N$ , F. mit 1H<sub>2</sub>O 149—150°, F. wasserfrei 212°, wl. in W., ll. in A. u. Aceton, swl. in Bzl., Ä. u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 1966—68. 1925. Lahore, Indien, Gov. Coll.)

TAUBE.

**Russell M. Pickens**, *Wasserstoff-Magnesiumhaloide*. Die reduzierende Wrkg. des Grignardreagens wird auf die intermediäre B. von II-Mg-Halogeniden zurückgeführt. Verss. zur Darst. solcher Verb. wurden ausgeführt. Die katalyt. Red. von *Triphenylmagnesiumchlorid* deutet auf die B. von Wasserstoffmagnesiumchlorid hin. Die Rk. von RMgX-Verb. mit Azoverbb. u. die B. geführter Zwischenprod. bei der Rk. von Grignardschem Reagens mit Carbonylverb. läßt die intermediäre B. von Mg-Haloiden analog den Metallketylen vermuten. Das freie Radikal spaltet H ab, der sich mit dem 3-wertigen C verbindet. (Science **62**. 226. 1925.) JOSEPHY.

**L. Ruzicka und M. Pfeiffer**, *Höhere Terpenverbindungen*. XXV. *Zur Frage der Anhydridbildung und der Salpetersäureoxydation der Abietinsäure*. (XXIV. vgl. RUZICKA u. CAPATO, S. 173.) KNECHT (Journ. Soc. Dyers Colourists **39**. 338; C. **1924**. I. 2690) hält an der B. von Abietinsäureanhydrid fest mit der Begründung, daß von beiden Seiten verschiedene Harzsäuren angewandt worden seien. Er übersieht, daß die von KNECHT u. HIBBERT (Journ. Soc. Dyers Colourists **35**. 148; C. **1919**. III. 262) benutzte Bezeichnung „1-Pimarsäure“ für die aus französ. Kolophonium mit Eg. gewonnene Harzsäure irrig, daß diese Säure vielmehr mit der *Abietinsäure* ident. ist. Neuerdings hat KNECHT aus A. umkrystallisiert, ohne die Verschiedenheit der aus A. u. Eg. krystallisierten Harzsäuren zu berücksichtigen. — Vf. haben folgende Verss. ausgeführt: 1. Harzsäure aus hellem amerikan. Kolophonium, aus A., dann Aceton, F. ca. 160°,  $[\alpha]_D = +$  ca. 40°, wurde 8 Tage auf 180° unter 12 mm erhitzt, dann im Hochvakuum dest. 2. Lavopimarsäure, F. ca. 150°,  $[\alpha]_D = -282^\circ$  (vgl. RUZICKA, BALAS u. VILIM, Helv. chim. Acta **7**. 458; C. **1924**. II. 187), wurde 3 Tage im H-Strom auf 180° erhitzt. Abspaltung von  $\frac{1}{5}$  Mol. H<sub>2</sub>O u.  $\frac{1}{22}$  Mol. CO<sub>2</sub> (vielleicht nur Versuchsfehler). Nach weiterem 8-tägigen Erhitzen Hochvakuumdest. Bei beiden Verss. ging fast das ganze Endprod. um 210° über, u. eine Mittelfraktion gab auf C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> stimmende Zahlen. Es bildet sich also kein Anhydrid. Die Trugschlüsse KNECHTS rühren daher, daß er den Gewichtsverlust einfach als H<sub>2</sub>O in Rechnung gesetzt u. den Rückstand ohne weiteres der Analyse unterworfen

hat. Der unscharfe F. mancher Harzsäuren, der nach KNECHT ebenfalls auf Anhydridbildung beruhen soll, ist auf die sehr leicht beim Erhitzen erfolgende Isomerisierung zurückzuführen.

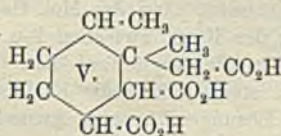
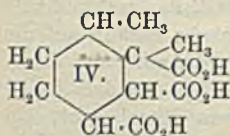
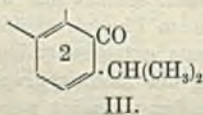
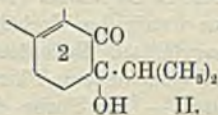
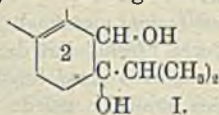


Die wiederholt beobachtete B. von *Trimellithsäure* beim oxydativen Abbau von *Abietinsäure* bzw. *Kolophonium* ist nur verständlich, wenn der Ring 2 kein  $\text{CO}_2\text{H}$  trägt. Da sich das  $\text{CO}_2\text{H}$  nach RUZICKA u. MEYER (Helv. chim. Acta 5. 581; C. 1922. III. 671) auch nicht im Ring 3 befinden kann, so bleibt für dasselbe nur Ring 1

übrig, etwa nach nebenst. Formel. Mit  $\text{MnO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben schon RUZICKA, SCHINZ u. MEYER (Helv. chim. Acta 6. 1077; C. 1924. I. 1776) aus der *Abietinsäure* reichlich *Trimellithsäure* erhalten. Zu dem gleichen Resultat, wenn auch nur mit 10% Ausbeute, gelangten Vff. durch energ. Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ . Damit ist der negative Befund von ASCHAN u. VIRTANEN (LIEBIGS Ann. 424. 200; C. 1921. III. 1419) restlos widerlegt. — LEVY will mit  $\text{HNO}_3$  ein Prod. der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (F. 218°) erhalten haben, in der er *Hexahydrophthalsäure* vermutet hat. Die B. letzterer ist jedoch kaum denkbar. (Helv. chim. Acta 8. 632—36. 1925.) LINDENB.

L. Ruzicka, Jules Meyer und M. Pfeiffer, *Höhere Terpenverbindungen*. XXVI. *Über den Abbau der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und Ozon*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die gelinde  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation der *Abietinsäure* (vgl. Ruzicka u. Meyer, Helv. chim. Acta 6. 1097; C. 1924. I. 1922) haben Vff. die energischere Einw. von  $\text{KMnO}_4$  untersucht. Zuerst kamen 10 Atome wirksamer O, von denen 8 sofort in der Kälte, die beiden letzten bei schwacher Erwärmung verbraucht werden, zur Einw. Beim Sättigen mit  $\text{CO}_2$  entsteht danach kein Nd. mehr. Mit  $\text{HCl}$  fällt ein Gemisch amorpher Prodd. aus, die eine ähnliche Zus. aufweisen wie die von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 867; C. 1921. III. 164) beschriebenen „*Kolophensäuren*“  $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_4$ , z. B.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  u.  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Auch Veresterung, Trennung der Ester durch Hochvakuumdest., Verseifung u. Überführung der Säuren in Semicarbazone ergab nur amorphe Prodd. Ein Semicarbazon stimmte annähernd auf ein solches der Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ . Vff. halten die Aschansche Aufstellung einer homologen Reihe von Säuren für äußerst gewagt. — Um die in den obigen Oxydationsprodd. zweifellos vorhandene, aber durch Dicarbonsäuren verschleierte Ketomonocarbonsäure zu fassen, wurde der *Abietinsäuremethylester* (vgl. Ruzicka u. Meyer, Helv. chim. Acta 5. 330; C. 1922. III. 363) in Aceton mit  $\text{KMnO}_4$  (= 6 Atomen O) oxydiert. Nach Beseitigung der sauren Prodd. ging das Öl unter 2 mm bei 225—235° über u. gab nach nochmaliger Dest. Zahlen, die ziemlich gut auf einen *Methylester*  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_4$  stimmten. Derselbe lieferte nach Verseifung das Semicarbazon  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_3$  der Säure  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , amorph, F. ca. 225° (Zers.). Die ebenfalls amorphe Säure spaltet mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat  $1\text{H}_2\text{O}$  ab, denn das aus dem Prod. dargestellte Semicarbazon, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , amorph, Zers. bei ca. 240°, entspricht der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$ . Die B. einer Ketoxyssäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (II.) aus einer hypothet. *Abietinsäureformel*, wie sie in vorst. Ref. aufgestellt ist, wäre über die Stufe I. leicht zu erklären. Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  würde zu der Ketosäure III. führen. — Bei obiger  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation der *Abietinsäure* bilden sich auch in W. I. Oxydationsprodd. Unter den flüchtigen Anteilen wurde *i-Buttersäure* als Anilid identifiziert, deren B. verständlich ist, wenn die *i*-Propylgruppe an einer Doppelbindung sitzt. Essigsäure ist nicht vorhanden. Aus den nicht flüchtigen Anteilen wurde die *Tricarbonsäure*  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$  isoliert, Krystalle aus Aceton, F. 224°, ll. in A., wl. in W., Ä., Chlf., Essigester. *Trimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , rhomb. Krystalle aus PAe., F. 75°, a : b : c = 0,8289 : 1 : 0,9620. Für diese Säure würde

sich die Formel IV ableiten. In etwas größerer Menge entsteht sie, wenn man die Oxydation der Abietinsäure mit 24 Atomen O bewirkt. In diesem Falle bildet sich auch *Bernsteinsäure*. Der Abbau der Säure IV. zu o- oder m-Xylol muß über die Stellung des zweiten  $\text{CH}_3$ , das beim Dehydrieren der Abietinsäure, mit S abgespalten wird, Aufschluß geben.



Die Ozonisation der Abietinsäure selbst in  $\text{CCl}_4$  lieferte nur amorphe, undefinierte Prodd., auch nach deren Veresterung, doch geht so viel aus den

Verss. hervor, daß die Prodd. um 1 O reicher sind als die der  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation, z. B.  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$  statt  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Außerdem entsteht wieder i-Buttersäure. — Aus Abietinsäuremethylester wurde in  $\text{CCl}_4$  ein Ozonid (amorph, Zers. von ca.  $82^\circ$  ab) erhalten, dessen Analysenzahlen zwischen denen eines Mono- u. Diozonids liegen. Sehr energ. Ozonisation in Eg., Methylierung der Prodd. u. Hochvakuumdest. ergab zwischen  $120$  u.  $235^\circ$  (1 mm) sd. Anteile, hauptsächlich die höher sd. Die durchschnittliche Zus. entspricht etwa der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6$ . Der höhere O- u.  $\text{OCH}_3$ -Gehalt deutet auf die B. von Tricarbonsäuren hin. Eine einheitliche Verb. dieser Art konnte tatsächlich aus den tiefsd. Esteranteilen durch Verseifen mit  $\text{HCl}$  erhalten werden. Sie entspricht der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , bildet Krystalle aus Aceton, F.  $215$ — $216^\circ$ , u. ist vielleicht ein Homologes der Säure IV. von der Formel V. Bei ihrer B. müßte auch eine gewöhnliche C-Bindung gesprengt worden sein, was bei energ. Ozonisation nichts Neues wäre. — Diese Abbauresultate der Abietinsäure bieten eine weitere Stütze für die prinzipielle Richtigkeit des obigen Formelschemas, besonders für die Lagerung der beiden Doppelbindungen im oder am Ring 2. Die reaktionsfähige Doppelbindung würde von demselben C ausgehen, der das i-Propyl trägt, die reaktionsträge wäre entweder die Kondensationsstelle zwischen Ring 2 u. 3 oder würde von einem der an der Kondensation beteiligten C-Atome ausgehen. (Helv. chim. Acta 8. 637—50. 1925. Zürich, Techn. Hochsch., u. Geuf, Lab. NAEF & Co.)

LINDENBAUM.

**M. Gomberg** und **G. C. Forrester**, *Triphenylmethyl*. 34. 2,5-, 2,4- und 3,4-Dimethoxytriphenylmethyl. (33. vgl. GOMBERG u. BLICKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1765; C. 1924. I. 1373.) Einige neue Triphenylmethyl mit zwei Methoxygruppen in einem Phenylkern wurden dargestellt: 2,5-Dimethoxytriphenylmethyl (I), 2,4-Dimethoxytriphenylmethyl (II) u. 3,4-Dimethoxytriphenylmethyl (III). Die Lsgg. der freien Radikale wurden leicht aus den entsprechenden Triphenylmethylhaloiden durch Behandlung mit metall. Ag erhalten. I u. II wurden kristallisiert erhalten; die freien Radikale sind weiß, nehmen aber mit der Zeit trotz Luft- u. Lichtabschlusses gelbe Farbe an. Die Farbe der Lsgg. in gewöhnlichen organ. Lösungsm. variiert von Rotorange bis Rot. Die Methoxygruppen wirken bathochrom. Die Lsgg. sind ziemlich beständig, auch gegen Hitze, diffuses Tageslicht u. das Licht einer starken Wolframlampe. Durch direkte Sonnenstrahlen erfolgt ziemlich schnell Zers. — In sorgfältig getrocknetem Zustande absorbieren die Radikale sehr langsam Sauerstoff; in Lsg. verläuft die Oxydation außerordentlich schnell: in ca. 5 Min. ist die zur B. der Ozonide  $(\text{R}_3\text{C})_2\text{O}_2$  notwendige Menge O aufgenommen. Die Ausbeuten an Ozonid betragen 80—87%. — Die Addition von J durch I, II u. III

ist eine Gleichgewichtsrk. — Der Dissoziationsgrad von I, II u. III wurde in Lsgg. verschiedener Konz. durch eine indirekte kryoskop. Methode bestimmt, da nur II in genügend reinem Zustande isoliert werden konnte. Mit Erhöhung der Temp. wird der Dissoziationsgrad größer; ferner ist er vom Lösungsm. abhängig; die Konz. scheint nur wenig Einfluß zu haben. Die Ggw. von 2 Methoxygruppen in einem Phenylrest ändert nur wenig das Verhältnis des freien monomol. Radikals zum entsprechenden Hexaaryläthau. Bedeutend größeren Einfluß hat die Verteilung der Methoxygruppen auf verschiedene Phenylreste, wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden wird. — Die Farbe der freien Radikale wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Aus den Mol.-Gew.-Bestst. der drei Radikale ergab sich, daß die Änderung der Konz. zwischen 1 u. 5% wenig Einfluß auf die Dissoziation der entsprechenden Hexaaryläthane hat. Bei Verdünnung der Lsgg. von 5%ig. bis zu 1%ig. Konz. steigt jedoch die Farbintensität bei den drei freien Radikalen in verschiedenen Lösungsm. (mit Ausnahme von Nitrobenzol, bei welchem die Farbintensität nur um ca. 50% steigt) annähernd auf den doppelten Betrag. Wäre die Farbe der freien Radikale hauptsächlich von der B. der monomol. Triarylmethylform abhängig, müßte mit der Farbänderung die Änderung des Dissoziationsgrades im selben Sinne erfolgen. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Die beobachteten Tatsachen stehen andererseits in keinem Widerspruch zu der Annahme, daß die Farbe durch ein chinoides Tautomeres des monomol. Triarylmethyls verursacht wird, da das Gleichgewicht zwischen Tautomeren durch die Konz. beeinflusst werden kann (vgl. WISLICENUS, LIEBIGS Ann. 291. 147 [1896]; MEYER u. KAPPELMEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2722; C. 1911. II. 1585 u. MILLER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1544; C. 1916. II. 227). Begünstigt wird diese Annahme durch das Verh. der Radikale in Nitrobenzol; diese bei 5%ig. Konz. schon stark gefärbten (d. h. tautomerisierten) Lsgg. können verhältnismäßig nicht mehr in dem Maße wie die anderen Radikale Chiuoidumlagerung erfahren, infolgedessen kann das Gleichgewicht mit steigender Verdünnung nicht so weit nach der gefärbten Form verschoben werden. — Einfluß der Temp. auf die Farbe der Radikale: Die Lsgg. in Brombenzol u. Toluol waren (mit Ausnahme von II) bei  $-30^{\circ}$  fast farblos; mit steigender Temp. erfolgt schnell Farbvertiefung. Die Änderung der Farbintensität steht auch hier wieder in keinem Verhältnis zur Änderung des Dissoziationsgrades der Hexaaryläthane. Während letzterer zwischen 5 u. 53% nur um 30–40% (im Maximum etwas über 100%) steigt, steigt die Farbintensität im Minimum um 400%, im Maximum um 600%. Für das anomale Verh. von II können vorläufig keine Erklärungen gegeben werden; die Farbintensität nimmt hier (in Brombenzol als Lösungsm.) von  $-25^{\circ}$  bis zu  $+5^{\circ}$  ab, danach erfolgt wieder mit steigender Temp. Farbvertiefung. — Zur Darst. von methoxysubstituierten *Tetraarylmethanen* wurden die Triarylmethylhaloide mit Phenyl-MgBr behandelt:  $R_3CCl + C_6H_5MgBr = R_3C \cdot C_6H_5 + MgBrCl$ . Während nach diesem Verf. die Tetraarylmethane bisher im allgemeinen in 5–10% Ausbeute erhalten wurden, ergab die Rk. zwischen Mono-*o*-methoxytriphenylcarbinolchlorid die entsprechende Tetraverb. in 38% Ausbeute, während Mono-*p*-methoxytriphenylcarbinolchlorid nur 4,3% Tetraverb. lieferte. 3,4-Dimethoxytriphenylcarbinolchlorid ergab 30% Tetraverb., das 2,5-Chlorid ergab die höchste Ausbeute, 58%. Die 2,4-Tetraverb. entstand in 25% Ausbeute; bei einzelnen Verss. wirkte die Grignardverb. reduzierend, so daß statt der Tetraarylverb. das Triarylmethan (bis zu 53%) entstand. Die in verschiedenen Füllen recht hohen Ausbeuten stehen in Widerspruch zu der Annahme der ster. Hinderung. — Verss., die Dimethoxytetraarylmethane aus den entsprechenden Phenoldimethyläthern u. Triphenylmethylchlorid nach dem Schema:  $(C_6H_5)_3CCl + (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot MgJ = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(OCH_3)_2 + MgJCl$  darzustellen, waren ohne Erfolg.

Versuchsteil. *2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol*, aus Benzophenondichlorid u. Hydrochinondimethyläther in  $\text{CS}_2$ -Lsg. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  (letzteres im Laufe einer Stde. bei Zimmertemp. unter Umrühren in die Lsg. der beiden Komponenten eintragen, danach langsam bis zum Sieden erhitzen), weißes, krystallin. Prod. aus Bzl. oder A., F.  $141^\circ$ , Ausbeute  $92\%$ . — Das von KAUFFMANN u. GROMBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 800. 2703; C. 1905. I. 866. II. 1093) aus dem Carbinol durch Einw. von  $\text{HCl}$  erhaltene Chlorid konnte nicht rein erhalten werden. — *2,5-Dimethoxytriphenylbromid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}$ , aus dem Carbinol u. Acetylbromid in benzol. Lsg. (1 Stde. Wasserbad erhitzen), F.  $113^\circ$ , aus Bzl. u. PAe. — *2,5-Dimethoxytriphenylmethylanilid*, F.  $169,5^\circ$ , aus Essigester oder A. — *2,5-Dimethoxytriphenylmethyl-p-toluid*, F.  $151^\circ$ . — *2,5-Dimethoxytriphenylmethyl (I)*, aus dem Bromid durch Einw. von Ag in Brombenzol (3 Stdn. schütteln), Einengen der Lsg. u. Versetzen mit PAe., weißes krystallin. Pulver, in gut getrocknetem Zustande an der Luft beständig (zuweilen Gelbfärbung), nach einigen Tagen erfolgt Zers.; es gelang nicht, die Krystalle vollständig vom anhaftenden Lösungsm. zu befreien, ohne Zers. zu verursachen. Die Stabilität unter Einw. von Licht, Luftsauerstoff u. Wärme wurde durch das O-Absorptionsvermögen bestimmt. — *2,5-Dimethoxytriphenylmethylperoxyd*,  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_6$ , aus der Lsg. von I durch Einw. von Luftsauerstoff, F.  $149^\circ$ , aus Bzl. — Die Lsg. von I liefert mit trockenem  $\text{HCl}$  in Ä. das Carbinolchlorid, mit J das Carbinoljodid. — *2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol*, aus Benzophenondichlorid u. Resorcindimethyläther. — *2,4-Dimethoxytriphenylchlorid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$ , aus vorigem u. Acetylchlorid ( $\text{HCl}$  ist nicht geeignet, da dieses mit dem Reaktionsprod. eine Additionsverb. liefert), F.  $97^\circ$ , Ausbeute  $95\%$ ; addiert mehr als 2 Mol.-Äquivalente  $\text{HCl}$  zu einem roten Additionsprod. — *2,4-Dimethoxytriphenylmethylanilid*, weiße Krystalle aus Essigester, F.  $143^\circ$ . — *2,4-Dimethoxytriphenylmethyl (II)*, die Isolierung erfolgte wie bei I, wegen der geringeren Löslichkeit scheidet es sich leicht als Öl ab; das feste Prod. ist gegen das Trocknen verhältnismäßig beständig. — *2,4-Dimethoxytriphenylmethylperoxyd*,  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_6$ , Darst. wie das 2,5-Isomere, F.  $146^\circ$ , aus Bzl. — *3,4-Dimethoxytriphenylcarbinol*, aus Benzophenondichlorid u. Brenzcatechindimethyläther. — *3,4-Dimethoxytriphenyl (III)* wurde nicht in krystallisierter Form isoliert. — *3,4-Dimethoxytriphenylmethylperoxyd*,  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_6$ , F.  $162,5^\circ$ , aus Bzl. oder  $\text{CCl}_4$ . — Die Einw. von  $\text{HCl}$  auf III ergab 3,4-Dimethoxytriphenylcarbinolchlorid u. 3,4-Dimethoxytriphenylmethan. — Dissoziation der *Tetramethoxyhexaphenyläthane*: Da die freien Radikale nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten, wurden die Mol.-Geww. nach einer indirekten kryoskop. Methode bestimmt (vgl. GOMBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 415; C. 1923. III. 895). Beeinflusst wird der Dissoziationsgrad durch die Temp. u. die Natur des Lösungsm., dagegen nur wenig durch die Konz. Als Lösungsmm. dienen Bzl., Nitrobenzol, p-Bromtoluol u. p-Dichlorbenzol. Der Dissoziationsgrad (bei Konz. von 1 bis ca.  $6\%$ ) betrug für: *Bis-2,4-dimethoxyhexaphenyläthan*  $12-27\%$ , *Bis-2,5-dimethoxyhexaphenyläthan*  $24-32\%$ , *Bis-3,4-dimethoxyhexaphenyläthan*  $21-29\%$ . — Tetraarylmethane: *2,5-Dimethoxytetraphenylmethan*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2 = [(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , a) aus 2,5-Dimethoxytriphenylmethylbromid in benzol. Lsg. u. Phenyl-MgBr in äth. Lsg. bei Siedetemp. des Ä. unter H-Atmosphäre, F.  $163^\circ$ , aus Essigsäure, Ausbeute  $58\%$ ; b) aus dem Carbinolbromid u. Phenyl-MgJ, Ausbeute  $17\%$ ; c) aus dem Carbinolchlorid u. Phenyl-MgBr, Ausbeute  $58\%$ . — *2,5-Dimethoxytriphenyl- $\alpha$ -naphthylmethan*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , aus dem 2,5-Carbinolchlorid u.  $\alpha$ -Naphthyl-MgBr, F.  $175^\circ$ , aus Essigsäure, Ausbeute  $41\%$ . — *3,4-Dimethoxytetraphenylmethan*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , aus dem 3,4-Carbinolchlorid u. Phenyl-MgBr, F.  $170,5^\circ$ , aus Essigsäure, Ausbeute  $30\%$ . — *2,4-Dimethoxytetraphenylmethan*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , aus dem 2,4-Carbinolchlorid u. 3 Mol.-Äquivalenten Phenyl-MgBr, F.  $180^\circ$ , aus Essigsäure, Ausbeute  $25\%$ ; aus dem 2,4-Carbinolchlorid mit  $\frac{1}{3}$  Mol.-Äquivalent Phenyl-MgBr wurde 2,4-Dimethoxytriphenylmethan, F.  $124^\circ$ , in  $52,6\%$  Ausbeute erhalten.

— *Mono-o-methoxytetraphenylmethan*,  $C_{26}H_{22}O$ , aus *Mono-o-methoxytriphenylmethylchlorid* u. *Phenyl-MgBr*, F.  $145^\circ$ , aus *Essigsäure*, Ausbeute  $38\%$ . — *Mono-p-methoxytetraphenylmethan*,  $C_{26}H_{22}O$ , aus *Mono-p-methoxytriphenylmethylchlorid* u. *Phenyl-MgBr*, F.  $194^\circ$ , aus *Essigsäure*, Ausbeute  $4,5\%$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2373—91. 1925. Ann Arbor [Mich.], Univ.) ZANDER.

H. Rivier und P. Richard, *Über die Einwirkung einiger Chloride der Kohlensäurereihe auf Dimethylanilin*. Diese Verss. wurden ohne Verwendung von Kondensationsmitteln oder Katalysatoren unternommen, um zu sehen, ob sich gewisse Gesetzmäßigkeiten würden erkennen lassen. Sie verlaufen indessen wenig gleichartig. Immerhin zeigen die Chloride der Kohlensäurereihe eine Tendenz, in die p-Stellung des *Dimethylanilins* substituierend einzutreten, allerdings meistens bei Temp., bei denen gewisse Chloride völlig zers. oder die primären Rk.-Prodd. weiter verändert (z. B. partiell entmethyliert) werden. — Es konnte dabei von neuem bestätigt werden, daß sich von der Thiobenzoensäure zwei Reihen Ester, farblose u. gefärbte, ableiten.

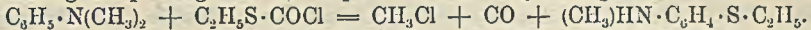
I. Phosgen. B. von Michlerschem Keton u. *p-Dimethylaminobenzoylchlorid*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ , je nach den Mengenverhältnissen. Die Isolierung der zweiten, auf diesem Wege bisher nicht rein gewonnenen Verb. gelingt, wenn man — bei völligem Ausschluß von W. u. A. — das Gemisch von 1 Mol.  $COCl_2$  u. 2 Moll. Base nach mehrtägigem Stehen bei  $0-10^\circ$  mit wenig Chlf. schüttelt, in dem  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, HCl$  ll. ist. Gelbliche Blättchen, F.  $147-149^\circ$ , äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *p-Dimethylaminobenzoesäurephenylester*,  $C_{16}H_{18}O_2N$ . Aus den vorigen mit trockenem  $C_6H_5ONa$  in sd. Ä.-Chlf. Nach Umfällen aus  $HCl + NaOH$  Nadeln aus A., F.  $180-181^\circ$ . Pikrat,  $C_{21}H_{18}O_6N_1$ , hellgelbe Nadeln, F.  $146-147^\circ$ . — *p-Dimethylaminothiobenzoesäureäthylester*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SC_2H_5$ . Mit  $(C_2H_5S)_2Pb$  in Chlf. Krystalle aus A., F.  $61-63^\circ$ . Pikrat,  $C_{17}H_{18}O_8N_2S$ , gelbe Nadeln, F.  $125-126^\circ$ . — *Phenylester*,  $C_{15}H_{15}ONS$ . Mit  $(C_2H_5S)_2Pb$ . Sehr unbeständige Krystalle. Pikrat,  $C_{21}H_{18}O_8N_2S$ , gelb, F.  $132-133^\circ$ . — II. Thiophosgen. Hauptprod. ist immer *Tetramethyldiaminothiobenzophenon*, das teilweise weiter in *Krystallviolett* übergeht. Das Chlorid  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl$  konnte nicht isoliert werden, wohl aber die entsprechende *p-Dimethylaminothiobenzoesäure*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COSH$ , F.  $205-208^\circ$  (Zers.). Ausbeute nur  $6-8\%$ . Oxydiert sich rapide an der Luft zur entsprechenden Benzoesäure. Auch die Salze sind unbeständig. — III. Äthylkohlen-säurechlorid. Glatter Zerfall desselben:  $C_2H_5O \cdot COCl = C_2H_5Cl + CO_2$ . Beginn der Gasentw. bei  $120^\circ$ , bei  $150^\circ$  (2 Stdn.) beendet. — IV. Äthylthionkohlen-säurechlorid. [Darst. durch Eintropfen von  $CCl_2$  in Chlf. zu  $NaOC_2H_5$ -Lsg. unter starker Kühlung.] Zerfall wie bei III.:  $C_2H_5O \cdot CCl = C_2H_5Cl + COS$ . Gasentw. schon in der Kälte. Nebenbei entsteht etwas Thionkohlen-säureäthylester,  $CS(OC_2H_5)_2$ , gebildet aus dem Chlorid u. einer Spur nicht absol. zu entfernenden W. — V. Phenylkohlen-säurechlorid. B. eines *Additionsprod.*, das wegen Zerfalls bei Zimmertemp. nicht isoliert werden, aber an den Prodd. seiner Zers. mit W. erkannt werden kann:

$$2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, C_6H_5O \cdot COCl + H_2O = 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, HCl + CO_2 + CO(OC_2H_5)_2$$

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, C_6H_5O \cdot COCl + H_2O = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, HCl + CO_2 + C_6H_5 \cdot OH.$$

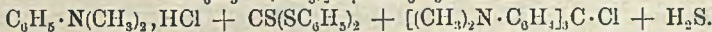
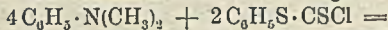
Freiwillige Erwärmung auf  $35^\circ$ , dann Wasserbad. Beim Abkühlen auf  $-10^\circ$  fällt das *Additionsprod.* teilweise aus. Man löst die ganze M. in Ä. u. erhält bei üblicher Aufarbeitung außer der Base *Phenol* u. *Kohlensäurephenylester*. — IV. Phenylthionkohlen-säurechlorid. p-Substitution u. partielle Entmethylierung:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + C_6H_5O \cdot CCl = CH_3Cl + (CH_3)HN \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OC_2H_5$ . Jede Spur W. u. A. ist auszuschließen. Beginn der  $CH_3Cl$ -Entw. bei  $110^\circ$ , Selbsterhitzung auf  $160^\circ$ , hierbei 1 Stde. Der Rückstand liefert, aus A. umkrystallisiert, *p-Methylaminothiobenzoesäurephenylester*,  $C_{11}H_{13}ONS$ , hellgelbe Nadeln, F.  $109-110^\circ$ , wl. in verd.

HCl, ll. in konz.  $H_2SO_4$ . — VII. Äthylthiolkohlensäurechlorid. p-Substitution, gleichzeitig Abspaltung von CO u. partielle Entmethylierung:



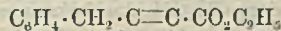
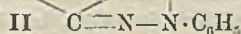
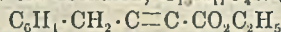
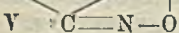
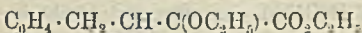
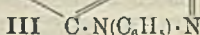
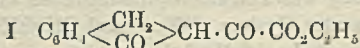
Die Rk. vollzieht sich bei 140°. Der Rückstand wird unter Atm.-Druck rektifiziert.

*Äthyl-[p-methylaminophenyl]-sulfid*,  $C_9H_{13}NS$ , gelbliche Fl., Kp.<sub>18</sub> 154—156°, ll. in Säuren. *Pikrat*,  $C_{15}H_{10}O_7N_4S$ , gelbe Krystalle, F. 130,5—131,2°. — VIII. Phenylthiolkohlensäurechlorid. Verlauf wie bei VII. *p-Methylaminodiphenylsulfid*,  $C_{13}H_{13}NS$ , Nadeln aus A., F. 65,5—66,5°, Kp. 345—350° (schwache Zers.), l. in Säuren. *Pikrat*,  $C_{10}H_{16}O_7N_4S$ , hellgelbe Nadeln, F. 140°. *Nitrosamin*, gelbe Nadeln, F. 160,5—161°. — IX. Äthylthiokohlensäurechlorid. Verlauf zweifelhaft. Beginn der Gasentw. bei 135°, Selbsterhitzung auf 175°. Außer  $C_2H_5SH$  u. etwas  $CS(SC_2H_5)_2$  konnte kein definiertes Prod. gefaßt werden. — X. Phenylthiokohlensäurechlorid. Die Gesamtrk. kann wie folgt ausgedrückt werden:



Zunächst erfolgt offenbar p-Substitution zu  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SC_2H_5$ ; dieses (2 Moll.) zerfällt in *Trithiokohlensäurephenylester* u.  $CS[(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2]$ ; letzteres verbindet sich mit  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$  zu *Krystallviolett*. Die Rk. vollzieht sich bei 100° (15 Stdn.). (Helv. chim. Acta 8. 490—500. 1925. Neuchâtel, Univ.) LINDENBAUM.

Hermann Leuchs und Georg Kowalski, *Über den  $\alpha$ -Hydrindon- $\beta$ -oxalester*. Analog der Kondensation von  $\alpha$ -Tetralon mit Oxalester (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1520; C. 1925. II. 2144 u. HÜCKEL u. GORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1285; C. 1924. IV. 2030) entsteht aus  $\alpha$ -Hydrindon der *Hydrindonoxalester* (I). Jedoch gelang die B. von Hydrindon- $\beta$ -carbonsäureester durch Abspaltung von CO aus dem neuen Ester nicht. Mit Anilin bei 100° lieferte er das *Hydrindonoxanilid*, mit k. Phenylhydrazin ein Aulagerungsprod.,  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ . Mit der sd. alkoh. Lsg. der Base u. Phenylhydrazin entstehen zwei Phenylhydrazone,  $C_{19}H_{18}O_3N_2$ , F. 156—158° u. F. 173—174°. Durch 5-n. HCl wird das erste nicht verändert, während das zweite in ein pyrazolartiges Anhydrid,  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  vom F. 126—127° (II bzw. III) umgewandelt wird. Alkoh. HCl führt beide in das Anhydrid über. Diese Umwandlung der beiden Formen ineinander läßt sich auch durch Schmelzen des Hydrazons Nr. I (F. 158°), wobei Hydrazon Nr. II entsteht, nachweisen. — Nach Formel II hat man die beiden Hydrazone als Stereoisomere, nach Formel II u. III als Strukturisomere aufzufassen. Das *Semicarbazon* u. das *Oxim des Hydrindonoxalesters* zeigen keine isomeren Formen. Ersteres verwandelt sich in sd. alkoh. HCl in ein Pyrazol,  $C_{13}H_{12}O_2N_3$  (IV), das Oxim in ein Isoxalon,  $C_{17}H_{17}O_4N$  (V).



Versuche. 1-Hydrindon-2-oxalester,  $C_{13}H_{12}O_4$ , bei  $-15^\circ$  aus  $\alpha$ -Hydrindon u. Oxalester mit Natriumäthylat in alkoh. Lsg.; aus A. gelbliche Nadeln, F. 71—72°, Kp.<sub>10</sub> 203°

zl. in w. Ä., wl. in w. PAc. u. k. Alkoholen. Schwefelsäure löst gelb, alkoh.  $FeCl_3$  gibt braunviolette Färbung. — *Hydrindonoxanilid*,  $C_{17}H_{18}O_3N$ ; aus h. Eg. gelbliche Nadeln, F. 229—231°, swl. in organ. Mitteln. — 1-Hydrindon-2-oxalsäure,  $C_{11}H_8O_4$ , aus Ester u. n. NaOH bei 30—40°; aus h. Bzl. gelbliche Nadeln u. Prismen. F. gegen 215°, swl. in  $CHCl_3$ , Eg. u. W. von 100°, ll. in h. Ä. Na-Salz feine Nadeln. — *Verb. von Hydrindonoxalester u. Phenylhydrazin*,  $C_{19}H_{16}O_4N_2$ , aus der alkoh. Lsg.

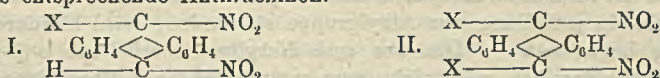
des Esters u. Phenylhydrazin, F. 95—96°, ll. in Chlf., swl. in Ä. Alkoh. FeCl<sub>3</sub> gibt braune Lsg. Mit 5-n. HCl entsteht eine Verb. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 125—127°, sll. in Eg., Chlf. u. Bzl., ll. in Aceton, lange Nadeln u. derbe Tafeln. — *Phenylhydrazone des Hydrindonoxalesters*, Hydrazon Nr. I, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; aus absol. A. grünlüche Prismen, F. 156—158°, ll. in Chlf. u. Eg., wl. in w. Ä. Hydrazon Nr. II, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus dem alkoh. Filtrat mit W., rötliche Tafeln, F. 173—174°, ll. in Chlf., Eg. u. Bzl., wl. in PAe. — *Semicarbazon des Hydrindonoxalesters*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>; aus absol. A. Krystalle, F. 161—163°, ll. in Eg., swl. in Ä. Durch 1/2-std. Kochen mit alkoh. HCl entsteht die Verb. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 173—174°, zwl. in Ä., wl. in h. W. — *Oxim des Hydrindonoxalesters*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N, F. 155—157°, zl. in Ä., swl. in PAe. Durch Erhitzen mit alkoh. HCl erhält man die Verb. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 61°, ll. in organ. Mitteln. Rk. des Hydrindonoxalesters mit Bromäthyl führt zum *Hydrindon*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2288—93. 1925. Berlin, Univ.) HAEVECKER.

W. Plüss, *Untersuchungen über die katalytische Dehydratation von Phenol-Alkohol-Systemen*. II. *Naphthol-Alkohol-Systeme*. (I. vgl. BRINER, PLÜSS u. PAILLARD, Helv. chim. Acta 7. 1046; C. 1925. I. 489.) Die weiteren Unterss. mit *Naphthol-Alkohol-Systemen* haben die l. c. entwickelten Ansichten über den Mechanismus der Rk. vollauf bestätigt. — Vorverss. mit *Naphthalin* bzw. *β-naphthalinsulfosäurem K*, CH<sub>3</sub>OH u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 420° ergaben, daß ersteres keine Veränderung erleidet, das zweite außer Harzen geringe Mengen einer in Blättchen von F. 144—145° krystallisierenden Substanz liefert, die nicht weiter untersucht wurde. — Bei den Verss. mit *β-Naphthol* wurde die Menge des CH<sub>3</sub>OH gegen früher vermindert, da immer größere Mengen desselben unverändert wiedergewonnen wurden. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muß sehr oft erneuert werden, da es durch Harze u. das Naphthol selbst schnell verunreinigt wird. Sonst wurde wie früher gearbeitet. Das erhaltene Öl wird nach Waschen mit KOH im Vakuum fraktioniert u. geht unter 12 mm zwischen 102 u. 150° über. Der Rückstand enthält das schon l. c. beschriebene *Tetramethylnaphthalin* (F. 107—108°). Bei weiterer Fraktionierung des Öls dest. die Hauptmenge zwischen 130 u. 150°, besteht aus *Trimethylnaphthalinen*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>, u. scheidet auch bei —15° nichts festes ab. — Nitrierung der Fraktion 142—150° (12 mm) mit 65%<sub>ig</sub>. HNO<sub>3</sub> in Eg. bei 5—10° liefert ein *Nitrotrimethylnaphthalin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, gelbe Nadeln aus A., F. 142—143°. Die Ausbeute ist um so besser, je höher der Kp. der verwendeten KW-stofffraktion ist. Die Eg.-Mutterlauge liefert Gemische von Nitroverb. in ölig u. teigiger Form, aus denen eine krystallisierte Substanz nicht zu gewinnen war. — Obige Nitroverb. gibt bei der Red. das entsprechende *Amin*, Kp.<sub>12</sub> 198—200°, Blättchen aus PAe., F. 115—116°, wl. in HCl, ll. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diazotierbar. Farbstoff mit *β-Naphthol* rot. — Sulfurierung u. Nitrierung des Tetramethylnaphthalins ergaben kein definiertes Prod. — Unterwirft man das System *β-Naphthol-CH<sub>3</sub>OH* unter 40 mm der Einw. des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 380°, so wird das *β-Naphthol* nicht angegriffen, während der CH<sub>3</sub>OH die bekannte Zers. in CO u. H erleidet; außerdem entsteht HCHO. — *α-Naphthol* verhält sich wie *β-Naphthol*, doch wurden feste Prodd. nicht erhalten. — Die Systeme *Naphthol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH*, *-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH*, *-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH* + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liefern O-haltige Öle wie das System C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l. c.). *Phenetol* bleibt im Gemisch mit CH<sub>3</sub>OH unangegriffen. — ZnO u. Al an Stelle des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind unwirksam. (Helv. chim. Acta 8. 507—12. 1925. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett, *Die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Anthracen-derivate*. Stickstoffdioxid addiert sich leicht an die Brücke von Anthracen u. 9-Nitroanthracen unter B. von Di- u. Trinitrodihydroanthracenen. Die resultierenden Verb. müßten in cis- u. trans-Form existenzfähig sein u. BARNETT, COOK u. MATTHEWS, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 217. 728; C. 1925. I. 2493. II. 1157) haben gezeigt, daß die Stabilität dieser Additionsverb. von der Ggw. anderer Substituenten im Mol. abhängig ist. Nunmehr stellen Vf. fest, daß: 1. weder meso-



noch *Bz*-Substituenten irgend einen Einfluß auf die Leichtigkeit der  $\text{NO}_2$ -Addition ausüben, 2. daß *Bz*-Substituenten die Stabilität der Verbb. nicht erhöhen, wohl aber Cl in  $\alpha$ -Stellung, 3. daß alle Verbb. der Formel I. mit Pyridin die Brücke leicht zurückbilden. Ist X ein H-Atom, tritt Rückbildung der Brücke unter Entw. von  $\text{HNO}_2$  u. B. eines 9-Nitroanthracenderiv. ein, ist X eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe, so führt die Rk. unter  $\text{HNO}_2$ -Entw. zu 9,10-Dinitroanthracenderiv., ist X ein Halogenatom, so spaltet sich Halogenwasserstoff ab. Verbb. der Formel II, wo X ein Halogenatom ist, sind äußerst unbeständig u. liefern bei  $\text{X} = \text{Br}$  9-Nitro-9-bromanthron, bei  $\text{X} = \text{Cl}$  das entsprechende Anthrachinon.



Das  $\text{NO}_2$  wird durch Erhitzen von  $\text{Pb}$ -Nitrat u. Sand hergestellt u. in die Suspension des betreffenden Anthracenderiv. in Chlf. eingeleitet. Die Additionsprodd. von  $\text{NO}_2$  u. Anthracen oder 9-Nitroanthracen liefern mit Pyridin leicht 9-Nitroanthracen, F.  $310^\circ$  u. 9,10-Dinitroanthracen, F.  $294^\circ$ . Das Additionsprod. an 1-Chloranthracen gibt mit Pyridin 1-Chlor-9(10)-nitroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ , F. aus A. oder Eg.  $155^\circ$ . 1,5-Dichloranthracen liefert mit  $\text{NO}_2$  1,5-Dichlor-9,10-dinitro-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus Aceton F.  $156^\circ$  (Gasentw.). Mit Pyridin daraus 1,5-Dichlor-9-nitroanthracen. Die Additionsverb. von  $\text{NO}_2$  u. 1,8-Dichloranthracen konnte nicht vom Lösungsm. befreit werden, nach 5 Tagen im Exsiccator gab die Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{CHCl}_3$ , F.  $215^\circ$  (Gasentw.). Mit Pyridin entsteht daraus 1,8-Dichlor-9(10)-nitroanthracen. 9-Bromanthracen liefert mit  $\text{NO}_2$  9-Brom-9,10-dinitro-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ , F. unscharf (Sinterung bei  $115^\circ$ ). (Bei der Rk. entsteht 9,10-Dibromanthracen als Nebenprod.) Mit Pyridin liefert obige Verb. 9,10-Dibromanthracen. 9,10-Dibromanthracen gibt mit  $\text{NO}_2$  9-Brom-9-nitroanthron, bei  $116^\circ$  sinternde Nadeln. Aus 9,10-Dichloranthracen u.  $\text{NO}_2$  entsteht 9,10-Dichlor-9,10-dinitro-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Beim Kochen in Chlf. liefert die Verb. äußerst leicht Anthrachinon. 1,5,9-Trichloranthracen liefert mit  $\text{NO}_2$  1,5,9-Trichlor-9,10-dinitro-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$  (Zers. unter Gasentw. bei  $156^\circ$ ), daraus mit Pyridin 1,5-Dichlor-9,10-dinitroanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus Pyridin F.  $277^\circ$ . 2,3,9,10-Tetrabromanthracen gibt mit  $\text{NO}_2$  2,3,9-Tribrom-9-nitroanthron,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}_3$ , beim Kochen mit Toluol entsteht daraus 2,3-Dibromanthrachinon. Die Einwirkungsprodd. von  $\text{NO}_2$  auf Anthranylmethyläther, 9-Phenylanthracen u. 9-Phenylanthranylmethyläther sind keine Additionsverb., sondern 9-Nitroanthron, 9-Nitro-10-phenylanthracen u. 9-Phenyl-9-oxyanthron. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2040—44. 1925. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.)

TAUBE.

Osborne R. Quayle und E. Emmet Reid, *Einige substituierte o-Benzoylbenzoesäuren und die entsprechenden Anthrachinone*. Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. HAHN u. REID, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1645; C. 1924. II. 1190) über die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit aromat. KW-Stoffen. Aus den so erhaltenen o-Benzoylbenzoesäuren wurden in den meisten Fällen die entsprechenden Anthrachinone erhalten. Bei Vers., die bisher fehlende o-(p-Nitrobenzoyl)-benzoesäure darzustellen, wurde eine Dinitroverb. erhalten. — o- u. p-Fluoräthylbenzol wurden nach den von HOLLEMANN u. BEEKMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 233. 238; C. 1905. I. 29) für die Fluortoluole gegebenen Vorschriften dargestellt. — Die Kondensationen mit Phthalsäureanhydrid wurden wie üblich ausgeführt. Die Benzoylbenzoesäuren wurden durch Erhitzen mit 10 Teilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die entsprechenden substituierten Anthrachinone übergeführt. — Beim m-Fluortoluol kann die Kondensation in p-Stellung zur Methylgruppe oder zum Fluor erfolgen. Das Hauptreaktionsprod. ist das 4-Methyl-2-fluor-Isomere (o-[4-Methyl-2-fluorbenzoyl]-benzoesäure); das niedrigschm. Rohprod. deutet auf die Ggw. noch anderer Isomeren

hin. *m*-Chlortoluol u. *m*-Bromtoluol ergaben die entsprechenden *o*-Benzoylbenzoesäuren. *o*-Fluoräthylbenzol kann vier verschiedene isomere Kondensationsprodd. liefern; das Hauptprod. erwies sich als *o*-(4-Äthyl-3-fluorbenzoyl)-benzoesäure; die Kondensation hat also auch hier in *p*-Stellung zur Alkylgruppe stattgefunden. — *o*-Chloräthylbenzol lieferte analog die *o*-(4-Äthyl-3-chlorbenzoyl)-benzoesäure, die sich jedoch nicht in das entsprechende Anthrachinon überführen ließ. — *p*-Fluoräthylbenzol ergab mit Phthalsäureanhydrid die *o*-(2-Äthyl-5-fluorbenzoyl)-benzoesäure, die bei der Dehydratation in 2-Äthyl-4-fluoranthrachinon überging. — *p*-Jodtoluol ergab bei der Rk. mit Phthalsäureanhydrid eine fast jodfreie Säure; da die Kondensationen mit Vorliebe in *p*-Stellung zur Alkylgruppe stattfinden, wird hierdurch die Jodabspaltung begünstigt. — Die aus *cyclo*-Hexylbenzol erhaltene *o*-(*p*-*cyclo*-Hexylbenzoyl)-benzoesäure ließ sich nicht zum entsprechenden Anthrachinon dehydratisieren. — *m*-Diäthylbenzol lieferte ein Gemisch von *o*-(Diäthylbenzoyl)-benzoesäuren; dem Dehydratationsprod. kommt wahrscheinlich die Konst. des 1,3-Diäthylanthrachinons (F. 83—85°) zu. — Die aus *m*-Di-*i*-propylbenzol erhaltene Säure u. das entsprechende Anthrachinon schienen Gemische von Isomeren zu sein. — Verss. zur Darst. der *o*-(*p*-Nitrobenzoyl)-benzoesäure: Da bei der Nitrierung der *o*-Benzoylbenzoesäure die Nitrogruppe nur in die 2'- oder 3'-Stellung eintritt u. da sich Nitrobenzol mit Phthalsäureanhydrid nicht kondensiert, wurde die Nitrierung der aus *o*-Benzoylbenzoesäure durch Red. erhaltenen *o*-Benzylbenzoesäure untersucht. Statt der erwarteten 4'-Nitrosäure (aus der dann durch Oxydation die gesuchte Säure hätte erhalten werden können) wurde dagegen eine Dinitroverb. erhalten, der offenbar die Konst. der 3,2'-Dinitrosäure zukommt; durch Oxydation entsteht aus dieser die 2-(2'-Nitrobenzoyl)-3-nitrobenzoesäure, die bei der Dehydratation in 1,8-Dinitroanthrachinon übergeht.

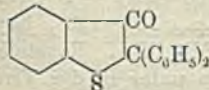
Versuchssteil. *m*-Fluortoluol, aus *m*-Toluidin durch Diazotierung u. Verkochen in HF. — *o*-Fluoräthylbenzol, aus *o*-Äthylanilin, Kp. 136—137°, D.<sup>20</sup> 1,002, D.<sup>20</sup> 0,983, Ausbeute 19—20%. — *p*-Fluoräthylbenzol, aus *p*-Äthylanilin, Kp. 141°, D.<sup>20</sup> 0,994, D.<sup>20</sup> 0,967, Ausbeute 24—26%. — Die Kondensationen des Phthalsäureanhydrids mit den KW-stoffen wurden mit einem Überschuß von KW-stoff oder mit CS<sub>2</sub> als Lösungsm. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> vorgenommen. Nach Wasserdampfdest. wurde der Rückstand mit Alkali aufgenommen u. die Säure mit HCl gefällt. Umkrystallisation aus Essigsäure oder Bzl., Ausbeuten ca. 90%. — *o*-(4-Methyl-2-fluorbenzoyl)-benzoesäure, F. 129°. — *o*-(4-Äthyl-3-fluorbenzoyl)-benzoesäure, F. 120°. — *o*-(2-Äthyl-5-fluorbenzoyl)-benzoesäure, F. 210—220°. — *o*-(4-Äthyl-3-fluorbenzoyl)-benzoesäure, F. 105°. — Die aus den Benzoylbenzoesäuren durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Anthrachinone wurden aus Bzl. umkrystallisiert; Ausbeuten gut. — 2-Methyl-4-fluoranthrachinon, F. 135,5—135,7°. — 2-Äthyl-3-fluoranthrachinon, F. 110°. — 1-Äthyl-4-fluoranthrachinon, F. 80—82°. — *o*-(*p*-*cyclo*-Hexylbenzoyl)-benzoesäure, aus Phthalsäureanhydrid u. *cyclo*-Hexylbenzol, F. 166—167°, aus Bzl.; ergab kein Anthrachinon. — 2-(2'-Nitrobenzoyl)-3-nitrobenzoesäure, aus *o*-Benzylbenzoesäure u. 90%ig. HNO<sub>3</sub> durch Stehenlassen (26 Stdn.) u. Eingießen in W., F. 163—164°, aus W. — 2-(2'-Nitrobenzoyl)-3-nitrobenzoesäure, aus vorigem durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub>, F. 201° (nach vorherigem Erweichen), aus Essigsäure. — 1,8-Dinitroanthrachinon, aus vorigem durch Einw. von rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Borsäure (3 Stdn., 150°), F. 310°. — Naphthalsäureanhydrid wurde mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> erhitzt; Kondensation fand nicht statt, ebensowenig wie mit Hydrochinon (+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2357—61. 1925. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ.) ZANDER.

Walter H. Beisler und J. Lowry Bray, Darstellung und Eigenschaften des 1-Benzoylamino-2-methylantrachinons. 1-Nitro-2-methylantrachinon, aus 2-Methylantrachinon in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Zusatz von gepulvertem KNO<sub>3</sub>, F. 268,5 bis 269,5°. — 1-Amino-2-methylantrachinon, aus vorigem durch Red., von verschiedenen

untersuchten Reduktionsmitteln war  $\text{Na}_2\text{S}$  am geeignetsten, F.  $202^\circ$ . — 1-Benzoyl-amino-2-methylanthrachinon, aus vorigem mit Benzoylchlorid in Toluol (+ wasserfreier Soda), hellgelbe Nadeln aus Eg., F.  $200\text{--}202^\circ$ , Ausbeute  $30,8\%$ , wl. in A., Chlf., Bzl., ll. in h. Eg.; färbt Baumwolle u. Kunstseide aus der Hydrosulfitküpe hellgelb, zeigt aber zu Textilfasern weniger Affinität als 1-Benzoylaminoanthrachinon. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2371—73, 1925. Gainesville, Univ. of Florida.) ZAND.

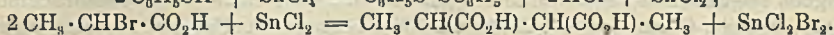
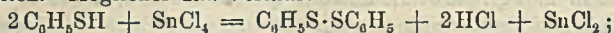
A. Bistrzycki und Joseph Risi, *Über die Einwirkung von Benzilsäure und von Anisilsäure auf Thiophenole*. (Vgl. BISTRZYCKI u. KUBA, Helv. chim. Acta **4**, 969; C. 1922. I. 1143.) Es war schon l. c. angedeutet worden, daß sich unter gewissen Bedingungen Benzilsäure auch mit Thiophenol kondensiert. Es tritt jedoch keine Kernkondensation ein unter B. einer p-Mercaptotriphenyllessigsäure, sondern die neue Verb. ist  $\alpha$ -[Phenylmercapto]-diphenyllessigsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Denn erstens erhält man sie auch aus Diphenylchlorolessigsäure u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  ohne Kondensationsmittel, zweitens entsteht durch Eliminierung des  $\text{CO}_2\text{H}$  eine in Alkali unl. Verb. — Die Kondensation ist bzgl. beider Komponenten allgemeiner Anwendung fähig.

Versuche.  $\alpha$ -[Phenylmercapto]-diphenyllessigsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ . 1. Aus molekularen Mengen Benzilsäure u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  in Eg. durch tropfenweisen Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $40\text{--}45^\circ$ , in W. gießen, aus Sodalsg. umfallen. 2. Aus molekularen Mengen Diphenylchlorolessigsäure u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  in sd. Bzl., mit w. Sodalsg. ausschütteln. Rhomb. Tafelchen (+  $\text{H}_2\text{O}$ ) aus  $50\%$ ig. Essigsäure, Prismen aus Bzl. oder PAe., F.  $126\text{--}128^\circ$ , in sd. Lösungsmm. meist ll., wl. in PAe. Lsg. in w. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot. Na-Salz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SNa}$ , silberglänzende, wasserhaltige Blättchen aus verd. Sodalsg., F.  $205^\circ$ , wl. in W. K- u.  $\text{NH}_4$ -Salz ähnlich. Ba-Salz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S})_2\text{Ba}$ , flockig, wl. in w. W. Die Säure spaltet mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  viel weniger als 1 Mol. CO ab (ein Vers. ergab  $3,43\%$ ), außerdem entwickelt sich  $\text{SO}_2$ . Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. liefert kein Sulfon, sondern unter Spaltung Benzophenon. Anhydrierung zum Thionaphthenderiv. gelang nicht, doch konnte dieses auf anderem Wege gewonnen werden (vgl. unten). — Benzhydrylphenylsulfid (Thiophenolbenzhydryläther),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus obiger Säure in sd. Pyridin. Nadelchen aus Eg., F. 76 bis  $78,5^\circ$ , ll. in Ä., Bzl., Eg., zl. in PAe., wl. in A.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. grünlich gelb, allmählich orangerot. —  $\alpha$ -[Phenylmercapto]-diphenylacetylchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COCl})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus der Säure mit  $\text{PCl}_5$  in sd.  $\text{POCl}_3$ . Krystallin. M., F.  $45\text{--}50^\circ$ , ll. außer in Chlf. — 2,2-Diphenyl-3-oxothionaphthen-2,3-dihydrid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OS}$  (nebenst.). Aus dem vorigen mit  $\text{ZnCl}_2$  bei  $90\text{--}110^\circ$ , dann kurz  $150^\circ$ . Mkr. Prismen aus Eg., F.  $145\text{--}146^\circ$ , ll. in Eg., Bzl., zl. in Lg., wl. in A., Ä., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rosafarbig), beständig gegen sd. Laugen u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. —  $\alpha$ -[p-Tolylmercapto]-diphenyllessigsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}$ . Aus Benzilsäure u. p-Thio-kresol. Rhomboeder aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  + W., F.  $155^\circ$  nach Sintern bei  $135^\circ$ . Spaltete mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur  $2,43\%$  CO ab. Alkalisalze, Blättchen, swl. in W. —  $\alpha$ -[Phenylmercapto]-di-p-anisyllessigsäure,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus p-Anisilsäure u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ . Blättchen aus Eg. oder A., F.  $106\text{--}107^\circ$  (Zers.), wl. in Lg. Lsg. in wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangebraun, in viel violett. Ba-Salz,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S})_2\text{Ba}$ . — p,p'-Dimethoxybenzhydrylphenylsulfid (Thiophenol-p,p'-dimethoxybenzhydryläther),  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Wie oben oder durch Erhitzen für sich auf  $130\text{--}140^\circ$ . Mkr. Nadelchen aus Eg., F.  $50,5\text{--}51,5^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Lg.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rosa-orangefarbig.



Im Anschluß an diese Unterss. wurde die Frage geprüft, ob auch andere Oxy- u. Halogen-carbonsäuren sich mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  unter B. von Thioäthern kondensieren. Dies ist nicht der Fall. Untersucht wurden Mandelsäure, Milchsäure,  $\alpha$ -Oxy-i-buttersäure,  $\alpha$ -Halogenpropionsäuren,  $\alpha$ -Brom-i-buttersäure, Brommalonsäure. In

allen Fällen wird das  $C_6H_5SH$  zu  $C_6H_5S \cdot SC_6H_5$  oxydiert. Bei Mandelsäure (+  $ZnCl_2$ ) entsteht auch etwas *Dibenzyl*. Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure (+  $SnCl_4$  in Bzl.) wurde wenig  $\alpha, \alpha'$ -*Dimethylbernsteinsäure* (F. 122—123°), wahrscheinlich zunächst als Anhydrid, erhalten. Möglicher Rk.-Verlauf:



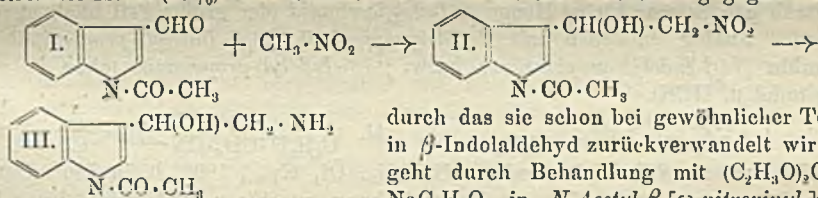
Ähnlich bildet sich aus Brommalonsäure etwas *Bernsteinsäureanhydrid*. — Daß die B. von Thioäthern auf die Benzilsäure bzw. Diphenylchloroessigsäure u. ihre Analogen beschränkt ist, hat offenbar darin seinen Grund, daß das OH bezw. Cl infolge der starken Valenzbeanspruchung der Aryle sehr locker gebunden sind. (Helv. chim. Acta 8. 582—91. 1925. Freiburg [Schweiz], Univ.) LINDENBAUM.

E. Cherbuliez und G. Sulzer, *Über Formaldehydderivate des Succinimids*. (Vgl. CHERBULIEZ u. CHAMBERS, Helv. chim. Acta 8. 395; C. 1925. II. 1348.) Die l. c. beschriebenen Acylaminosuccinimide sollten sich zu Pyrrolderiv. reduzieren lassen. Da nun die Dest. mit Zn-Pulver beim *Succinimid* selbst sehr schlechte, bei seinen N-Alkylderiv. bessere Ausbeuten liefert, so waren Vff. bemüht, einen N-Substituenten einzuführen, der einerseits leicht wieder eliminierbar war, andererseits die Red. nicht verhinderte. Die erste Bedingung erfüllt die  $CH_2(OH)$ -Gruppe (l. c.), die sich auch in das Succinimid selbst leicht einführen läßt unter B. von *N-Oxymethylsuccinimid* (I). Bei der Dest. mit Zn-Pulver gibt dieses jedoch nur ganz geringe Ausbeuten an Pyrrol, da es bei höherer Temp. wieder in die Komponenten zerfällt. Mehr Aussicht boten der entsprechende *Äthyläther* u. das *Acetylderiv.*, die beide unter Atm.-Druck unzers. sd. Bei der Dest. mit Zn-Pulver wird ersterer völlig zers., dagegen liefert letzteres eine kleine Menge Pyrrolbasen, aus denen das *N-Acetoxyethylpyrrol* mit ziemlicher Sicherheit isoliert wurde. — Das OH in I ist durch Cl ersetzbar (l. c.). Beide Verb. gestatten die mannigfaltigsten Umsetzungen (vgl. dazu CHERBULIEZ u. FEER, Helv. chim. Acta 5. 678; C. 1923. I. 1034); u. a. ist das *N-Chlormethylsuccinimid* (II) zur Friedel-Craftsschen Rk. geeignet u. kann so, da der Bernsteinsäurerest sich leicht eliminieren läßt, zur Einführung der  $CH_2(NH_2)$ -Gruppe in den aromat. Kern dienen.

Versuche. *N-Oxymethylsuccinimid*,  $C_6H_7O_2N$  (I). Aus Succinimid u. sd. HCHO-Lsg. + wenig  $K_2CO_3$ , im Vakuum eindampfen. Perlmutterglänzende Blättchen aus Bzl., F. 66°, ll. in W., sonst wl. Zerfällt langsam bei Zimmertemp., schnell von ca. 120° ab in die Komponenten. — *N-[N-Pipridylmethyl]-succinimid*,  $C_{10}H_{16}O_2N_2$ . Aus I u. Piperidin bei Zimmertemp. Krystalle aus Aceton, F. 106—107°. — *N-Chlormethylsuccinimid*,  $C_6H_6O_2NCl$  (II). Aus I u.  $PCl_5$  in Chlf. Kp.<sub>12</sub> 158—160°, Krystalle, F. 58°, ll., auch in W. — *N-Brommethylsuccinimid*. Mit  $PBr_5$ . Krystalle, F. 63—64°. — II addiert sich in gewohnter Weise an Pyridin unter B. der Verb.  $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ , Krystalle aus A. + Pyridin, Zers. zwischen 65 u. 105°, ll. in W., A., wl. in Pyridin, unl. in Ä. Die wss. Lsg. wird von  $AgNO_3$  sofort gefällt. — *N-Benzylsuccinimid*,  $C_{11}H_{11}O_2N$ . Aus II, Bzl. u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$  (Wasserbad). Nadeln aus W., F. 101—103°. Gibt bei der alkal. Hydrolyse *Benzylamin*. — *N-Äthoxymethylsuccinimid*,  $C_7H_{11}O_3N$ . Aus II mit sd.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. Kp.<sub>14</sub> 151—152°, Kp. 262°, Nadeln, F. 31—32°, ll. in W., A., wl. in Ä. — *N-Acetoxyethylsuccinimid*,  $C_7H_9O_4N$ . Aus I mit Acetanhydrid in sd. Pyridin, etwas W. zusetzen, im Vakuum dest. Kp. 290°, Nadeln aus A. + Ä., F. 51°, ll. in W., A., wl. in Ä. — Für die Überführung dieser Verb. in Pyrrolbasen muß das Zn-Pulver vom ZnO mittels verd. HCl befreit u. im H-Strom bei 300° getrocknet werden. Man erhitzt das Gemisch im H-Strom auf 400—450°, löst das Destillat in Ä. u. dest. im Vakuum. Das Prod. geht unter 14 mm zwischen 60 u. 125° über, sämtliche Fraktionen geben die Fichtenspankr., sind wl. in W., ll. in Säuren u. reduzieren ammoniakal. Ag-Lsg. Die Hauptfraktion, Kp.<sub>14</sub> ca. 110°, gibt für *N-Acetoxyethylpyrrol* etwas zu hohe

N-Zahlen. Ein Teil ist offenbar entacetyliert worden, was auch daraus hervorgeht, daß aus der letzten Fraktion etwas N-Methylsuccinimid isoliert werden konnte. (Helv. chim. Acta 8. 567—71. 1925. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

**Rikō Majima** und **Munio Kotake**, *Synthetische Versuche in der Indolgruppe*. V. Die Synthese des  $\beta$ -Indolyläthanolamins. (IV. vgl. MAJIMA, SNIGEMATSU u. ROKKAKU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1453; C. 1924. II. 2033.) Die für diese Synthese zunächst beabsichtigte Kondensation von  $\beta$ -Indolaldehyd mit Nitromethan ging nicht leicht vor sich, wahrscheinlich, weil in jenem die Indolenform gegenüber der Indolform, besonders bei alkal. Rk., vorherrscht. Es wurde deshalb für die Kondensation der nur in der Indolform existenzfähige N-Acetyl- $\beta$ -indolaldehyd (I.) benutzt. Um bei Acetylierung des Indolaldehyds die Formylgruppe zu schützen, wurde er anfangs durch Einw. erst von Anilin u. HCl, dann von Alkali in Indalanilin verwandelt, das bei Erwärmen mit  $(C_2H_5O)_2O$  u.  $NaC_2H_3O_2$  unter gleichzeitiger Entanilierung I. bildet. Es zeigte sich dann aber, daß der Indolaldehyd auch bei direkter Behandlung mit diesen Reagenzien, ohne nach Art der Perkinschen Rk. zu reagieren, in guter Ausbeute I. liefert, zugleich kleine Mengen N-Acetyl- $\beta$ -indaldiacetat liefernd. I. entsteht höchstwahrscheinlich auch zuerst bei der von ELLINGER u. FLAMAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3029; C. 1907. II. 702) ausgeführten Kondensation von  $\beta$ -Indolaldehyd mit Hippursäure sowie bei der von Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3859; C. 1923. I. 322) ausgeführten mit Hydantoin. Die Kondensation von I. mit Nitromethan gelang nur bei bestimmter Temp. (am besten bei 30° unter Schütteln während 200—250 Stdn.) u. nur in Ggw. von  $KHCO_3$  bei bestimmter Konz. (10%). Die erhaltene Verb. II. ist sehr unbeständig gegen Alkali,

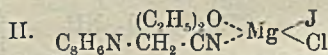
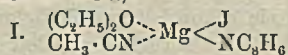


durch das sie schon bei gewöhnlicher Temp. in  $\beta$ -Indolaldehyd zurückverwandelt wird, u. geht durch Behandlung mit  $(C_2H_5O)_2O$  u.  $NaC_2H_3O_2$  in N-Acetyl- $\beta$ -[ $\omega$ -nitrovinyl]-indol über. Die Red. von II. zu III. gelang nicht gut mit Al-Amalgam, Fe + Essigsäure, Zn + Essigsäure, auch nicht katalyt. mit Pt-Schwarz, wohl aber mit  $SnCl_2$  in HCl-haltiger Eg.-Lsg., wobei ein Sn-Doppelsalz abgeschieden wird. Das durch Entacetylierung gewonnene  $\beta$ -Indolyläthanolamin läßt sich wegen seiner großen Veränderlichkeit nur als Pikrat isolieren. Durch weiteres Acetylieren von III. wurde N-Acetyl- $\beta$ -indolyldiacetyläthanolamin gewonnen, durch dessen teilweise Verseifung mit berechneter Menge KOH  $\beta$ -Indolyldiacetyläthanolamin.

Versuche.  $\beta$ -Indalanilin,  $C_{15}H_{12}N_2$ , farblos, kristallin. Chlorhydrat,  $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ , aus alkoh. Lsg. durch Ä., gelbe Nadeln, Zers. 240—246°;  $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl$ , aus der Lsg. des vorigen in w. HCl bei Abkühlen, rote Nadeln, Zers. gegen 200°. — N-Acetyl- $\beta$ -indolaldehyd,  $C_{11}H_9O_2N$  (I.), Prismen (aus Essigester), F. 161—164°. — N-Acetyl- $\beta$ -indaldiacetat,  $C_{15}H_{17}O_4N$ , Krystalle (aus Essigester, worin leichter l. als die vorige Verb.), F. 154°. — N-Acetyl- $\beta$ -indolaldehydanilinchlorhydrat,  $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ , bei Zugabe von konz. HCl zu mit Anilin u. h. W. versetztem N-Acetyl- $\beta$ -indolaldehyd, gelbe Krystalle, wl. in Ä., Bzl. u. Essigester, l. in  $CH_2O$  u. A., F. 191—194° (aus A.). — N-Acetyl- $\beta$ -indolyl- $\omega$ -nitroäthanol,  $C_{12}H_{12}O_3N_2$  (II.), aus Acetonlsg. durch PAe. gefällt, dann wiederholt aus Essigester kristallisiert, Prismen, F. 138,5—140,5°, ll. in Aceton u. Essigester, l. in Chlf.,  $CH_2O$  u. A., wl. in Bzl. u. PAe. — N-Acetyl- $\beta$ -[ $\omega$ -nitrovinyl]-indol,  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 189—192°. — N-Acetyl- $\beta$ -indolyläthanolamin (III.). Chlorhydrat, farblose Blätter, anscheinend mit Krystallw., F. teilweise

53—57°, vollständig (entwässert?) 163—166°. *Pt.-Salz*,  $(C_{12}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , schwach bräunliche Krystalle, Schwärzung gegen 200°, Zers. ca. 225°. *Pikrat*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln, F. 174—176° (Zers.). —  $\beta$ -*Indolyläthanolamin*. *Pikrat*,  $C_{10}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ , orangefarbige Krystalle, Zers. 188°. — [*N-Acetyl- $\beta$ -indolyl*]-*N,O-diacetyläthanolamin*,  $C_{16}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5N \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , seidige Nadeln (aus PAe.), F. 68—71°. —  $\beta$ -*Indolylyl-N,O-diacetyläthanolamin*,  $C_{14}H_{16}O_3N_2$ , seidige Nadeln (aus Aceton u. PAe.), Zers. 202—204°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2037—41. 1925.) SPIEGEL.

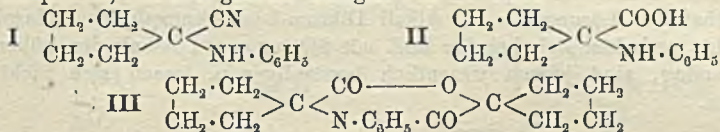
Rikō Majima und Toshio Hoshino, *Synthetische Versuche in der Indolgruppe*. VI. *Eine neue Synthese von  $\beta$ -Indolylylalkylaminen*. (V. vgl. vorst. Ref.)  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*äthylamin* bietet wegen seiner Zusammenhänge mit physiol. wichtigen Substanzen Interesse. Da MAJIMA u. MIYAGAWA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1455; C. 1924. II. 2034) durch Einw. von CNCl auf Indolylmagnesiumjodid leicht  $\beta$ -Cyanindol darstellen konnten, scheint das CN-Radikal gegen die genannte Mg-Verb. ziemlich indifferent zu sein. In der Tat gab diese mit *Acetonitril* in der Kälte zwar eine Molekularverb., im Sinne von MEISENHEIMER als I. zu formulieren, die sich als grünlichgrauer Sirup ausschied, aber selbst bei 70° keine Veränderung erlitt u. mit W. lediglich Acetonitril zurückbildete. Mit *Chloracetonitril* dagegen entstand zunächst ein ähnlicher Sirup, der aber bei 60—70° plötzlich dicker u. bräunlichrot wurde, wohl unter Übergang in II., u. nun mit W. in befriedigender Ausbeute  $\beta$ -*Indolylylacetonitril* ergab. Dieses ließ sich durch Kochen mit Alkali glatt zu  $\beta$ -*Indolylessigsäure* verseifen u. lieferte mit Na in sd. A.  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*äthylamin* unter gleichzeitiger B. von etwas *Skatol* u. *HCN*. Bei andauerndem Kochen mit Eg. u. Zn-Staub gab es eine kleine Menge  $\beta$ -*Indolylylacetamid* (der größte Teil blieb unverändert). Analog entstehen mit  $\beta$ -*Chlorpropionitril*  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propionitril* u. weiterhin  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propionsäure* bzw.  $\gamma$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propylamin* (ohne B. von Äthylindol u. *HCN*).



Versuche.  $\beta$ -*Indolylylacetonitril*,  $C_{10}H_8N_2$ , Öl,  $Kp_{0.2}$  160°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm. außer Lg., in Kältemischung aus Eis u. NaCl nicht krystallisierend. *Pikrat*, orangefarbige Nadeln (aus A.), F. 127—128°. —  $\beta$ -*Indolylessigsäure*,  $C_{10}H_8O_3N$ , blätterige Krystalle (aus h. W.), Zers. 164,5—165°. *Pikrat*, Zers. 178°. —  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propionitril*,  $C_{11}H_{10}N_2$ , Krystalle (aus Bzl.), F. 67—68°,  $Kp_1$  gegen 200°, ll. in den meisten organ. Lösungsmm., wl. in k. Bzl., swl. in h. Lg. u. W. *Pikrat*, rote Nadeln, F. 123,5—124,5°. —  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propionsäure*,  $C_{11}H_{10}O_3N$ , F. 133—134°. *Pikrat*, F. 141—143°. —  $\beta$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*äthylamin*,  $C_{10}H_{12}N_2$ , Nadeln (aus h. Lg.), F. 114,5—115,5°. *Chlorhydrat*, Nadeln, Zers. 248—249°, zl. in h. W. *Pikrat*, aus Bzl.-Lsg. der Base mit äth. Pikrinsäurelsg., Prismen, Zers. 242 bis 243°. *Acetat*, aus alkoh. Lsg. der Base mit Eg. Verliert bei 56° im Vakuum  $\frac{1}{2}$  Mol. W., F. dann 135—136°. —  $\beta$ -*Indolylylacetamid*,  $C_{10}H_{10}ON_2$ , Nadeln (aus h. W.), F. 150—151°. —  $\gamma$ -( $\beta$ -*Indolylyl*)-*propylamin*, Krystalle (bei Verreiben mit PAe.), F. 60—64°, sehr hygroskop., wl. in w. W. *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{15}N_2Cl$ , F. 169—170° (aus absol. A.). *Pikrat*,  $C_{17}H_{17}O_7N_5 \cdot 3H_2O$ , rote Nadeln (aus W.), Schäumen gegen 103°, Zerfließen zu roter Fl. 146—149°. Wasserfrei im Vakuum bei Temp. von sd. Aceton, dann von sd. Bzl., gelb, F. 155—156°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2042 bis 2046. 1925. Sendai [Japan], Univ. Tokio, Forschungsanst. f. Physik u. Chem.) SP.

Sydney Glenn Preston Plant und John Ernest Facer, *Die Synthese und Reaktionen der 1-Anilino-cyclopentan-1-carbonsäure*. (Vgl. SIDGWICK u. PLANT, Journ. Chem. Soc. London 127. 209; C. 1925. I. 1603.) Aus cyclo-Pentanonecyanhydrin entsteht mit Anilin 1-*Anilino-1-cyano-cyclopentan* (I) u. daraus über das Amid die 1-*Anilino-cyclopentan-1-carbonsäure* (II). Diese Säure verliert, über den F. erhitzt,

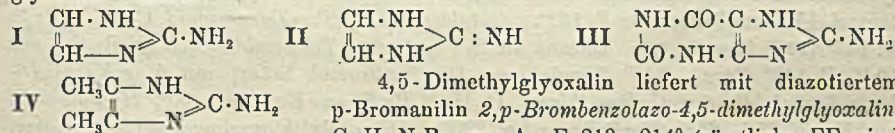
Anilin u. W. u. liefert *1,1'-Oxy-cyclo-pentan-1'-carboxylylanilino-cyclo-pentan-1-carbonsäurelacton* (III). Die Verb. ist nicht basisch, löst sich langsam in k. NaOH u. wird langsam durch HCl wieder gefällt. Anilin u. NH<sub>3</sub> wirken bei 170° u. 220° nicht ein. Eine Schmelze von II mit Na-Äthylat u. KOH gab kein *ψ*-Indoxyl-spiro-cyclo-pentan, sondern größere Mengen von Carbazol.



cyclo-Pentanonbisulfit liefert mit KCN das Cyanhydrin u. dieses mit Anilin 12 Stdn. gekocht *1-Anilino-1-cyan-cyclo-pentan*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (I), aus A., F. 58°. I gibt 2 Tage in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. u. auf Eis gegossen *1-Anilino-cyclo-pentan-1-carbonsäureamid*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus A., F. 161°, *Nitrosamin*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 122°. Das Amid liefert mit HCl verseift *1-Anilino-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, (II) aus Xylol, F. 162°, *Nitrosamin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 124° (Zers.). II gibt auf 230° erhitzt *1,1'-Oxy-cyclo-pentan-1'-carboxylylanilino-cyclo-pentan-1-carbonsäurelacton*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N (III), aus PAc., F. 142°. Säure II liefert mit Essigsäureanhydrid in Bzl. gekocht *1-Acetylanilino-cyclo-pentan-1-carbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus Aceton, F. 195°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2037—40. 1925. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

TAUBE.

Richard Burtles und Frank Lee Pyman, *2-Amino-4,5-dimethylglyoxalin*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 581; C. 1925. II. 35.) Das 2-Aminoglyoxalin I läßt sich im Gegensatz zu den 4- u. 5-Amino-1,5 u. 1,4-Dimethylglyoxalinen nicht diazotieren u. gibt kein Benzylidenderiv., weshalb ihm die tautomere Formel II zugeschrieben worden ist. Andererseits reagiert 8-Aminoxanthin III leicht in der oben erwähnten Weise u. unterscheidet sich im Glyoxalinring von der genannten Verb. nur durch die Unmöglichkeit einer Substitution in 4- u. 5-Stellung. Zur Klärung dieser Fragen stellen Vff. das *2-Amino-4,5-dimethylglyoxalin* IV her u. stellen fest, daß sich die Verb. gegen salpetrige Säure genau wie 2-Aminoglyoxalin verhält.

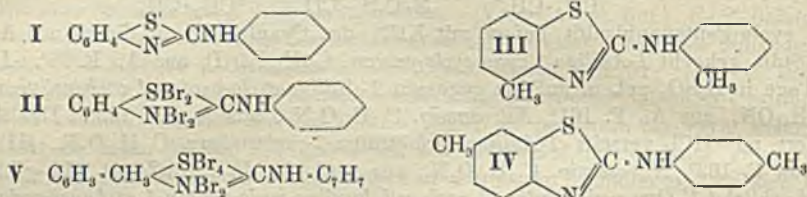


4,5-Dimethylglyoxalin liefert mit diazotiertem p-Bromanilin *2,p-Brombenzolazo-4,5-dimethylglyoxalin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A. F. 213—214° (sämtliche FF. sind korr.). *Hydrochlorid*, F. 135°. Durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl entsteht daraus *2-Amino-4,5-dimethylglyoxalin* (IV) C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, *Hydrochlorid*, F. 289°, *Carbonat*, F. 144°, *Pikrat*, F. 245°. Des Carbonat liefert mit Essigsäureanhydrid *2-Acetylamino-4,5-dimethylglyoxalin*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus W. F. 270°. p-Bromanilin liefert diazotiert u. mit 4(5)-Methylglyoxalin zur Rk. gebracht, *2,p-Brombenzolazo-4(5)-methylglyoxalin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A. F. 225—226° u. *5(4),p-Brombenzolazo-4(5)-methylglyoxalin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A. F. 238°, *Hydrochlorid*, F. 188° (Zers.). 2,p-Brombenzolazo-4(5)-methylglyoxalin liefert mit Zn in Eg. reduziert, p-Bromanilin u. Alacreatinin, als Pikrat vom F. 212° (Zers.) isoliert. *Hydrochlorid* vom F. 202°. Die Red. mit SnCl<sub>2</sub> in der Hitze liefert p-Bromanilin, wenig Guanidin, Alacreatinipikrat u. *2-Amino-4(5)-methylglyoxalinpikrat*, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus A. F. 186—187°. Die Red. mit SnCl<sub>2</sub> in der Kälte führt zu p-Bromanilin u. Alacreatinin, als Pikrat isoliert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2012—18. 1925. Manchester, Technolog. municipal Coll.)

TAUBE.

Robert Fergus Hunter, *Aminobenzthiazole*. I. *1-Anilinobenzthiazol und seine Tolyhomologen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 1318. 1488; C. 1925. II.

1043. 1968.) Die B. von Thiazolen I aus Thiocarbamiden führt über das Tetrabromid II, welchem wahrscheinlich Perbromidstruktur zukommt. Di-*o*-tolylthiocarbamid liefert bei der Bromierung in Chlf. zunächst ein Hexabromid V, die *p*-Verb. ein Tetrabromid VI, diese Bromide verlieren an der Luft Br u. geben beständige Tribromide. Die Bromide geben bei der Red. die entsprechenden Thiazole, mit hydroxylhaltigen Lösungsm. u. Alkali Dibrom-1-toluidinmethylbenzthiazole. Die Tribromide verhalten sich bei der Red. mit SO<sub>2</sub> u. gegen Alkali den höheren Bromiden analog, sind jedoch wesentlich beständiger u. lassen sich nicht weiter bromieren.



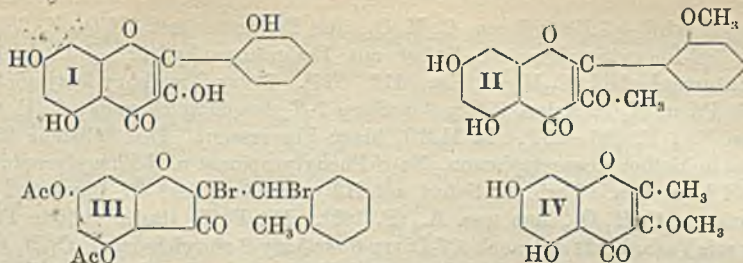
5-Diphenylthiocarbamid liefert in Chlf. bromiert das Tetrabromid vom F. 112° (Zers.) u. dieses mit SO<sub>2</sub> 1-Anilinobenzthiazol (I) aus Essigäther F. 159°. Acetylderiv. aus Essigäther F. 158°. Das Tetrabromid II entsteht durch Bromierung von Thiocarbamid in Chlf. u. zeigt F. 117° (Zers.) nicht 136° (vgl. HUGERSHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3121.) Das Tetrabromid verliert an der Luft Br u. gibt 1-Anilinobenzthiazoltribromid, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S, aus Chlf. F. 125° (Sinterung bei 120°). Di-*o*-tolylthiocarbamid liefert bei der Bromierung in Chlf. ein Tribromid, welches weiter bei der Red. wie oben 1,0-Toluidin-3-methylbenzthiazol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (III), aus Essigäther u. A. F. 135° (Sinterung) Acetylderiv. Sinterung bei 77°. — 1,0-Toluidin-3-methylbenzthiazolhexabromid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>S, Br-Verlust bei 60°, F. 76—78°, an der Luft daraus das Tribromid, (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>, aus Chlf. F. 250° (Zers.) Verfarbung bei 205°. Aus beiden Bromiden entsteht beim Kochen in A. Dibrom-1,0-toluidin-3-methylbenzthiazol, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S, aus A. F. 205°, Hydrobromid F. 280° (Zers.). Di-*p*-tolylthiocarbamid liefert wie oben bromiert u. reduziert 1, *p*-Toluidin-5-methylbenzthiazol (IV), aus Essigäther F. 162°. Acetylderiv. F. 158°. Tetrabromid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>S, F. 145° (140° Erweichen). Daraus an der Luft das Tribromid, (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>, aus Chlf. F. 148° (Zers.) (145° Erweichen). Das Tribromid liefert mit A. gekocht Dibrom-1, *p*-toluidin-5-methylbenzthiazol, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S, aus Eg. 159—160°, Hydrobromid aus Eg. F. 256—258° (Verfarbung bei 220°). Di-*m*-tolylthiocarbamid gibt wie oben bromiert u. reduziert 1, *m*-Toluidin-*m*-toluthiazol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S, aus Essigäther F. 184 bis 186°. — 1, *m*-Toluidin-*m*-toluthiazolhexabromidhydrobromid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>S·HBr, F. über 200° (Verfarbung bei 187°). Daraus an der Luft 1, *m*-Toluidin-*m*-toluthiazoltribromidhydrobromid, (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>, aus Chlf. Sinterung bei 190°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2023—28. 1925. London, Imp. Coll. für Wissenschaft u. Technik.)

TAUBE.

Jan Kalf und Robert Robinson, Eine Synthese des Datiscetins. (Vgl. KALFF u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 127. 181; C. 1925. I. 1604.) Das Datiscetin ist von LEŚKIEWICZ u. MARCHLEWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1599; C. 1914. II. 141) als 3,5,7,2'-Tetraoxyflavon (I) angesprochen worden. Diese Verb. läßt sich aus *o*-Methoxyphloracetophenon mit *o*-Methoxybenzoesäureanhydrid u. *o*-methoxybenzoesäurem Na bei 180° als 3,2'-Dimethyläther (II) herstellen u. daraus mit HJ das freie Datiscetin.

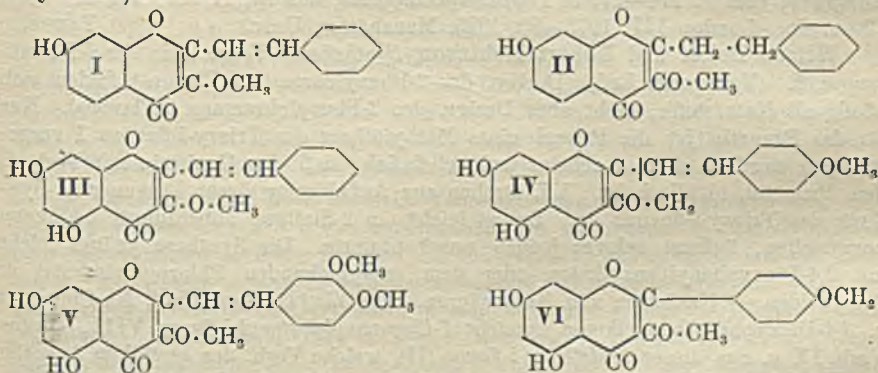
*o*-Methoxybenzaldehyd (aus Salicylaldehyd u. Dimethylsulfat), 4,6-Dioxyumaranon u. Essigsäureanhydrid liefern 2-*o*-Methoxybenzyliden-4,6-diacetoxyumaranon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus Eg., F. 174°, unl. in wss. NaOH, wl. in A. u. Bzl., ll. in Chlf. ---





*Dibromid*,  $C_{20}H_{16}O_7Br_2$  (III), aus h. A., F. 163° (Zers.). *o*-Methoxybenzoesäure (aus Salicylsäure u. Dimethylsulfat) liefert mit  $COCl_2$  das Anhydrid, welches mit *o*-Methoxyphloracetophenon u. *o*-methoxybenzoesäurem Na 3 Stdn. auf 180° erhitzt wird. Das Reaktionsprod. wird mit wss. KOH zers. u. liefert mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid 3,7'-*Dimethoxy-5,7-diacetoxyflavon*,  $C_{24}H_{18}O_8$ , aus Methylalkohol, F. 141,5—142,5°. Durch Hydrolyse mit KOH daraus 3,7'-*Dimethoxy-5,7-dioxyflavon*,  $C_{18}H_{14}O_4(OCH_3)_2$  (II), aus A., F. 218—219°, in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  schwarzgrüne Färbung. Durch Verseifen der Methoxyle mit HJ entsteht aus II *Datisectin*,  $C_{16}H_{10}O_6$  (I), aus A., F. 276°. — *Tetraacetylderiv.*,  $C_{28}H_{18}O_{10}$ , aus A., F. 141°. — *Benzoylderiv.*, aus Eg., F. 191—192°. *Datisectindimethyläther* liefert mit Methyljodid u. KOH methyliert 3,7,7'-*Trimethoxy-5-oxyflavon*,  $C_{15}H_{10}O_5(OCH_3)_3$ , aus Methylalkohol, F. 111—112,5°. *o*-Methoxyphloracetophenon, *o*-Acetoxybenzoesäureanhydrid u. *o*-acetoxybenzoesäures Na liefern zusammen erhitzt u. wie II aufgearbeitet 3-Methoxy-5,7-dioxy-2-methylchromon,  $C_{10}H_8O_4(OCH_3)$  (IV), aus wss. A., F. 223—224°. Dieselbe Substanz läßt sich ebenfalls aus *o*-Methoxyphloracetophenon, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid herstellen. Vergleiche mit einem älteren, als *Datisectin* bezeichneten Präparat (Kollektion SCHUNCK) ergaben, daß dasselbe stark mit Galangin verunreinigt war, wodurch sich der niedrige F. von 235—240° erklärt. Das beigemengte Galangin läßt sich auch durch Krystallisation aus A. nicht entfernen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1968—73. 1925.) TAUBE.

Robert Robinson und Junzo Shinoda, *Eine Synthese einiger 2-Styryloxychromone*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden eine Reihe von Styryloxychromonen synthetisiert, welche die Styrylanaloga von Pflanzenstoffen, wie Galangin, Kämpferol u. Quercetin, darstellen.

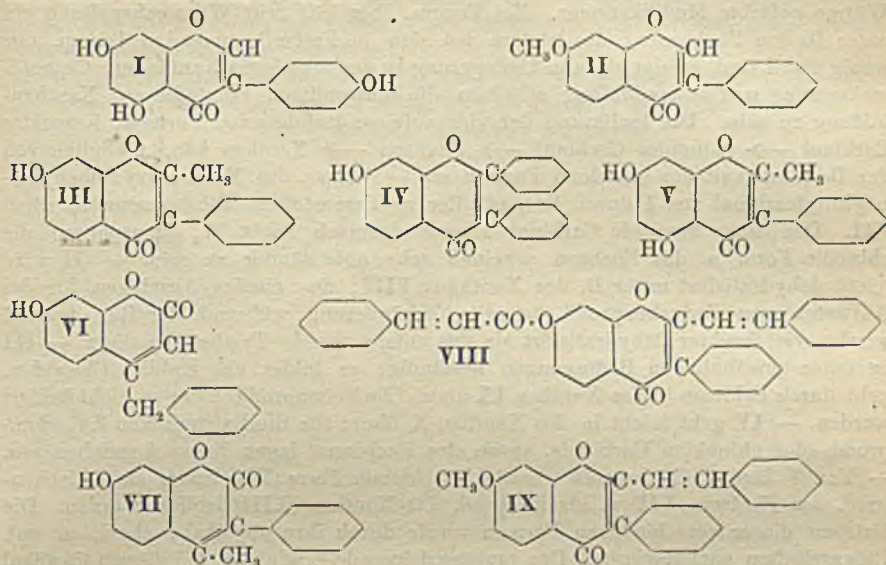


*o*-Methoxyresacetophenon, Na-Cinnamat u. Zimtsäureanhydrid liefern 7-Oxy-3-methoxy-2-styrylchromon,  $C_{18}H_{14}O_4$  (I), aus Eg., F. 250°, wl. in A. u. Eg., mit  $FeCl_3$  keine Färbung. Durch Verseifen mit HJ daraus 3,7-Dioxy-2-styrylchromon,  $C_{17}H_{12}O_4$ , aus Methylalkohol, F. 257°. Die Verb. zieht auf Metallbeizen. Zum Vergleich der

Färbungen wird *3,7-Dioxyflavon*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , aus Essigester mit  $1H_2O$ , F.  $258^\circ$ , hergestellt.  $\beta$ -Phenylpropionsäure liefert mit Essigsäureanhydrid erhitzt  $\beta$ -Phenylpropionsäureanhydrid,  $C_{18}H_{18}O_6$ , Kp.<sub>14</sub>  $216-217^\circ$ . 7-Oxy-3-methoxy-2-styrylchromon gibt mit Pd u.  $H_2$  reduziert *7-Oxy-3-methoxy-2- $\beta$ -phenyläthylchromon*,  $C_{18}H_{16}O_4$  (II), aus wss. Eg., F.  $186-187^\circ$ . In  $H_2SO_4$  blaue Fluorescenz. Die Substanz läßt sich auch aus  $\omega$ -Methoxyresacetophenon, Na- $\beta$ -Phenylpropionat u.  $\beta$ -Phenylpropionsäureanhydrid herstellen. Verb. II liefert mit HJ entmethoxyliert *3,7-Dioxy-2- $\beta$ -phenyläthylchromon*,  $C_{17}H_{14}O_4$ , aus wss. A., F.  $169^\circ$ . Mit  $FeCl_3$  starke violette Färbung. Analog wie Verb. I läßt sich auch *5,7-Dioxy-3-methoxy-2-styrylchromon*,  $C_{18}H_{14}O_5$  (III), aus Eg., F.  $241^\circ$ , herstellen, in  $H_2SO_4$  grüne Fluorescenz. Durch Entmethoxylierung aus III *3,5,7-Trioxy-2-styrylchromon*,  $C_{17}H_{12}O_6$ , aus A., F.  $249^\circ$ . Die Verb. ist das Styrylanalogon zum Galangin. *Triacetylderiv.*, aus A., F.  $215-216^\circ$ . 4-Methoxyzimsäure (aus Anisaldehyd, Malonsäure u. Pyridin) liefert mit Essigsäureanhydrid erhitzt *4-Methoxyzimsäureanhydrid*,  $C_{20}H_{18}O_5$ , aus Essigester, F.  $119-120^\circ$ . Das Anhydrid entsteht gleichfalls aus der Säure u. dem Chlorid. (Aus Säure u. Thionylchlorid) in Chlf. mit Pyridin. p-Methoxybenzoesäure bildet nur sehr schwer ein Anhydrid.  $\omega$ -Methoxyphloracetophenon, 4-Methoxyzimsäureanhydrid u. 4-methoxyzimsäures Na liefern zusammen erhitzt *3,4'-Dimethoxy-5,7-dioxy-2-styrylchromon*,  $C_{19}H_{16}O_6$  (IV), aus Eg., F.  $228^\circ$ , in  $H_2SO_4$  grüngelbe Fluorescenz. IV liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. *3,7,4'-Trimethoxy-5-oxy-2-styrylchromon*,  $C_{20}H_{18}O_8$ , aus wss. Eg., F.  $156^\circ$ . 3,4-Dimethoxyzimsäure entsteht aus Veratrumaldehyd u. Malonsäure in Pyridin-Piperidin, oder aus Ferulasäure (aus Vanillin, Malonsäure u. Pyridin-Piperidin) durch Methylieren mit Dimethylsulfat. 3,4-Dimethoxyzimsäure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *3,4-Dimethoxyzimsäureanhydrid*,  $C_{22}H_{22}O_7$ , aus Essigester, F.  $174-175^\circ$ .  $\omega$ -Methoxyphloracetophenon, 3,4-Dimethoxyzimsäureanhydrid u. 3,4-dimethoxyzimsäures Na liefern *3,3',4'-Trimethoxy-5,7-dioxy-2-styrylchromon*,  $C_{20}H_{18}O_7$  (V), aus Methylalkohol mit  $1H_2O$ , F. wasserfrei  $233-234^\circ$ , mit  $FeCl_3$  braune Färbung. V gibt mit Dimethylsulfat methyliert *3,7,3',4'-Tetramethoxy-5-oxy-2-styrylchromon*,  $C_{22}H_{20}O_7$ , aus Essigester, F.  $203-204^\circ$ . Anissäureanhydrid (aus Anissäure u. Essigsäureanhydrid),  $\omega$ -Methoxyphloracetophenon u. anissaures Na liefern *3,4'-Dimethoxy-5,7-dioxyflavon*,  $C_{17}H_{14}O_6$  (VI), aus wss. Eg., F.  $234^\circ$ . Die Substanz ist Kämpferoldimethyläther u. ist wl. in h. Methylalkohol, mit  $FeCl_3$  violette Farbrk., in  $H_2SO_4$  blaugrüne Fluorescenz. Entmethoxylieren liefert leicht *Kämpferol* vom F.  $276-277^\circ$ . *Tetraacetylkämpferol*, aus A., F.  $181-182^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 127. 1973-80. 1925. Manchester, Univ.) TAUBE.

Wilson Baker und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der i-Flavongruppe*. I. (Vgl. vorst. Ref.) Derivv. des 2-Phenylchromons (Flavons) finden sich häufig als Naturstoffe, nicht aber Derivv. des 3-Phenylchromons (i-Flavons). Nur für das Prunetin ist die Formel eines Methyläthers des Trioxy-i-flavons I vorge schlagen worden. Ferner scheint wahrscheinlich, daß das Genistein mit Verb. I, dem Prunetol, identisch ist. Vf. streben zur Aufklärung dieser Fragen eine Synthese des Trioxy-i-flavons an. Es ist leicht, in 2-Stellung substituierte i-Flavone herzustellen, äußerst schwer jedoch unsubstituierte. Die Synthese gelingt leicht mit 2,4-Dioxyphenylbenzylketon oder dem entsprechenden Phloroglucinderiv. u. Anhydriden + Na-Salzen von Ketonsäuren, aus Zimsäureanhydrid, Na-Cinnamat u. 2,4-Dioxyphenylbenzylketon entsteht *7-Cinnamoyl-2-styryl-i-flavon VIII*, daraus Verb. IX u. aus dieser *7-Methoxy-i-flavon (II)*, welche Verb. der gestellten Aufgabe einer Synthese des Trioxy-i-flavons am nächsten kommt. GHOSH (Journ. Chem. Soc. London 109. 105; C. 1916. I. 93) u. JACOBSON u. GHOSH (Journ. Chem. Soc. London 107. 1051; C. 1915. II. 744) haben Verbb. hergestellt, denen sie die Formeln III, IV u. V zugeschrieben haben. Vf. haben nunmehr dieselben Verbb. nach ihrer Synthese hergestellt u. kommen zu dem Schluß, daß die Verbb. der

genannten Forscher Derivv. des  $\alpha$ -Pyrons sind, u. anstatt Formel III kommt einer von ihnen sicher Formel VII zu.

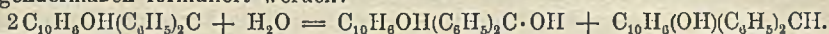


Versuche. 2,4-Dioxyphenylbenzylketon liefert mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid 7-Acetoxy-2-methyl-i-flavon,  $C_{18}H_{14}O_4$ , aus A. F. 162°, daraus durch Verseifen 7-Oxy-2-methyl-i-flavon,  $C_{16}H_{12}O_3$  (III), aus Methylalkohol, F. 240°, Methyläther,  $C_{17}H_{14}O_3$ , aus wss. A., F. 135,5°. Resorcin liefert mit  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester in konz.  $H_2SO_4$  7-Oxy-4-benzylcoumarin,  $C_{16}H_{12}O_3$  (VI), aus A., F. 225 bis 226°, in  $H_2SO_4$  blauviolette Fluoreszenz. 2,4,6-Trioxyphenylbenzylketon liefert wie oben 5,7-Dioxy-2-methyl-i-flavon,  $C_{16}H_{12}O_4$  (V), aus A., F. 228°. Diacetylderiv.,  $C_{20}H_{16}O_6$ , aus A., F. 169. 7-Monomethyläther, aus Methylalkohol, F. 186—187°. 2,4-Dioxyphenylbenzylketon, Benzoesäureanhydrid u. benzoesaures Na liefern zusammen erhitzt 7-Oxy-3-phenylflavon (7-Oxy-2-phenyl-i-flavon),  $C_{21}H_{14}O_3$  (IV), aus A., F. 270—271° in  $H_2SO_4$  blaugrüne Fluorescenz. Acetylderiv.,  $C_{23}H_{16}O_4$ , aus Eg., F. 208—209°. 2,4-Dioxyphenylbenzylketon, Zimtsäure u. zimtsaures Na liefern 7-Cinnamoyloxy-2-styryl-i-flavon,  $C_{32}H_{22}O_4$  (VIII), aus Eg., F. 213—214°. Die Verb. liefert mit KOH erwärmt u. mit Dimethylsulfat methyliert 7-Methoxy-2-styryl-i-flavon,  $C_{24}H_{18}O_3$  (IX), aus A., F. 204—205° u. daraus durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Pyridin u. Entcarboxylierung 7-Methoxy-i-flavon,  $C_{16}H_{12}O_3$  (II), aus A., F. 155°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1981—86. 1925. Manchester, Univ.) TAUBE.

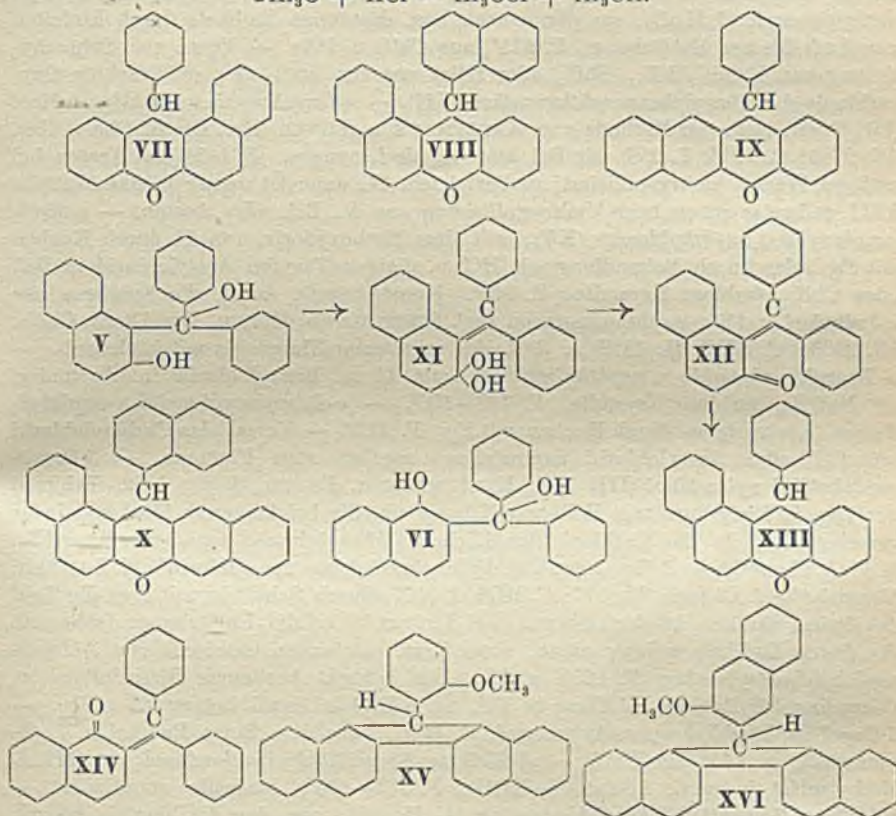
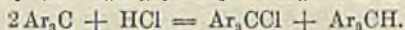
M. Gomberg und W. J. McGill, Tautomerie von o-Oxytriarylcarbinolen, welche Naphthylgruppen enthalten. Vf. untersuchen die Tautomerie in der Gruppe der o-Oxytriarylcarbinole, besonders den Einfluß von Naphthylgruppen auf die Tautomerie. Zur Unters. gelangten o-Monomethoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol (I), o-Oxyphenyldi- $\alpha$ -naphthylcarbinol (II), sowie dessen Methoxy- u. Benzyloxyderivv., 3-Oxy-2-naphthyldiphenylcarbinol (III) u. dessen Methoxy- u. Benzyloxyderivv., 3-Oxy-2-naphthyldi- $\alpha$ -naphthylcarbinol (IV) u. dessen Methoxyderiv., 2-Oxy-1-naphthyldiphenylcarbinol (V) u. dessen Methoxy- u. Benzyloxyderivv., sowie 1-Oxy-2-naphthyldiphenylcarbinol (VI) u. dessen Methoxyderiv. Zu gleicher Zeit wurde das Verh. der entsprechenden Hexaaryläthane untersucht. Die Stabilität des Chlorids von III ermöglichte die erstmalige Darst. eines freien Radikals, das eine freie Oxygruppe enthält, u. die Unters. seiner Rkk. in wss. Lsg. — Wie schon GOMBERG u. NISHIDA

(Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 190; C. 1923. I. 921) beobachtet haben, entstehen aus den farblosen Carbinolen in Lsgg. von Essigsäure, Bzl. oder Toluol bei mäßiger Wärme gefärbte Modifikationen. Bei Temp. über  $110^{\circ}$  tritt Wasserabspaltung ein unter B. von Fuchsonen; da letztere bei den in Frage kommenden Temp. nur wenig stabil sind, erfolgt alsdann Umlagerung zu den stabileren Xanthenen. Chinoidumlagerung u. Fuchsonbildung scheinen die notwendigen Vorstufen zur Xanthanbildung zu sein. Die Isolierung der vier aufeinanderfolgenden Formen: benzoides Carbinol  $\rightarrow$  chinoides Carbinol  $\rightarrow$  Fuchson  $\rightarrow$  Xanthan hängt lediglich von der Beständigkeit der einzelnen Formen ab. — Verss., das Mono-*o*-oxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol aus I durch Eutmethylierung darzustellen, führten zum Xanthan VII. Das freie benzoides Carbinol scheint demnach leicht W. abzuspalten; die chinoides Form u. das Fuchson scheinen sehr unbeständig zu sein. — II wird leicht dehydratisiert unter B. des Xanthans VIII; das einzige Anzeichen für das Auftreten von Zwischenprodd. ist die Farbänderung während der Rk. I u. II werden viel leichter dehydratisiert als das entsprechende Triphenylanaloge. — III ist unter gewöhnlichen Bedingungen beständig; es bildet ein stabiles Chlorid u. geht durch Erhitzen in das Xanthan IX über. Zwischenprodd. konnten nicht isoliert werden. — IV geht leicht in das Xanthan X über; für die Existenz von Zwischenprodd. (des chinoiden Carbinols, sowie des Fuchsons) lagen keine Anzeichen vor. — Von V konnte die benzoides, sowie die *chinoides Form* (XI), ferner als Zwischenprod. das *Fuchson* (XII) u. als Endprod. das Xanthan (XIII) isoliert werden. Die Existenz dieser verschiedenen Formen wurde durch ihre physikal., chem. u. opt. Eigenschaften nachgewiesen. Der tautomerisierende Einfluß ist bei diesem Carbinol so groß, daß bloßes Erhitzen seines Methoxy- u. Benzoyloxyderiv. in Essigsäure genügt, um die Methyl- bzw. Benzylgruppe unter quantitativer Fuchsonbildung abzuspalten. — Von VI wurde außer der benzoiden Carbinolform das entsprechende Fuchson XIV isoliert; letzteres scheint von den vier möglichen Umwandlungsformen die größte Stabilität zu besitzen, da es nicht gelang, es in das entsprechende Xanthan umzuwandeln. — Die Umlagerung zur *o*-chinoiden Form wird verhindert, wenn eine Methyl- oder Benzylgruppe den Hydroxylwasserstoff ersetzt hat. Die *o*-Methoxy- u. Benzoyloxyderiv. von I, III u. VI sind vollkommen beständig u. geben weder die chinoides Carbinolform, noch ein Fuchson oder Xanthan. Nur die Methoxy- u. Benzoyloxyderiv. von V spalten leicht die Methyl- bzw. Benzylgruppe ab unter B. des entsprechenden Fuchsons. — Die Methyl- u. Benzoyloxyderiv. von II u. IV ergeben bei der intramol. Kondensation Fluorene (XV bzw. XVI). Die Konst. von XV wurde durch die Synthese aus Di- $\alpha$ -naphthofluorenol u. *o*-Jodanisol durch die Grignardsche Rk. u. Red. des Fluorenols bewiesen. — Zwischen der Beständigkeit der Carbinole u. der Beständigkeit der Carbinolchloride u. der freien Radikale bestehen folgende Beziehungen: Die Carbinole, die sich verhältnismäßig schwer in tautomere Formen umlagern, ergeben stabile Chloride u. stabile freie Radikale. So werden aus dem stabilen Carbinol III, seinen Methoxy- u. Benzoyloxyderiv., sowie aus I stabile Chloride u. Radikale erhalten. Die Existenz von tautomeren Formen der Carbinole (besonders von stabilen Chinoiden u. Fuchsonen) begünstigt bei den Carbinolchloriden die Neigung zu Tautomerisation. Bei V u. VI existieren die Carbinolchloride nur vorübergehend in Lsg., wahrscheinlich in der chinoiden Form. — Zwei freie Radikale, 3-Methoxy-2-naphthyldiphenylmethyl u. 3-Benzoyloxy-2-naphthyldiphenylmethyl, konnten in kristallisiertem Zustande erhalten werden. Die Mol.-Gew.-Bestst. der entsprechenden Hexaaryläthane zeigen, daß letztere bei den Gefrierpunkten des *p*-Dichlorbenzols u. Naphthalins fast vollständig in freie Radikale dissoziiert sind. 3-Oxy-2-naphthyldiphenylmethyl u. Mono-*o*-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl konnten nicht in fester Form isoliert werden; doch zeigten die indirekten Mol.-Gew.-Bestst., daß auch deren entsprechende Hexa-

aryläthane zu 85–90%, teilweise über 100% in freie Radikale dissoziiert sind. — 3-Oxy-2-naphthylidiphenylmethyl ist als erstes freies Radikal mit einer freien Oxygruppe in Lsg. dargestellt worden. Mit NaOH entsteht nicht das Na-Salz des freien Radikals, sondern ein Gemisch des Methans u. des Carbinols; die Rk. muß folgendermaßen formuliert werden:



Diese Rk. ähnelt der Rk. zwischen HCl u. manchen freien Radikalen:



Versuchsteil. 4-Methoxy-1-oxotriphenylcarbinol, Darst. nach der Methode von GOMBERG u. SULLIVAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1829; C. 1923. I. 73); beim Erhitzen der essigsäuren Lsg. auf 100–110° erfolgt Rotbraunfärbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Dieselbe Färbung tritt mit Bzl. oder Toluol als Lösungsm. auf. Durch  $\frac{1}{4}$ -std. Kochen des farblosen Carbinols mit 70%ig. Essigsäure entsteht das chinoide Carbinol in orangefelben Krystallen. Durch 1-stg. Erhitzen auf 140° entsteht das entsprechende Fuchson, F. 156°; denselben F. haben das benzoide u. das chinoide Carbinol. Das gefärbte Carbinol wird schneller dehydratisiert als das farblose. — Mono-o-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol (I), aus Phenyl- $\alpha$ -naphthylketon u. der Mg-Verb. des o-Jodanisols, F. 156°, aus Bzl., Ausbeute 85%; beim Erhitzen mit Essigsäure tritt nur schwache Färbung auf, die beim Abkühlen nicht verschwindet; gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Dunkelblaufärbung. — Mono-o-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethan, aus I durch Red. mit Zinkstaub u. Essigsäure, farblose Nadeln aus Aceton, F. 134°. — Mono-o-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthyl-

chlormethan,  $C_{24}H_{10}OCl$ , aus I in benzol. Lsg. durch Einleiten von trockenem HCl (+  $CaCl_2$ ), Einengen unter vermindertem Druck, F.  $142^\circ$ , aus PAe. — *Mono-o-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl*, aus dem Carbinolchlorid in benzol. Lsg. durch Schütteln mit Ag; die Lsg. des freien Radikals ist dunkelrotbraun. Da die Isolierung des Radikals in fester Form nicht gelang, wurde die Dissoziation des *Dimethoxytetraphenylid- $\alpha$ -naphthyläthans* nach einer indirekten kryoskop. Methode der Mol.-Gew.-Best. (vgl. GOMBERG u. CONE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2037; C. 1904. II. 225) gemessen; sie betrug  $104-109\%$ . — *Mono-o-methoxydiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethylperoxyd*,  $C_{28}H_{18}O_4$ , aus der benzol. Lsg. des freien Radikals durch Einleiten von Luft bis zur Entfärbung, F.  $111^\circ$ , aus Chlf. u. PAe. — Verss. zur Entmethylierung von I (mit  $AlCl_3$ ,  $SbCl_3$  oder  $HBr$ ) ergaben statt des gewünschten Oxy-carbinols das *Phenylphenonaphthoxanthan* (VII). — *o-Oxyphenylid- $\alpha$ -naphthylcarbinol* (II), Darst. nach der Methode von KAUFFMANN u. EGNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3785; C. 1914. I. 250) mit Bzl. statt Ä. als Lösungsm., F.  $142^\circ$ , aus Aceton bei mäßiger Wärme umkrystallisiert; verliert leicht W. unter Übergang in das *Xanthan* VIII, teilweise schon beim Umkrystallisieren aus A., Bzl. oder Aceton. — *o-Methoxyphenylid- $\alpha$ -naphthylfluoren* (XV), aus dem Methoxyderiv. von II durch Kochen mit Eg. oder durch Behandlung mit HCl u. einigen Tropfen Acetylchlorid in Bzl. oder Chlf., farblose Krystalle, F.  $318^\circ$ . Konst.-Beweis durch die Synthese aus o-Jodanisol u. Di- $\alpha$ -naphthofluoren (vgl. SCHMIDLIN u. HUBER, Ber. Dtsch. Chem. 43. 2833; C. 1910. II. 1812) u. Red. des erhaltenen Fluorens mit Zinkstaub. — *o-Benzoyloxyphenylid- $\alpha$ -naphthylcarbinol*, aus II u. Benzoylchlorid in Acetonlsg. (+ NaOH), farblose Krystalle, F.  $149-150^\circ$ . — *o-Benzoyloxyphenylid- $\alpha$ -naphthylfluoren*, aus vorigem durch Kochen mit Eg., F.  $210^\circ$ . — Verss., das Carbinolchlorid mit HCl oder Acetylchlorid darzustellen, ergaben stets Fluorene. — *3-Oxy-2-naphthylidiphenylcarbinol* (III) (vgl. KAUFFMANN u. EGNER, l. c.); beim Erhitzen der Lsg. in Essigsäure tritt Hellbraunfärbung ein, die bei längerem Kochen wieder verschwindet, da das Carbinol allmählich in *Phenylpheno- $\beta$ -naphthoxanthan* (IX), F.  $171^\circ$ , übergeht. — *3-Oxy-2-naphthylidiphenylmethyl*, aus dem Chlorid (vgl. LAMMER, Monatshefte f. Chemie 35. 177; C. 1914. I. 1577) durch Schütteln mit Ag; die Lsg. des freien Radikals ist dunkelbraun, bei Luftzutritt erfolgt Entfärbung; Isolierung des festen Radikals gelang nicht, unter Zers. entstanden Gemische von *3-Oxy-2-naphthylidiphenylmethan* (F.  $125^\circ$ ) u. IX. Die indirekt bestimmte Dissoziation des *Dioxydinaphthyltetraphenyläthans* in Bzl. od. p-Dichlorbenzol betrug  $85-90\%$ . — *3-Oxy-2-naphthylidiphenylmethylperoxyd*,  $C_{26}H_{18}O_4$ , aus dem freien Radikal u. Luft-sauerstoff, F.  $145^\circ$ , aus Chlf. — *3-Methoxy-2-naphthylidiphenylcarbinol*, aus III u. Methylsulfat in verd. Aceton (+ KOH), F.  $175-176^\circ$ , Ausbeute quantitativ. — *3-Methoxy-2-naphthylidiphenylchloromethan*,  $C_{24}H_{18}OCl$ , aus dem Carbinol in benzol. Lsg. durch Einleiten von HCl (+  $CaCl_2$ ), F.  $129-130^\circ$ , aus PAe. — *3-Methoxy-2-naphthylidiphenylmethan*, aus vorigem mit Zn u. Eg., F.  $179-180^\circ$ . — *3-Methoxy-2-naphthylidiphenylmethyl*, aus dem Chlorid mit Ag in benzol. Lsg.; durch Verdampfen des Bzl. in  $CO_2$ -Atmosphäre gelang die Isolierung des festen Radikals, Umkrystallisation aus Aceton. Die Mol.-Gew.-Bestst. des *Dimethoxydinaphthyltetraphenyläthans* in p-Dichlorbenzol u. Naphthalin ergaben einen Dissoziationsgrad des Äthans von  $85-97\%$ . — *3-Methoxy-2-naphthylidiphenylmethylperoxyd*,  $C_{28}H_{18}O_4$ , aus dem freien Radikal in benzol. Lsg. durch Oxydation, F.  $169-170^\circ$ , Ausbeute  $75\%$ . — *3-Benzoyloxy-2-naphthylidiphenylcarbinol*,  $C_{30}H_{24}O_2$ , aus III u. Benzoylchlorid in verd. Aceton (+ KOH), F.  $165^\circ$ , aus Aceton. — *3-Benzoyloxy-2-naphthylidiphenylmethan*, aus vorigem durch Red. mit Zn u. Essigsäure, F.  $141^\circ$ . — *3-Benzoyloxy-2-naphthylidiphenylchloromethan*,  $C_{30}H_{22}OCl$ , aus dem Carbinol in äth. Lsg. mit HCl (+  $CaCl_2$ ), F.  $115^\circ$ . — *3-Benzoyloxy-2-naphthylidiphenylmethyl*, in festem Zustande wie die entsprechende Methoxyverb. isoliert; die benzol. Lsg. ist dunkelrot, bei geringer Konz. gelb. Die

Dissoziation des *Dibenzoyldinaphthyltetraphenyläthans* wurde in *p*-Dichlorbenzol u. Naphthalin zu 92–101% bestimmt. —  $\alpha$ -Naphthyl- $\alpha$ -naphtho- $\beta$ -naphthoxanthan,  $C_{23}H_{20}O$  (X), aus *3-Oxy-2-naphthylidi- $\alpha$ -naphthylcarbinol* (IV) (vgl. KAUFFMANN u. EGNER, l. c.) durch 2-stdg. Erhitzen in acet. Lsg. auf dem Dampfbad, F. 262° (Braunfärbung bei 250°); das Xanthan entsteht auch aus dem Carbinol in Essigsäure, Chlf. oder Bzl. — Wegen der Unbeständigkeit des Carbinols, sogar in inerten Lösungsm., konnte das Chlorid nicht dargestellt werden. — *3-Methoxy-2-naphthylidi- $\alpha$ -naphthylcarbinol*, aus IV mit Methylsulfat in Aceton (+ KOH), F. 252°, aus Chlf. + absol. A.,  $H_2SO_4$  löst dunkelblau. — *3-Methoxy-2-naphthylidi- $\alpha$ -naphtho-fluoren*,  $C_{23}H_{22}O$  (XVI), aus IV durch Erhitzen in Essigsäure, helle, kristallin. M., F. 241–242°. — Das Methoxycarbinolchlorid konnte nicht erhalten werden. — *2-Oxy-1-naphthylidiphenylcarbinol* (V), aus 2,1-Oxynaphthoesäuremethylester u. Phenyl-MgBr (3–4 Stdn. Dampfbad), farblose Krystalle aus A. (+ Tropfen  $NH_3$ ), F. 195 bis 198° (Rotfärbung bei 120°); Krystallsystem: orthorhomb., Extinktion: parallel. — *Chinoides Carbinol* (XI), aus vorigem durch Umkrystallisation aus A. (+ etwas Essigsäure), rötlichorangefarbene Krystalle, F. 140–145° (je nach Erhitzen); Krystallsystem: monoklin, Extinktion: manchmal parallel, manchmal geneigt. Bei längerem Erhitzen auf 140–145° geben die Krystalle W. ab unter Übergang in das feste Fuchson u. schm. dann wieder bei 195°. XI gibt leichter W. ab als V. — *o-Naphthofuchson* XII, aus V durch Kochen in essigsaurer Lsg., rote Nadeln, F. 198°; Krystallsystem: orthorhomb. oder monoklin, Extinktion: parallel für Nadeln. — *Phenylpheno- $\alpha$ -naphthoxanthan*,  $C_{23}H_{16}O$  (XIII), aus V durch längeres Kochen mit Essigsäure, farblose Krystalle, F. 172–173°. — *2-Methoxy-1-naphthylidiphenylcarbinol*, aus *2-Oxy-1-naphthylidiphenylcarbinol* (VI) durch Methylierung mit Methylsulfat in Aceton, F. 148–150°. — *o-Naphthofuchson* XIV, aus vorigem durch Erhitzen mit Eg. u. Einengen der roten Lsg. Dasselbe wurde auch aus dem Carbinol u. HCl- oder Acetylchlorid statt des Chlorids erhalten. — *2-Benzoyloxy-1-naphthylidiphenylcarbinol*, aus VI, F. 142°, Ausbente 95%; gibt beim Erhitzen XIV. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2392–2405. 1925. Ann Arbor [Michigan], Univ.) ZAN.

William Houghton Crowe, *Die Amino-4-pyridone*. Vf. untersucht die Nitrierung der Pyridone im Hinblick auf die nahe Verwandtschaft dieser Verbb. mit den arom. Phenolen. Die Angaben von KOENIGS u. FRETE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1187; C. 1924. II. 980) welche Forscher ebenfalls 4-Pyridone nitriert haben, stehen im Widerspruch zu den Befunden des Vfs. 4-Pyridon liefert mit rauchender  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  nitriert *3-Nitro-4-pyridon*,  $C_5H_4O_3N_2$ , aus W. F. 279°. Na-Salz. Durch Red. mit HCl u. Sn daraus *3-Amino-4-pyridon* als *Hydrochlorid*,  $C_5H_6ON_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , isoliert, *Chloroplatinat*. 4-Pyridon gibt mit rauchender  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  in der Hitze nitriert *3,5-Dinitro-4-pyridon*,  $C_5H_3O_5N_3$ , aus 50% Eg. Na-Salz. Durch Red. mit Ammoniumsulfid daraus *3-Nitro-5-amino-4-pyridon*, als *Hydrochlorid*,  $C_5H_5O_3N_3 \cdot HCl$ , isoliert. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2028–29. 1925. London, RALPH FOSTER Lab.) TAUBE.

Edward John Venn Conolly, *Homologe des 2,2'-Dichinolyls*. 6-Methylchinolin liefert mit Na erhitzt *6,6'-Dimethyl-2,2'-dichinolyl*,  $C_{20}H_{16}N_2$ , aus Bzl., F. 202,5 bis 203°. *Hydrochlorid*, *Pikrat* aus Eg., F. 282–283° (Zers.), swl. in Bzl. u. Chlf., *Jodäthylat*,  $C_{20}H_{16}N_2 \cdot C_2H_5J$ , aus A., F. 277–278°. 7-Methylchinolin liefert, wie oben behandelt, *7,7'-Dimethyl-2,2'-dichinolyl*,  $C_{20}H_{16}N_2$ , aus  $CCl_4$ , F. 208–209°, l. in A., Chlf. u.  $CCl_4$ . *Pikrat*, F. 285–286° (Zers.). *Jodäthylat*, aus A., F. 274–275° (Zers.). Ebenso liefert 8-Methylchinolin mit Na *8,8'-Dimethyl-2,2'-dichinolyl*,  $C_{20}H_{16}N_2$ , aus  $CCl_4$ , F. 147–147,5°, l. in Bzl., Chlf. u. A. *Pikrat*, aus Essigester, F. 264–265°. 6-Methylchinolin gibt mit KOH geschmolzen *2-Oxy-6-methylchinolin*, aus A., F. 232 bis 233°. Aus 6-Methylcarbostyryl u.  $PBr_3$  entsteht in der Hitze *2-Brom-6-methylchinolin*,  $C_{10}H_8NBr$ , aus A., F. 117–118°. *Pikrat*, aus A., F. 140,5°. *Jodäthylat*,

$C_{10}H_9NBr \cdot C_2H_5J$ , aus Essigester, F. 110—111°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2083—85. 1925. Nottingham, Univ. Coll.)  
TAUBE.

**Fritz Zetzsche, Hugo Silbermann und Georg Vieli**, *Beitrag zur Bildung von Phenolaten durch Metalle*. Vff. haben untersucht, in welchem Umfang sich *Metallphenolate* durch direkten Ersatz der H-Atome der Phenole durch Metalle darstellen lassen. Um hohe Tempp. zu vermeiden, wurde in organ. Lösungsm. gearbeitet. Nur sogenannte stark saure Phenole, besonders o-substituierte, sind genügend reaktionsfähig. In absol. trockenen Medien bleibt die Phenolatbildung aus, eine gewisse Menge W. muß zugegen sein. Letzteres wurde in Form von 96%ig. A. zugefügt. Jedoch besteht in diesem Punkte ein scharfes Optimum, z. B. für *8-Oxychinolin* + Mg in Toluol bei einer A.-Konz. von 2,5%. Noch schärfer tritt das Optimum in A. allein hervor, es liegt für *Salicylaldehyd* + Mg bei 72%ig. A. (Monohydrat). Die günstigste Phenolkonz. ist ca. 10%. Der Bereich der Phenolatbildung auf diesem Wege ist ein engerer als auf dem Wege doppelter Umsetzung, wie folgende Tabelle erkennen läßt:

Es reagieren mit:	Mg	Zn	Fe <sup>II</sup>	Cd	Ni	Co	Cu
Salicylaldehyd . . . . .	+	+	+	+	+	+	+
o-Vanillin . . . . .	+	+	+	+	+	+	+
Salicylaldehydanil . . . . .	—	—	+	+	+	+	+
Salicylaldehydphenylhydrazon . . . . .	—	—	—	+	+	+	+
o-Vanillinanil . . . . .	—	—	+	+	+	+	+
o-Oxyacetophenon . . . . .	+	—	—	—	—	—	—
2-Aceto-1-naphthol . . . . .	+	+	—	—	—	—	—
1-Oxyxanthon . . . . .	+	+	+	—	—	+	—
Alizarin . . . . .	+	+	—	—	—	—	—
2-Oxynitrostyrol . . . . .	+	+	—	—	—	—	—
8-Oxychinolin . . . . .	+	+	+	+	+	+	+
Vanillin . . . . .	+	+	—	—	—	—	—

*o-Oxychalkone* u. *Salicylsäureester* reagieren nicht. Die Rk.-Geschwindigkeit der Metalle nimmt ab in der Reihenfolge der Spannungsreihe, doch gibt es Phenole, die nicht mit Mg u. Zn, wohl aber mit Co u. Cu reagieren, u. zwar sind das meist solche, die in o zum OH eine C: N-Gruppe aufweisen. Die B. der Phenolate hängt also von der Natur des Phenols u. des Metalls ab. Zn-, Co- u. Cu-Salze sind in organ. Medien l., Mg- u. Fe<sup>II</sup>-Salze meist nicht. Doch können die Mg-Salze in Nitrobenzol dargestellt werden, in dem sie so fein suspendiert sind, daß sie sich vom unveränderten Mg trennen lassen. Die Fe<sup>II</sup>-Salze werden zweckmäßig durch doppelte Umsetzung mittels *Ferrodisalicylat* dargestellt.

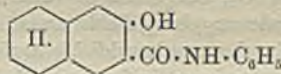
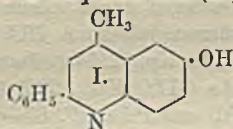
Versuche. Zwei Verf. haben sich als brauchbar erwiesen. Beispiel A: 2,9 g 8-Oxychinolin, 27 ccm Nitrobenzol, 3 ccm 72%ig. A., 0,3 g Mg-Pulver, nach einiger Zeit noch 0,1 g Mg zugeben u. auf Wasserbad erhitzen, milchige M. durch Barytfilter filtrieren, Filtrat mit Ä. fällen. — Beispiel B: 2,9 g 8-Oxychinolin, 27 ccm 72%ig. A., 0,3 g Zn-Staub, 5 Tage bei 60° oder 6—8 Stdn. kochen. — Mg-Salze: *8-Oxychinolin* (A), grüngelbes Pulver, ohne F., Zers. beim Erhitzen auf 200°, unl. — *Salicylaldehyd* (A), ebenso. — *2-Aceto-1-naphthol* (B), grünlichgelbe Nadeln, l. in sd. Xylol, zl. in sd. Chlf., wl. in A., Ä., unl. in W., Lg. — *1-Oxyxanthon* (A), gelbe mkr. Nadelchen, sonst wie das Salz des Oxychinolins. — Co-Salze: *8-Oxychinolin* (B), gelbe Nadelchen, unl. in W., Ä., Lg., wl. in sd. A., ll. in Chlf., Xylol. — *Salicylaldehyd* (B), gelbe Nadeln, unl. außer in sd. Chlf., Xylol. — Cu-Salze: *8-Oxychinolin* (B), grünbraune Nadeln u. Tafeln aus Xylol, sonst wie das Co-Salz. — *Salicylaldehyd* (B), braungelbe Nadeln aus Xylol, ebenso. — *Salicylaldehydanil* (B), braune Krystalle aus A., Nadelbüschel aus Xylol, F. 222 bis



226°, l. in k. Chlf., sd. A., wl. in sd. Xylol. — Zn-Salze: *8-Oxychinolin* (B), hellgelbe Krystalle aus Xylol, F. über 260°, l. in sd. Chlf., Xylol, sonst fast unl. — *Salicylaldehyd* (B), gelbe Nadeln aus Chlf., sonst unl. — Fe<sup>II</sup>-Salze: Die Lsgg. der Phenole in A. + verd. NaOH werden mit frisch bereiteter Fe<sup>II</sup>-Disalicylatlsg. (vgl. unten) versetzt. *8-Oxychinolin*, fleischfarbige Blätter, F. 120° unter Verfärbung, unl. — *Salicylaldehyd*, blaviolett, F. 144°, etwas l. in verd. A. — *2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd* (*o-Vanillin*), grün, F. 156—158° unter Blutrotfärbung, unl. — Fe<sup>II</sup>-*Disalicylat*. Aus Salicylsäure u. Ferrum reductum in sd. 2<sup>3</sup>/<sub>10</sub>ig. A., in mit H gefüllten Kolben filtrieren. Zur Gewinnung des festen Salzes im II-Strom im Bad von 140° eindampfen. Gelb, langsam l. in W., A., oxydabel. — *p-Nitrobenzoyl-8-oxychinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem Mg-Salz u. p-Nitrobenzoylchlorid in sd. Chlf. Nadeln aus A., F. 174—175°, wl. in W., A., Lg., l. in Aceton, Eg., Toluol, Essigester. — *p-Nitrobenzoylsalicylaldehyd*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Darst. analog. Nadeln aus Xylol, F. 123 bis 124°, wl. in W., A., Lg., sonst h. l. — *Phenylhydrazon*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>1</sub>N<sub>3</sub>, rötlichgelbe Nadeln aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH, F. 210—211° (Zers.). (Helv. chim. acta 8. 596 bis 602. 1925. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

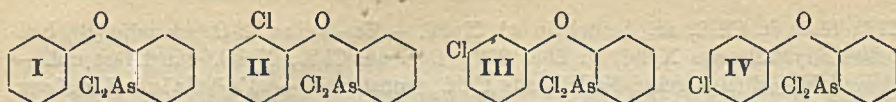
Hanns John, *Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und färbereischen Eigenschaften*. Vf. hat eine Reihe von Azofarbstoffen mit *2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin* (I.) als Komponente dargestellt u. mit den entsprechenden aus *β-Naphthol* u. *Naphthol AS* (II.) verglichen. Die mit der alkal. Lsg. von I. grun-



dierte Baumwollware ist gut haltbar, die Kuppelung erfolgt rasch u. leicht. Die drei Farbstoffreihen stimmen bzgl. der Echtheit der Ausfärbungen fast völlig überein. Die Farbstoffe aus I. besitzen bessere Seifen-, Seifensoda- u. Seifenlaugeechtheit u. größere Ausgiebigkeit als die aus *β-Naphthol*, jedoch sind die Nuancen weniger lebhaft, trüber, weisen insbesondere kein reines blaustichiges Rot auf, sondern sind im allgemeinen viel gelber als bei den Farbstoffen aus II. u. (mit wenigen Ausnahmen) auch aus *β-Naphthol*. Die Lichtechtheit der aus I. erhaltenen Farbstoffe ist bedeutend geringer als die der anderen, nach einem Monat Winterbelichtung war vom ursprünglichen Ton nur noch wenig zu sehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 903—4. 1925. Prag, Deutsch. Hygien. Inst.)

LINDENBAUM.

Elwyn Roberts und Eustace Ebenezer Turner, *Das relative Verhältnis der Umwandlung von Phenoxyphenyldichlorarsin und seiner Chlorderivate in Chlorphenoxarsine*. (Vgl. TURNER u. SHEPPARD, Journ. Chem. Soc. London 127. 544; C. 1925. II. 40.) *o*-Phenoxyphenyldichlorarsin wandelt sich bei der Dest. unter vermindertem Druck leicht in *5-Chlorphenoxarsin* (früher als 6-Chlorarsin bezeichnet) um. Vf. untersuchen nunmehr den Einfluß eines polaren Substituenten auf die Ringbildung. Die Dichlorarsine I—IV werden auf 200° erhitzt, CO<sub>2</sub> durch die geschmolzenen Substanzen hindurchgeleitet u. der entweichende HCl bestimmt. Verb. I neigt am meisten zu Ringschluß, darauf folgt Verb. III u. zuletzt annähernd gleichwertig Verb. II u. IV. Die polarisierende Wrkg. des Cl ist somit nicht allein für die Leichtigkeit der Ringbildung maßgebend, es wirken vielmehr seine sterischen Eigenschaften ebenfalls mitbestimmend darauf ein. Bei der Sulfurierung der Chlorphenoxyphenylarsinsäuren zeigt sich, daß *2-o*-Chlorphenoxyphenylarsinsäure leichter der Sulfurierung, als der Ringbildung unterliegt, *2-m*-Chlorphenoxyphenylarsinsäure verhält sich umgekehrt u. *2-p*-Chlorphenoxyphenylarsinsäure gibt leicht eine Phenoxarsinsäure, indem sie das Cl-Atom an der zu sulfurierenden Stelle trägt.



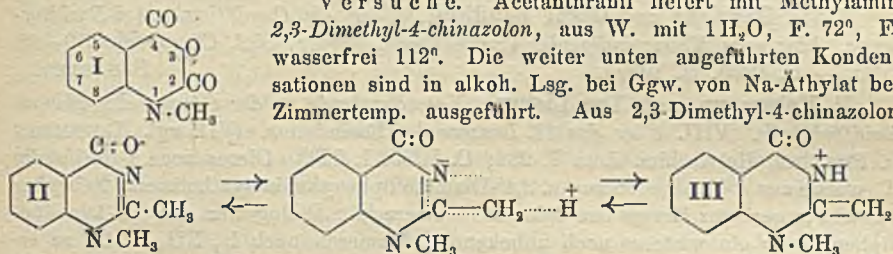
o-Chlornitrobenzol, das entsprechende Phenol, KOH u. W. geben in Ggw. von Kupferchloride die folgenden Chlornitrodiphenyläther. *2-Chlor-2-nitrodiphenyläther*,  $C_{12}H_8O_3NCl$ , aus A., F. 48°, Kp.<sub>9</sub> 209°. — *3-Chlor-2-nitrodiphenyläther*,  $C_{12}H_8O_3NCl$ , Kp.<sub>8</sub> 204°. — *4-Chlor-2-nitrodiphenyläther*,  $C_{12}H_8O_3NCl$ , aus A., F. 44–45°, Kp.<sub>11</sub> 208°, Kp.<sub>10</sub> 220°. Die Red. mit Fe u.  $FeCl_3$  in W. liefert aus den genannten Verb. *o-Aminodiphenyläther* als Acetylderivat,  $C_{14}H_{13}O_2N$ , *2-Chlor-2-aminodiphenyläther*,  $C_{12}H_{10}ONCl$ , aus PAe., F. 44–45°, Kp.<sub>9</sub> 185°. *Hydrochlorid*, F. 171–173°. — *3-Chlor-2-aminodiphenyläther*,  $C_{12}H_{10}ONCl$ , Kp.<sub>13</sub> 195°. *Hydrochlorid*, F. 149–151°. *Benzoylderiv.* aus verd. A., F. 106°. — *4-Chlor-2-aminodiphenyläther*,  $C_{12}H_{10}ONCl$ , Kp.<sub>18</sub> 202°. *Hydrochlorid*, F. 190–191°. *Benzoylderiv.* aus verd. A., F. 108–109°. Die Diazolsgg. der Aminohydrochloride liefern mit Arsenitlg. bei Ggw. von  $CuSO_4$  die entsprechenden Phenoxyphenylarsinsäuren. *o-Phenoxyphenylarsinsäure*, aus A., F. 167–168°. — *2-o-Chlorphenoxyphenylarsinsäure*,  $C_{12}H_{10}O_2ClAs$ , aus A. oder W., F. 195–195,5°. — *2-m-Chlorphenoxyphenylarsinsäure*,  $C_{12}H_{10}O_2ClAs$ , aus verd. A., F. 177–179°. — *2-p-Chlorphenoxyphenylarsinsäure*,  $C_{12}H_{10}O_2ClAs$ , aus A., F. 187 bis 188°. Die Arsinsäuren liefern in konz. HCl mit  $SO_2$  bei Ggw. von wenig KJ behandelt die entsprechenden Dichlorarsine. Diese werden durch Lösen in alkoh. NaOH +  $Na_2SO_3$ , Eingießen in verd.  $H_2SO_4$  u. Erwärmen mit konz. HCl gereinigt. — *2-o-Chlorphenoxyphenyldichlorarsin*,  $C_{12}H_8OCl_2As$  (II), Kp.<sub>8</sub> 217° (teilweise Zers.). — *2-m-Chlorphenoxyphenyldichlorarsin*,  $C_{12}H_8OCl_2As$  (III), Kp.<sub>10</sub> 220° (Zers.). — *2-p-Chlorphenoxyphenyldichlorarsin*,  $C_{12}H_8OCl_2As$  (IV), aus PAe., F. 67–68°, Kp.<sub>10</sub> 220° (Zers.). 2-m-Chlorphenoxyphenylarsinsäure liefert mit konz.  $H_2SO_4$  auf 100° erhitzt *8-Chlorphenoarsinsäure*,  $C_{12}H_8O_2ClAs$ , aus verd. A., F. 250–252°. Na-Salz. Desgleichen *7-Chlorphenoarsinsäure*,  $C_{12}H_8O_2ClAs$ , aus A., F. 240–242°. 8-Chlorphenoarsinsäure gibt bei der Red. *5,8-Dichlorphenoarsin*,  $C_{12}H_7OCl_2As$ , aus PAe., F. 125°. Desgleichen *5,7-Dichlorphenoarsin*,  $C_{12}H_7OCl_2As$ , aus PAe. + Chlf., F. 144–145°. (Arsenfreies Nebenprod., F. 119–120°) 2-o-Chlorphenoxyphenyldichlorarsin liefert auf 200° erhitzt *5,9-Dichlorphenoarsin*,  $C_{12}H_7OCl_2As$ , F. 99°. 2,4-Dichlornitrobenzol (aus m-Dichlorbenzol u.  $HNO_3$ ) liefert mit KOH, Phenol u. Cu-Bronze *5-Chlor-2-nitrodiphenyläther*,  $C_{12}H_8O_3NCl$ , aus A. oder PAe., F. 85°. Durch Red. mit Fe daraus *5-Chlor-2-aminodiphenyläther*,  $C_{12}H_{10}ONCl$ , *Hydrochlorid*, F. unscharf. Daraus wie oben *4-Chlor-2-phenoxyphenylarsinsäure*,  $C_{12}H_{10}O_2ClAs$ , aus verd. A., F. 182° u. weiter *4-Chlor-2-phenoxyphenyldichlorarsin*,  $C_{12}H_8OCl_2As$ , aus PAe., F. 91–92°. Diese Verb. liefert beim Erhitzen auf 200° *5,8-Dichlorphenoarsin* (s. o.) vom F. 125°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2004–12. 1925. London, Univ. East London Coll.)

TAUBE.

Isidor Morris Heilbron, Francis Noel Kitchen, Edward Burdon Parkes und George Donald Sutton, *Chemische Reaktivität und Konjugation*. II. *Die Reaktivität der 2-Methylgruppe in der 4-Chinazolreihe*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2559; C. 1924. I. 2139.) Die Behandlung von Methylanthranilsäure mit Chlorameisensäureester u. Acetylchlorid liefert leicht *Methylisatosäureanhydrid* (I), dieses mit  $NH_3$  das Amid. Aus dem Amid entsteht dann weiter *1,2-Dimethyl-4-chinazolon* (II), welche Verb., wie auch das 2,3-Dimethylderiv. (l. c.), zur B. von Styrylderiv. fähig ist. Die Reaktionsfähigkeit der  $CH_3$ -Gruppe in beiden Verb. wird auf die Neigung des N-Atoms zurückgeführt, eine negative Ladung aufzunehmen u. so eine aktivierte Phase des Moleküls zu bilden, welche schließlich in die isomere Methylenform III übergeht. — *7-Methoxy-1,2-dimethyl-4-chinazolon* bildet mit Piperonal bei Ggw. von Na-Äthylat leicht ein Styrylderiv., wodurch be-

wiesen ist, daß die Reaktivität der 2-Methylgruppe lediglich auf der Aktivierung des 2-N-Atoms beruht. Desgleichen wird die Methylgruppe in 7-Methoxy-2,3-dimethyl-4-chinazolon durch das 1-N-Atom aktiviert. Das 1-N-Atom in 6-Methoxy-2,3-dimethyl-4-chinazolon kann durch vollständige Neutralisation der Valenzkräfte (IV) inaktiviert werden, u. in der Tat kondensiert sich obige Verb. nicht mit aromat. Aldehyden, während 6-Methoxy-1,2-dimethyl-4-chinazolon leicht reagiert.

Versuche. Acetantranil liefert mit Methylamin 2,3-Dimethyl-4-chinazolon, aus W. mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , F.  $72^\circ$ , F. wasserfrei  $112^\circ$ . Die weiter unten angeführten Kondensationen sind in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Äthylat bei Zimmertemp. ausgeführt. Aus 2,3-Dimethyl-4-chinazolon



u. Benzaldehyd 2-Styryl-3-methyl-4-chinazolon, F.  $167^\circ$ . — 4'-Methoxy-2-styryl-3-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A., F.  $146^\circ$ . — 3',4'-Dimethoxy-2-styryl-3-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Bzl., F.  $208^\circ$ . — 3',4'-Methylenedioxy-2-styryl-3-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus A., F.  $185^\circ$ . — 4'-Dimethylamino-2-styryl-3-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , aus A., F.  $175^\circ$ . Aus Methylantranilsäure, Chlorameisensäureester u. Acetylchlorid entsteht Methylisatosäureanhydrid,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$  (I), F.  $180^\circ$ . — Carboäthoxyderiv. der Methylantranilsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , F.  $108^\circ$ . Aus I entsteht mit 0,88-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  Methylantranilsäureamid, aus A., F.  $162^\circ$ . N-Methylantranilsäureamid liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1,2-Dimethyl-4-chinazolon (II) kristallisiert aus W. mit  $\text{H}_2\text{O}$ , F. wasserfrei  $203^\circ$ . — 2-Styryl-1-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2$ , aus verd. A., F.  $245^\circ$ . — 4'-Methoxy-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon, aus verd. A. mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , F.  $94^\circ$ , wasserfrei F.  $156^\circ$ . — 3',4'-Methylenedioxy-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon, F.  $264^\circ$ . — 4'-Dimethylamino-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon, F.  $274^\circ$ . — 6-Nitro-3-oxymethylbenzaldehyd, aus W., F.  $166^\circ$ , liefert, mit Dimethylsulfat methyliert, 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd, aus A., F.  $82^\circ$ , u. daraus mit  $\text{KMnO}_4$  6-Nitro-3-methoxybenzoesäure, aus A. mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , F.  $97^\circ$ , F. wasserfrei  $133^\circ$ . Die Säure liefert mit  $\text{SnCl}_2$  u.  $\text{HCl}$  reduziert 5-Methoxyantranilsäure u. aus dieser mit Essigsäureanhydrid 5-Methoxyacetantranil,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl., F.  $124^\circ$ . Das Antranil liefert mit 0,88-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  6-Methoxy-2-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus verd. A., F.  $270^\circ$ . Analog entsteht mit alkoh. Methylamin oder durch Methylieren von 2-Methylchinazolon in alk. Lsg. mit Dimethylsulfat 6-Methoxy-2,3-dimethyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus W. mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , F.  $87^\circ$ , F. wasserfrei  $133^\circ$ . — 5-Methoxymethylantranilsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl., F.  $163^\circ$ , liefert wie oben 6-Methoxymethylisatosäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , aus Aceton, F.  $233^\circ$ , u. daraus mit 0,88-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  5-Methoxymethylantranilsäureamid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus W., F.  $145^\circ$ . Das Amid liefert mit Essigsäureanhydrid 6-Methoxy-1,2-dimethyl-4-chinazolon, aus W., F.  $220^\circ$ , u. daraus mit Piperonal 6-Methoxy-3',4'-methylenedioxy-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus A., F.  $284^\circ$ . 4-Methoxyantranilsäure liefert mit Dimethylsulfat 4-Methoxymethylantranilsäure, aus A., F.  $165^\circ$ , daraus wie oben 7-Methoxymethylisatosäureanhydrid, aus Aceton, F.  $200^\circ$ , u. weiter mit 0,88-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  4-Methoxymethylantranilsäureamid, aus A., F.  $138^\circ$ . Aus dem Amid wie oben 7-Methoxy-1,2-dimethyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A., F.  $193^\circ$ , aus W. mit  $\text{H}_2\text{O}$ . F. unscharf bei  $135^\circ$ . — 7-Methoxy-3',4'-methylenedioxy-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon, aus A., F.  $280^\circ$ . — 7-Methoxy-4'-dimethylamino-2-styryl-1-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus A., F.  $266^\circ$ . — 4-Methoxyacetantranil, aus W., F.  $128^\circ$ , wie oben hergestellt, liefert leicht 7-Methoxy-2-methyl-4-chinazolon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus A., F.  $272^\circ$ .

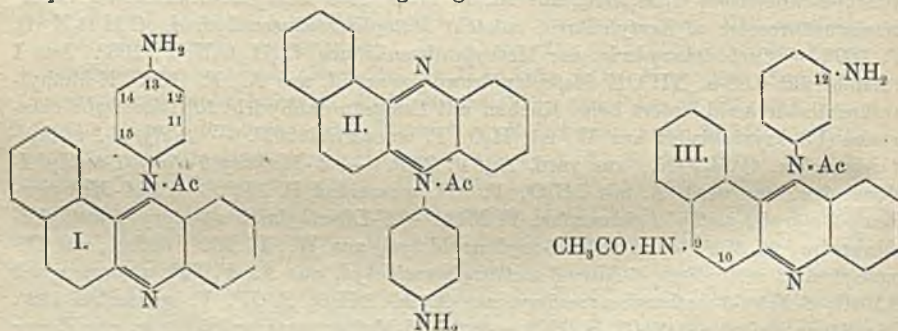
Daraus mit Dimethylsulfat 7-Methoxy-2,3-dimethyl-4-chinazon,  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ , aus W. mit  $1H_2O$ , F.  $80^\circ$ , F. wasserfrei  $149^\circ$ . — 7-Methoxy-3',4'-methylenedioxy-2-styryl-3-methyl-4-chinazon, aus A., F.  $193^\circ$ . o-Nitro-p-kresolmethylather liefert, mit Sn u. HCl reduziert, 5-Chlor-2-amino-4-methoxytoluol,  $C_9H_{10}ONCl$ , aus Bzl., F.  $112^\circ$ . Acetyl-deriv.,  $C_{10}H_{12}O_2NCl$ , F.  $183-184^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 127. 2167-75. 1925. Liverpool, Univ.)

TAUBE.

David Davidson und Oskar Baudisch, Über die Oxydation von i-Barbitur-säure. Eine neue Klasse indigoider Verbindungen. (Journ. Biol. Chem. 64. 619-23. 1925. — C. 1925. II. 1980.)

SCHUSTER.

F. Kehrman und Leo Listwa, Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe. VIII. Über das 18. Isomere des Rosindulins. (VII. vgl. KEHRMAN u. PRUNIER, Helv. chim. Acta 7. 984; C. 1925. I. 526.) Dieses neue i-Rosindulin (I.) wurde aus  $\beta$ -Naphthochinon u. 2,4'-Diaminodiphenylamin synthetisiert. Nebenher entsteht in geringer Menge das bekannte Isomere II. Analog war aus 2,3'-Diaminodiphenylamin ein weiteres noch unbekanntes Isomeres (nach I.,  $NH_2$  in 12) zu erwarten, aber diese Kondensation gelang nicht. Vff. haben daher das  $\beta$ -Naphthochinon durch sein 4-Acetaminoderiv. ersetzt u. versucht, aus der glatt entstehenden Verb. III. die Acetaminogruppe zu eliminieren. Abspaltung des Acetyls u. Reacetylierung liefert zwar das mit III. isomere 12-Acetaminoderiv., aber der Ersatz des  $NH_2$  in 9 durch II ist bisher nicht gelungen.

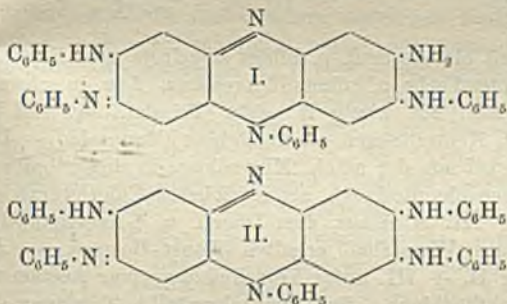


Versuche. Man verreibt  $\beta$ -Naphthochinon u. 2,4'-Diaminodiphenylaminsulfat mit W., gibt etwas verd.  $H_2SO_4$  zu, läßt 4 Tage stehen, fällt das Filtrat mit  $HClO_4$ , erhitzt das Perchloratgemisch mit Acetanhydrid (Wasserbad) u. krystallisiert fraktioniert aus A. Das Deriv. von II. ist schwerer l. u. gibt beim Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat ein rotes, das Isomere ein blaues Prod. Acetyl-i-rosindulinperchlorat,  $C_{24}H_{18}O_6N_3Cl$  (nach I.), orangefarbene Nadeln, wl. in W., zl. in A. (rötlich orangegelb ohne Fluorescenz).  $H_2SO_4$ -Lsg. violettstichig dunkelbraunrot, mit W. orangegelb. Chloroplatinat,  $(C_{24}H_{18}ON_3)_2PtCl_6$ , ziegelrot. — 18. i-Rosindulinperchlorat,  $C_{24}H_{18}O_6N_3Cl$  (I.). Aus dem vorigen mit 50%ig.  $H_2SO_4$  (Wasserbad), nach Neutralisieren mit  $NaClO_4$  fallen. Dunkelrotbraune Kryställchen aus A., l. in h. W., A. Lsgg. braun, nach Verd. orangegelb, mit Säure orangefarbig (zweissäuriges Salz).  $H_2SO_4$ -Lsg. schmutzig rot, mit Eis orangegelb. — 9-Acetamino-12-aminophenyl-i-naphthophenazoniumsalze (III.). Aus 4-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon u. 2,3'-Diaminodiphenylamin dichlorhydrat in A. ( $40-50^\circ$ , 24 Stdn.) entsteht das Chlorid, braune Kryställchen, wl. in k., leichter in sd. W., A. (orangerot). Saures Chloroplatinat,  $(C_{24}H_{18}ON_3)H_2PtCl_6$ , dunkelrot, krystallin. Perchlorat,  $C_{24}H_{18}O_6N_3Cl$ , braunrot, krystallin.  $H_2SO_4$ -Lsg. bräunlich violettrot. Beim Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat färben sich die Lsgg. der Salze blau infolge Eintritts des Anilinrestes in den Phenylkern, wie bei der 9-Acetaminoverb. der Stammbase (Konst.-Beweis). —

Aus der Mutterlauge des Chlorids III. lassen sich kleine Mengen des 6-Acetamino-12-aminophenyl-naphthophenazoniumsalzes isolieren. — *9,12-Diaminophenyl-i-naphthophenazoniumsalze*. Das Chlorid III. wird mit 2 Voll. konz.  $H_2SO_4$  + 1 Vol. W. 12 Stdn. stehen gelassen, etwas verd., schwach erwärmt, verd., mit  $NaHCO_3$  neutralisiert: *Neutrales Sulfat*, dunkelblau, kristallin. *Chlorid*,  $C_{22}H_{17}N_4Cl$ , aus der Lsg. des vorigen mit NaCl, schwarzblaue Nadelchen aus W., wl. in k. W. (schmutzig violett). *Perchlorat*, schwarzviolette Kryställchen aus A., swl. in W. *Nitrat*, bläulichschwarze Nadeln, swl. in W. Lsgg. der Salze in A. dunkelblau, in W. violett, mit Säure grün.  $H_2SO_4$ -Lsg. dunkelbraunrot. — *9-Amino-12-acetaminophenyl-i-naphthophenazoniumsalze*. *Chlorid*, aus dem vorigen Chlorid mit Acetanhydrid (Zimmertemp., 12 Stdn.), dunkelgrün-schwarze Nadeln, l. in W. (violettblau), A. (grünblau). *Perchlorat*, grünliche Nadeln, wl. in W.  $H_2SO_4$ -Lsg. braunrot, mit W. grün, nach Neutralisieren blau. — *9,12-Diacetaminophenyl-i-naphthophenazoniumsalze*. Aus den vorigen Salzen, denen von III. oder den Diaminosalzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat (Wasserbad) unter Dunkelorange-rotfärbung. *Perchlorat*,  $C_{26}H_{21}O_6N_4Cl$ , dunkelziegelrote Nadelchen aus A., wl. in W. (orangerot).  $H_2SO_4$ -Lsg. trübe dunkelbläulichrot, mit Eis orange-gelb. (Helv. chim. Acta 8. 655—61. 1925.) LINDENB.

F. Kehrmann und Ljubiza Stanojewitsch, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. IX. *Totalsynthese des Indulins 6B*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des *Indulins 6B* aus *Indulin 3B* nach KEHRMANN u. KLOPFENSTEIN

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2395; C. 1924. I. 341) gibt keine bestimmte Auskunft über die Stellung des vierten Anilinrestes. Diesen Zweifel haben Vf. durch eine Totalsynthese beseitigt. — Aus Dianilino-ochinon u. 4,6-Dianilino-1,3-phenyldiamindichlorhydrat in sd. A. entsteht das *Indulin I* als *Chlorhydrat*,  $C_{36}H_{29}N_4Cl$ , dunkle, goldglänzende Kryställchen aus A., unl. in

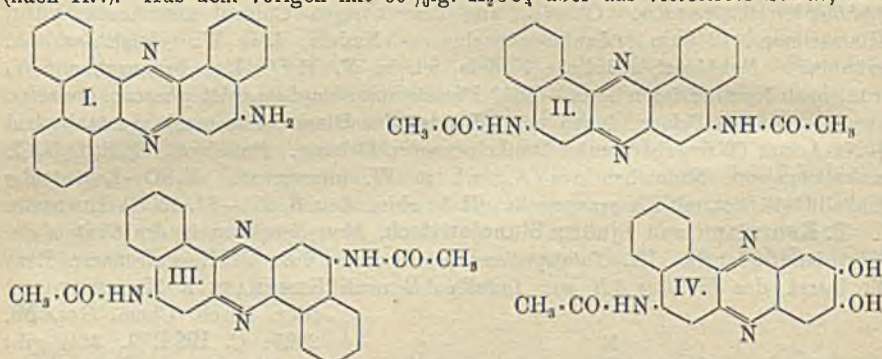


W., ll. in sd. A. (grünlichblau). Freie Base, violettrote Flocken, unl. in W., wl. in A. (violett), Ä., Bzl. (dunkelrot).  $H_2SO_4$ -Lsg. violett, mit W. blau. — *Indulin 6B* (II). Aus dem vorigen (Chlorhydrat) mit Anilinchlorhydrat in sd. Anilin unter Abspaltung von  $NH_4Cl$ , in Form des Chlorhydrats, tiefblaue, kupferglänzende Kryställchen aus Eg., ident. mit dem l. c. beschriebenen Farbstoff. (Helv. chim. Acta 8. 661—63. 1925.)

LINDENBAUM.

F. Kehrmann und Ibrahim Safar, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. X. *Über einige Aminoazine der Naphthalinreihe*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Zu den folgenden Synthesen wird das von PANIZON-FAYRE (Gazz. chim. ital. 54. 826; C. 1925. I. 658) dargestellte *4-Acclamino-1,2-naphthylendiamin* benutzt. — (Mit Ch. Th. Huguenin.) Das l. c. schon beschriebene *Acetaminonaphthophenanthrazin* (mit Phenanthrenchinon) wird in Eg. + wenig W. leicht erhalten u. bildet hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol (sehr langsam erkalten lassen!), swl.  $H_2SO_4$ -Lsg. violettblau, mit W. braunrotes Sulfat. Das *freie Aminoazin* (I) erhält man mit 60%ig.  $H_2SO_4$  (Wasserbad), fuchsinrotes Monosulfat mit  $NH_4OH$  zerlegen. Orangefarbige Nadeln aus A.-Bzl., F. 309—316°, wl. Lsgg. gelb mit starker bläulichgrüner Fluorescenz.  $H_2SO_4$ -Lsg. rotviolett (Trisalz), mit wenig W. grünlichgelb (Disalz), mit viel W. fuchsinrot (Monosalz). — *Acetaminoozin*  $C_{20}H_{19}ON_3$ . Mit Benzil in 50%ig. Essigsäure (kurz aufkochen). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 245°,

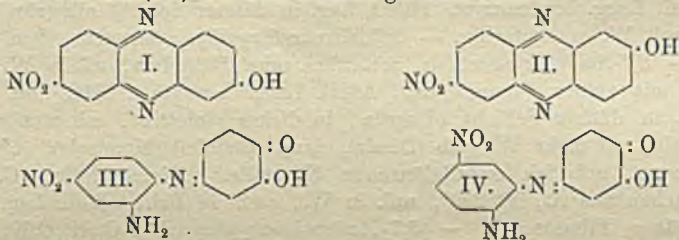
wl. in Bzl., zl. in sd. A. mit schwacher violettblauer Fluorescenz.  $H_2SO_4$ -Lsg. fuchsinrot. — *Aminoazin*  $C_{21}H_{17}N_3$ . Aus dem vorigen mit 60%ig.  $H_2SO_4$  über das rote Sulfat. Citronengelbe Nadeln aus Bzl., F. 245°, ll. in h. A., Ä., Bzl. mit bläulichgrüner Fluorescenz.  $H_2SO_4$ -Lsg. fuchsinrot (Trisalz), mit wenig W. olivgrün dichroit. (Disalz), mit viel W. eosinrot (Monosalz). — *Diacetaminoazine*  $C_{24}H_{18}O_2N_4$  (II. + III.). Durch die mit etwas  $FeCl_3$  versetzte Lsg. des Diamins in 50%ig. Essigsäure wird mehrere Tage Luft geblasen. Schmutziggelb, mikrokristallin., fast unl.  $H_2SO_4$ -Lsg. dunkelblau, mit W. braunrote Flocken. — *Diaminoazin*  $C_{20}H_{14}N_4$  (nach II.?). Aus dem vorigen mit 60%ig.  $H_2SO_4$  über das violettrote Sulfat, Base



mit A. auskochen. Der größte Teil bleibt ungel. u. bildet ziegelrote mkr. Krystalle aus Nitrobenzol, swl. mit orangeroter Farbe u. grüner Fluorescenz. Lsg. in schwach rauchender  $H_2SO_4$  violett (Tetrasalz), mit wenig W. grün (Trisalz), mit viel W. fuchsinrote Flocken (Disalz), nach Neutralisieren schmutzigblau (Monosalz). — Das isomere *Diaminoazin* (nach III.?) wird aus der alkoh. Mutterlauge in dunkelbraunen Kryställchen oder aus der Nitrobenzolzuckerlauge als rotviolett Chlorhydrat isoliert. — Dasselbe Gemisch II. + III. wird aus dem Diamin u. 4-Acetamino-1,2-naphthochinon in 50%ig. Essigsäure (Wasserbad) erhalten (Konst.-Beweis). — *Diacetaminoazine*  $C_{24}H_{18}O_2N_4$  (analog II. + III. unter Verschiebung einer Acetamino-gruppe). Mit 3-Acetamino-1,2-naphthochinon. Gelb, mikrokristallin. Trennung der Isomeren mit sd. A. Der Rückstand (wahrscheinlich die symm. Verb.) bildet gelbe Kryställchen aus Nitrobenzol.  $H_2SO_4$ -Lsg. bräunlichviolett, mit W. braunrote Flocken. Aus der alkoh. Mutterlauge kristallisiert das Isomere in citronengelben Nadeln.  $H_2SO_4$ -Lsg. schmutzig dunkelblau, mit W. fuchsinrote Flocken. — *Diaminoazine*  $C_{20}H_{14}N_4$ . Aus den vorigen mit 60%ig.  $H_2SO_4$ . Das wl. Acetylderiv. liefert orangerote mkr. Krystalle aus A.-Bzl. Lsg. orangerot mit starker grüner Fluorescenz. Lsg. in rauchender  $H_2SO_4$  schmutzig violett, mit wenig W. olivgrün, mit viel W. violettrot, nach Neutralisieren fast schwarzer Nd. Das leichter l. Isomere bildet orangefarbige Nadelchen, zl. in A., Bzl. mit citronengelber Farbe u. starker grüner Fluorescenz.  $H_2SO_4$ -Lsg. dunkelblau, mit wenig W. orangerot, mit viel W. kirschroter Nd., nach Neutralisieren violettrot. — *Dioxyacetaminoazin*  $C_{18}H_{15}O_3N_3$  (IV.). Mit symm. Dioxychinon. Hellgelb, mikrokristallin., wird bei 100° rot, swl. in A., Bzl., unl. in  $NH_4OH$ , l. in verd.  $NaOH$  (gelb).  $H_2SO_4$ -Lsg. fuchsinrot, mit wenig W. orangerot, nach Neutralisieren bordeauxroter Nd. Das freie *Dioxyaminoazin* bildet rote Flocken. — *Oxyacetaminoazine*  $C_{12}H_{13}O_2N_3$  (nach II. + III. unter Ersatz einer Aminogruppe durch OH). Mit Oxy- $\alpha$ -naphthochinon. Orangerote Kryställchen, unl. in W., A. — Die *Oxyaminoazine* erhält man als *Dichlorhydrate*,  $C_{20}H_{13}ON_3 \cdot 2HCl$ , durch Verseifen mit  $HCl$  in sd. A. Das unl. Salz ist orangerot, kristallin., das leicht l. bildet violette Kryställchen. — Einige der beschriebenen Azine lassen sich mittels  $(CH_3)_2SO_4$  in *Azoniumsalze* überführen. So

wurde das Deriv. des Benzils als orangefarbiges *Chloroplatinat*,  $(C_{27}H_{22}ON_3)_2PtCl_6$ , isoliert. (Helv. chim. Acta 8. 668—76. 1925.)  
LINDENBAUM.

F. Kehrman und Edouard Haenny, *Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe*. XI. Über einige Derivate des Phenazins. (X. vgl. vorst. Ref.) (Vgl. KEHRMANN u. CHERPILLOD, Helv. chim. Acta 7. 973; C. 1925. I. 524.) Die formelle Ähnlichkeit des Phenazins mit dem Anthrachinon läßt die Unters. seiner Oxy- u. Aminoderivv. besonders interessant erscheinen. Vff. haben 4-Nitro-1,2-phenylendiamin mit Oxybenzochinon kondensiert. Es entstehen wenigstens 5 Verb., von denen 3 isoliert u. charakterisiert werden konnten: die Azine I. u. II. u. das Anilid III. oder IV. Die übrigen Verb. sind wahrscheinlich Azine, die sich durch Kondensation von III. (IV.) mit dem Diamin gebildet haben.

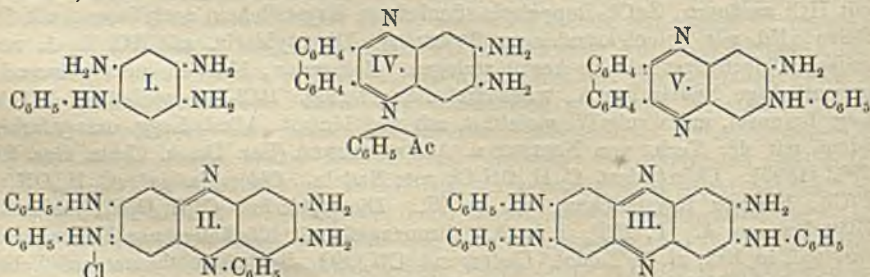


Versuche. Die Kondensation vollzieht sich in Eg. bei Zimmertemp. Nach 12 Stdn. wird die Ausscheidung abfiltriert (Fraktion A), das Filtrat mit W. gefüllt (Fraktion B). — Fraktion A liefert mit Acetanhydrid u.  $ZnCl_2$  bei Zimmertemp. 3,6-Nitroacetoxyphenazin,  $C_{11}H_9O_4N_3$ , citronengelbe Nadeln aus Bzl., F. 211°, unl. in W., wl. in Bzl., Eg. — 3,6-Nitrooxyphenazin,  $C_{12}H_7O_3N_3$  (I). Aus dem vorigen mit k. 60%ig.  $H_2SO_4$ , dann annähernd neutralisieren. Orangerote Blättchen aus A., unl. in W., wl. in Bzl., zl. in A., Eg. Alkal. Lsgg. malvenfarbig.  $H_2SO_4$ -Lsg. in dünner Schicht grün, in dicker violett bis purpurrot, mit W. orangerot, nach Neutralisieren gelb. — 3,6-Nitroacetoxydihydrophenazin. Aus Nitroacetoxyphenazin mit Zn-Staub in k. Eg. bis zur Violettfärbung, sofort mit W. verd. Violettschwarze Nadelchen, in Lsg. an der Luft schnell reoxydabel. — 3,6-Aminoacetoxyphenazin,  $C_{11}H_{11}O_2N_3$ . Durch Fortsetzung der Red. bis zur Rotfärbung, mit wenig W. verd. u. mit  $NaHCO_3$  neutralisieren. Orangefarbige, schwach grün metallglänzende Kryställchen aus Bzl., F. 203°, unl. in W., zl. in A. (orangerot), Bzl. (goldgelb) mit grüner Fluorescenz, unl. in k. verd. Alkali u.  $NH_4OH$ . Mit wenig  $HCl$  in A. fuchsinrot (Monosalz), mit viel bläulichgrün (Disalz). Mit  $H_2SO_4$  Verseifung. Die Verb. entspricht durchaus dem 3-Aminophenazin. — 3,6-Aminooxyphenazin. Zunächst wie beim vorigen, nach beendeter Red. mit  $NH_4OH$  übersättigen (Entacetylierung), mit  $HCl$  ansäuern,  $ZnCl_2$ -Doppelsalz (dunkelrote Kryställchen) acetylieren, mit W. fällen, Nd. mit Toluol extrahieren (SOXILET), Diacetylderiv. mit  $HCl$  in A. verseifen, Chlorhydrat mit Na-Acetat zerlegen. Rotbraune, bläulich metallglänzende, wasserhaltige Nadeln aus A., wasserfrei orangefarbig.  $HCl$ -Lsg. violettrot.  $H_2SO_4$ -Lsg. braunrot, mit wenig W. violettrot, mit viel blutrot. Alkal. Lsgg. orangefarbig. Ident. mit der Verb. von NIETZKI u. ALMENRAEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2963 [1895]). Chlorhydrat,  $C_{12}H_{10}ON_3Cl$ , rote Nadeln. Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{10}ON_3)_2PtCl_6$ , blutrote Kryställchen, wl. in W. Diacetylderiv.,  $C_{16}H_{14}O_3N_3$ , hellgelbe Blättchen aus A., F. 258°, l. in A. (citronengelb mit bläulichgrüner Fluorescenz), fast unl. in Bzl., zl. in Toluol. Liefert mit  $(CH_3)_2SO_4$  die beiden theoret. möglichen Azoniumsalze.  $H_2SO_4$  verseift zur folgenden Verb. — 3,6-Acetaminooxyphenazin,  $C_{11}H_{11}O_2N_3$ . Aus dem Diacetylderiv. mit h. verd.  $NaOH$  bis zur Orangerotfärbung. Hellgelbe Kryställchen, bei 110° ziegelrot, fast unl. in W., l. in h. A., ll. in verd. Alkali u.  $NH_4OH$  (orangerot). Mit  $HCl$  in A. citronengelb.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelbbraun

(Trisalz), mit wenig Eis blutrot (Disalz), mit mehr W. citronengelb (Monosalz). Die Verb. entspricht dem 3-Oxyphenazin von KEHRMANN u. CHERPILLOD (l. c.). — 3,6-Diacetoxypheazin,  $C_{16}H_{12}O_4N_2$ . Aminoxyphenazin wird mit 10%ig.  $H_2SO_4$  im Rohr auf 210—220° erhitzt, das gebildete Dioxyphenazinsulfat (schwarzbraune Nadeln) mit Na-Acetat zerlegt u. die Base acetyliert. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 224°, unl. in W., swl. in A., zl. in Bzl. — 3,6-Dioxyphenazin,  $C_{12}H_8O_2N_2$ . Aus dem vorigen mit HCl in sd. A. Hellgelbe Blättchen, wl. in W., A., Bzl. Alkal. Lsgg. tiefgelb.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelbrot, mit W. gelb.

Fraktion B wird ebenso verarbeitet wie Fraktion A. — 3,7-Nitroacetoxypheazin,  $C_{14}H_{10}O_3N_3$ , hellgelbe Nadelchen aus Bzl., F. 224—227°, unl. in W., wl. in A., zl. in Bzl. — 3,7-Nitrooxyphenazin (II), rotbraune Nadelchen, l. in A., Bzl. (goldgelb). Alkal. Lsgg. bordeauxrot.  $H_2SO_4$ -Lsg. in dünner Schicht olivgrün, in dicker violettrot, mit W. orangefarbig. — 3,7-Nitroacetoxydihydrophenazin, dem 3,6-Deriv. ähnlich. — 3,7-Aminoxyphenazin, rotbraune mkr. Blättchen, wl. in W., l. in A. (orangerot mit gelber Fluorescenz). Alkal. Lsgg. orangerot. HCl-Lsg. olivgrün.  $H_2SO_4$ -Lsg. in dünner Schicht olivgrün, in dicker violettrot, mit wenig W. olivgrün (Trisalz), mit mehr W. gelb (Disalz), dann rotviolett (Monosalz). Chlorhydrat, schwarzbraune, grünlich metallglänzende Krystalle. Diacetylderiv.,  $C_{16}H_{12}O_4N_3$ , gelbe Blättchen aus A., F. 249°, unl. in W., swl. in Bzl., alkoh. Lsg. gelb mit starker grüner Fluorescenz. — 3,7-Acetaminoxyphenazin,  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ , braune, messingglänzende mkr. Blättchen, wl. in sd. W. (orangerot), l. in A. (gelb), unl. in Bzl. Alkal. Lsgg. orangerot.  $H_2SO_4$ -Lsg. in dünner Schicht olivgrün, in dicker rot, mit wenig W. violett, mit mehr orangefarbig. — Aus der Mutterlauge von der Acetylierung der Fraktion B wurde das Diacetylderiv.  $C_{16}H_{12}O_4N_3$  von III. oder IV. isoliert. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 206°, unl. in W., wl. in A., l. in Bzl.  $H_2SO_4$ -Lsg. braunrot, mit W. gelb. Daraus das freie Anilid (III. oder IV.) mit w. 60%ig.  $H_2SO_4$  Ziegelrote Kryställchen, unl. in W., Bzl., l. in A. Alkal. Lsgg. blutrot.  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb. Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu einem Azin. ( $H_2SO_4$ -Lsg. grün). (Helv. chim. Acta 8. 676—85. 1925.) LINDENBAUM.

F. Kehrmann und Ljubiza Stanojewitsch, Über Monophenyltetraminobenzol und einige seiner Derivate. Diese Base (I.) wurde dargestellt, um sie mit Dianilinochinon zu II., einem Indulin vom Tpyus des Indulins 6 B, zu kondensieren. II. entsteht auch, aber die Hauptrk. verläuft in der anderen möglichen Richtung unter B. des Azins III. Außerdem wird ein Teil des Dianilinochinons in Anilinoxychinon übergeführt, u. auch letzteres kondensiert sich nach beiden Richtungen mit I. Die gründliche Unters. der einzelnen Verb. ist noch nicht abgeschlossen. — Auch mit Phenanthrenchinon u. Benzil reagiert I. nach beiden Richtungen (vgl. IV u. V.).



Versuche. 2,4-Dinitro-5-chloracetanilid,  $C_8H_7O_5N_3Cl$ . Aus m-Chloracetanilid u.  $HNO_3$ - $H_2SO_4$  unterhalb 0°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 136°. Wird zum bekannten Dinitro-m-chloranilin (F. 174°) verseift. — 2,4-Dinitro-5-acetaminodiphenyl-



amin,  $C_{11}H_{12}O_5N_4$ . Aus dem vorigen mit sd. Anilin. Orangefarbige Krystalle aus Bzl., F. 233,5°. — 2,4-Dinitro-5-aminodiphenylamin,  $C_{12}H_{10}O_4N_4$ . Aus dem vorigen mit 60%ig.  $H_2SO_4$  + wenig A. bei höchstens 80°, Sulfat mit  $NH_4OH$  zerlegen. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 20,5° (Druckfehler in Original? D. Ref.). — Phenyltetraminobenzolchlorhydrat,  $C_{19}H_{14}N_4 \cdot 3HCl$  (nach I.). Aus dem vorigen mit  $SnCl_2$  in konz.  $HCl$  + wenig A. (Wasserbad) über das Zinndoppelsalz, mit konz.  $HCl$  ausfällen. Krystallin., sehr luft- u. lichtempfindlich, ll. in W., A. — Azoniumsalze aus Phenyltetraminobenzol u. Phenanthrenchinon (IV.). Aus dem vorigen u. dem Chinon in A. + wenig W. (Wasserbad), Prod. mit 20%ig. Essigsäure ausziehen, wobei V. zurückbleibt, verd.  $HNO_3$  zusetzen: Nitrat, rote, metallglänzende Nadeln aus A., wl. in W. (rot). Chlorhydrat,  $C_{26}H_{10}N_4Cl$ . Chloroplatinat,  $(C_{26}H_{10}N_4)_2PtCl_6$ , tiefrot, krystallin., unl. in W. Perchlorat,  $C_{26}H_{10}O_4N_4Cl$ , rote, grün metallglänzende Nadeln, wl. in W.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot (Tetrasalz), mit wenig W. violett (Trisalz), mit viel W. bläulichgrün (Disalz), nach Neutralisation violettrot (Monosalz). — Das Azin V., l. in Bzl. (bräunlichgelb), wurde nicht untersucht. — Azoniumsalze aus Phenyltetraminobenzol u. Benzil (analog IV.). Darst. analog. Das Rohprod. wird mit W. ausgekocht, Lsg. mit  $HCl$  versetzt: Chlorhydrat, ziegelrot, grün metallglänzend, krystallin. Chloroplatinat,  $(C_{26}H_{12}N_4)_2PtCl_6$ , ziegelrot, krystallin., unl. in W. Perchlorat, orangefarbene Krystalle, wl. in W.  $H_2SO_4$ -Lsg. trübe rotviolett. — Das Azin (analog V.) kann als Chlorhydrat, orangefarbene Kryställchen, isoliert werden. (Helv. chim. Acta 8. 663–68. 1925. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

Hermann Leuchs und Karl Taube, Oxydationsversuche mit der Hanssenschen Säure. 45. Über Strychnosalkaloide. (44. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1799; C. 1925. I. 230.) Während die Hanssensche Säure,  $C_{19}H_{22}O_6N_2$  (aus Kakothelin mit Br.-W.), mit  $H_2O_2$  in h. alkal. Lsg. ein Aminoxyd liefert, wird sie von Ozon in k. wss. Lsg. nicht angegriffen. Es entsteht lediglich zu 15–20% ihr Nitrat. Dagegen liefert die weitere Oxydation mit Br in  $HBr$  eine neue Aminosäure  $C_{19}H_{22}O_8N_2$ , wobei wahrscheinlich die leicht reduzierbare  $C=C$ -Bindung zu einem Diketon aufgespalten worden ist. Tatsächlich läßt sich eine  $CO$ -Gruppe mit  $NH_2OH$  nachweisen. — Die Verb.  $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2 \cdot HBr$ , die als Nebenprod. bei der Oxydation des Kakothelin mit Br neben der Hanssenschen Säure auftritt, wurde unter den weiteren Oxydationsprodd. der letzteren nicht aufgefunden. Ihre B. scheint daher nicht über die Hanssensche Säure zu erfolgen.

Versuche. Aminoxyd der Hanssenschen Säure,  $C_{19}H_{22}O_7N_2$ , als Bromhydrat abgeschieden, feine Nadeln oder dünne Prismen, ll. in h. W. Gibt mit  $AgNO_3$  nur Trübung, erst beim Kochen oder mit Säuren Fällung. — Säure  $C_{19}H_{22}O_8N_2 + H_2O$ , aus h. W. derbe prismat. Säulen. Bromhydrat krystallisiert aus n.  $HBr$  in 3-seitigen oder trapezförmigen Tafeln mit  $3H_2O$ , zl. in k. W. Mit  $AgNO_3$  fällt sofort  $AgBr$ . Aus konz. Lsg. scheidet es sich in schwerer l. dünnen Blättchen ab, aus verd. Lsg. in Tetraedern. — Nitrat, aus n.  $HNO_3$  dünne, rechtwinklige Blättchen, l. in 10 Tln. h. W. — Oxim,  $C_{19}H_{23}O_8N_3$ , als Chlorhydrat isoliert, aus n.  $HCl$  Prismen u. rechtwinklige Täfelchen, l. in 20 Tln. h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1729–32. 1925. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

OHLE.

Walter A. Jacobs und Arnold M. Collins, Strophanthin. VII. Die Doppelbindung des Strophanthidins. (VI. vgl. Journ. Biol. Chem. 63. 123; C. 1925. I. 2381.) Während i-Strophanthidin u. seine Oxydationsprodd., i-Strophanthidin- u. i-Strophanthinsäure sowie Dihydrostrophanthidin nach der Verseifung leicht wieder in die Lactonform zurückverwandelt werden können, zeigt sowohl die aus dem Äthylat des Oxidodianhydrostrophanthidins durch Verseifung gewonnene Säure keine Tendenz zur Lactonbildung mehr. Auch Dianhydrostrophanthidin liefert durch Behandlung mit Alkali eine Säure  $C_{23}H_{30}O_6$ , die sich nicht mehr zum Ausgangsmaterial lactonisieren läßt u. die auch durch Hydrolyse mit  $HCl$  aus dem Äthylat

der Oxidodianhydrostrophanthidinsäure gewonnen wird. Dieses abweichende Verh. der beiden Säuren bezüglich der Lactonbildung läßt sich nur folgendermaßen erklären. Entweder ist die B. von Dianhydrostrophanthidin u. seiner Derivv. von einer Änderung des Stammoleküls begleitet, wodurch nach Öffnung des Lactonringes seine Rückbildung verhindert wird; oder aber es wird durch die Umwandlung des Strophanthidins in i-Strophanthidin bzw. Dihydrostrophanthidin, also durch Verschiebung einer Doppelbindung oder durch Hydrierung derselben die Ursache entfernt, die die Lactonbildung verhindert. Da nun das Äthylal des Oxidodihydrodianhydrostrophanthidins bei der Lactonbildung wieder das n. Verh. zeigt, entscheiden sich Vff. für die 2. Auffassung u. nehmen an, daß im Strophanthidin die Gruppe einer  $\gamma$ -Ketosäure u. zwar in Form ihres Enol-Lactons vorliegt. In der Tat läßt sich das Äthylal des Oxidodianhydrostrophanthidins in ein Oxim überführen, während das Dihydroderiv. nicht mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  reagiert. Ob die Enol-Doppelbindung innerhalb oder außerhalb des Lactonringes liegt, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. — Die früher (Journ. Biol. Chem. 57. 553; C. 1924. I. 917) beschriebene Lactonsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7$  ist kein Enol-Lacton, da sie nicht mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  reagiert. — Dianhydrostrophanthidinsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , aus Dianhydrostrophanthidin mit sd. 0,1-n. NaOH. Krystalle vom F. 215–218°,  $[\alpha]_D^{20} = -176^\circ$  (in einer Mischung gleicher Voll. A. u. Chlf.;  $c = 0,510$ ), enthaltend  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . L. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelblichbraun  $\rightarrow$  rotbraun. Ein Vers., die Säure mit w. alkoh. HCl in das Äthylal des Oxidodianhydrostrophanthidins überzuführen, scheiterte. — Oxim des Äthylals der Oxidodianhydrostrophanthidinsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}$ , aus verd. A. Nadeln vom F. 170–172° (Aufschäumen) mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Biol. Chem. 64. 383–89. 1925. ROCKEFELLER Inst. for med. Research.) OIHL.

A. Windaus, G. Revery und A. Schwieger, *Über Cymarin und Strophanthin*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 979; C. 1915. II. 227.) Eingangs rekapitulieren u. diskutieren Vff. kurz die früheren Ergebnisse. Sie schließen sich der Ansicht von JACOBS u. HEIDELBERGER an, daß Strophanthidin = Cymarigenin die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , nicht  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , zukommt. Sie bestätigen, daß die früher als Anhydrostrophanthidin beschriebene Verb., wie JACOBS u. COLLINS kürzlich gefunden haben, das Methylhalbacetal des Dianhydrostrophanthidins ist. Diese Substanz liefert bei der katalyt. Hydrierung in Eg. mit Pt-Mohr unter Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  die gleichen Red.-Prodd. wie das richtige Dianhydrostrophanthidin, nämlich je nach der Beschaffenheit des Katalysators Hexa- oder Octahydrodianhydrostrophanthidin. Daneben entsteht auch das Desoxyoctahydrodianhydrostrophanthidin, das sich auch bei der Red. der Hexahydroverb. nach CLEMMENSEN bildet. Es enthält noch eine tertiäre Carbinolgruppe. In der Octahydroverb. ist außer den 3 Doppelbindungen auch die Ketogruppe hydriert. Sie läßt sich daher in Eg. mit  $\text{CrO}_3$  zur Hexahydroverb. oxydieren. — Das Strophanthidin enthält also wie das Cholesterin ein tetracycl. System, es ist ein ungesättigtes Oxy-lacton wie die Genine der Digitalisglucoside u. unterscheidet sich von den letzteren dadurch, daß es außer seinen 3 OH-Gruppen noch eine CO-Gruppe enthält, sowie ein C-Atom weniger besitzt. Der Grundstoff des Strophanthidins, das Desoxyoctahydrodianhydrostrophanthidin, erscheint mithin als das nächst niedere Homologe des Hexahydrodigitaligenins.

Versuche. Dianhydrostrophanthidin, durch Verseifung des Methylhalbacetals mit HCl in sd. Aceton. Ausfällung durch W. aus Aceton umgelöst, F. 234°. Oxim, F. 280°. — Hexahydrodianhydrostrophanthidin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , durch Hydrierung mit H-haltigem Pt gewonnen, mit W. gefällt, aus Essigester umgelöst, F. 208°, ll. in Chlf., Bzl., weniger in Aceton, Essigester, wl. in PAe. — Octahydrodianhydrostrophanthidin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ , durch Hydrierung mit O-haltigem Pt gewonnen, aus Essigester Nadeln vom F. 265–266°. Acetylderiv.,  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_6$ , aus A., F. 185°, regeneriert bei der Verseifung das Ausgangsmaterial. — Desoxyoctahydrodianhydrostrophanthidin,

$C_{23}H_{36}O_3$ , aus Essigester feine Nadeln vom F. 224°, im Vakuum unzersetzt destillierbar. Unl. in W., sonst mehr oder weniger ll. Nach JACOBS u. COLLINS (Journ. Biol. Chem. 63. 123; C. 1925. I. 2381) soll dieser Verb. die Formel  $C_{23}H_{34}O_3$  zukommen. Demnach wäre die CO-Gruppe bei der Red. nur in eine CHOH-Gruppe übergegangen u. diese hätte mit einer anderen OH-Gruppe, vermutlich tertiärer Natur, unter  $H_2O$ -Austritt einen Oxydring gebildet. Jedenfalls ist die Verb. sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel u. Acetanhydrid. Gibt keine Farbenrkk. mit Acetanhydrid oder konz.  $H_2SO_4$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1509—14. 1925.)

OHLE.

A. Windaus und G. Schwarte, *Über ein in Chloroform unlösliches Glykosid aus Digitalisblättern, das Gitoxin*. (Vgl. vorst. Ref. u. Ztschr. f. physiol. Ch. 145. 37; C. 1925. II. 1049.) Das von KRAFT beschriebene *Anhydrogitalin* u. ein von KILLIANI (Arch. d. Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 252. 13; C. 1914. I. 2110) beschriebenes Digitalisglucosid sind ident. Vff. schlagen dafür die Bezeichnung *Gitoxin* vor. Auf Grund der Verbrennung u. des titrimetr. ermittelten Äquivalentgewichtes ca. 770 paßt für *Gitoxin* am besten die Formel  $C_{42}H_{60}O_{15}$  oder  $C_{42}H_{58}O_{14} + H_2O$ . Bei der Hydrolyse liefert es 3 Moll. *Digitoxose* u. *Gitoxigenin*,  $C_{24}H_{36}O_5$ , das eine Lactongruppe, 3 OH-Gruppen u. eine Doppelbindung enthält. Mit k. konz. HCl spaltet es 2  $H_2O$  ab u. liefert ein 3-fach ungesätt. Monooxylacton,  $C_{21}H_{32}O_9$ , *Dianhydrogitoxigenin*. Diese Verb. ist ident. mit dem *Digitaligenin* aus Digitalinum verum. Das *Digitaligenin* ist nicht als solches in diesem Glucosid enthalten, sondern in Form eines 2 Moll.  $H_2O$ -reicheren Aglykons, das selbst aber wegen der schweren Hydrolysierbarkeit des Glucosids nicht isoliert werden kann. Vff. halten es indessen für sehr wahrscheinlich, daß auch dieses *Aglykon aus Digitalinum verum* mit dem *Gitoxigenin* ident. ist u. sich die Verschiedenheit der beiden Glucoside, Digitalinum verum u. *Gitoxin*, nur auf die Zuckerkomponenten erstreckt.

Verstüch. *Gitoxin*,  $C_{42}H_{60}O_{14} + H_2O$ , durch wiederholtes Umlösen aus gleichen Teilen Chlf. +  $CH_3OH$  gereinigt, Nadeln vom F. 266—269°, swl. in Chlf., A., W.; 1 Teil löst sich in 200 Teilen eines Gemisches gleicher Voll. A. + Chlf. bei 18°. — *Ditoxigenin*,  $C_{24}H_{36}O_5$ , aus ca. 10 g *Gitoxin* in 150 ccm 50%lg. A. mit 1,5 ccm konz. HCl (D. 1,19) 25 Min. bei 100°. Gesamtausbeute 4,95 g. Aus verd.  $CH_3OH$  Blättchen vom F. 224—225° (Zers.), fast unl. in W., l. in Essigester bei 18° 1:500. Lufttrocken enthält es 1  $H_2O$ . Mit  $FeCl_3$  u. konz.  $H_2SO_4$  goldgelb → violettrot. — *Dibenzoat*,  $C_{38}H_{41}O_7$ , klebrige M., die beim Anreiben mit  $CH_3OH$  erstarrt, aus Essigester rechteckige Tafeln vom F. 262°, wl. in A., Aceton. — Das *Gitoxigenin* nimmt bei der *Hydrierung* in Eg. mit Pt-Mohr 1  $H_2$  auf. Das Hydrierungsprod. kristallisiert aus Essigester, swl. darin; F. 226°. — *Dianhydrogitoxigenin*,  $C_{21}H_{32}O_9$ , durch Auflösen von *Gitoxigenin* in k. konz. HCl, gelbe Lsg. aus der der Anhydrokörper nach kurzer Zeit ausfällt. Aus verd.  $CH_3OH$  Nadeln vom F. 209 bis 210°. — *Acetat*,  $C_{25}H_{34}O_4$ , aus  $CH_3OH$ , F. 208°. — Bei der Hydrierung mit Pt-Mohr in Eg. entsteht *Hexahydrodigitaligenin*,  $C_{24}H_{38}O_3$ , aus  $CH_3OH$  rhomb. Krystalle vom F. 186—187°. *Acetat*, F. 156°. Schließlich wurde über das Keton in das *Lacton*  $C_{21}H_{32}O_2$  vom F. 168—169° übergeführt, ident. mit dem aus *Digitaligenin* analog bereiteten Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1515—19. 1925. Göttingen, Univ.)

OHLE.

Rikō Majima und Harusada Sugimoto, *Über Oxonitin und einige neue Derivate desselben*. IV. Mitteilung über *Aconitum-Alkaloide*. (III. vgl. MAJIMA u. MORIO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1472; C. 1924. II. 2048.) Die Formel des durch  $KMnO_4$  aus Aconitin erhältlichen Oxonitins (vgl. CARR, Journ. Chem. Soc. London 101. 2241; C. 1913. I. 815. BRADY, Journ. Chem. Soc. London 103. 1821; C. 1914. I. 265. BARGER, Journ. Chem. Soc. London 107. 231; C. 1915. I. 1066) ist noch zweifelhaft. Vff. stellen zunächst fest, daß aus den verschiedenen iso-

meren Japaconitinen u. Aconitinen stets dasselbe *Oxonitin* resultiert, nach Lösen in Eg. u. Füllen mit dem gleichen Vol. Aceton Zers.  $282^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = -41,0-42,7^{\circ}$  (in Chlf.). Die Angabe von CARR, daß es 3  $\text{OCH}_3$ -Gruppen enthält, wird bestätigt, ferner die Abwesenheit von  $\text{NCH}_3$ -Gruppen festgestellt; das an N gebundene  $\text{CH}_3$  des Aconitins wird also bei der Oxydation abgelöst, analog wie bei B. von Tropigenin aus Tropin. Durch Erhitzen des Oxonitins unter vermindertem Druck im Glycerinbade bis zum Zersetzungspunkte wurde unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure, wie beim Übergange von Aconitin in Pyraconitin, eine neue, gut krystallisierende Verb. erhalten, *Pyroxonitin*, die nach Analyse u. Best. des Mol.-Gew. (nach RAST) höchstwahrscheinlich die Zus.  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$  hat, woraus sich für Oxonitin die Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_{10}\text{N}$  ergibt. *Pyroxonitin*, ebenfalls aus den verschiedenen Aconitinen stets gleich, gibt mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sehr leicht u. fast quantitativ eine neue, gut krystallisierende Verb. unter Abgabe von 1 Mol. *Benzoesäure*, das *Pyroxonin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ , in W. ll., neutrale Substanz.

Versuche. *Pyroxonitin*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$ , aus Chlf. Krystalle mit 1 Mol. Chlf., das bei  $110^{\circ}$  entweicht, dann aus  $\text{CH}_2\text{O}$  bündelförmige Krystalle, F.  $231^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = -127,5$  bis  $-129,9^{\circ}$  (in  $\text{CH}_2\text{O}$ ), unl. in W., Ä., PAe., Essigester, Bzl., l. in  $\text{CH}_2\text{O}$ , A., Aceton u. Eg., ll. in Chlf. — *Pyroxonin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ , bündelförmige Krystalle (aus absol. A.), Zers.  $273-274^{\circ}$ , ll. in W., l. in absol. A. (ca. 1 : 9),  $\text{CH}_2\text{O}$ , Eg., Chlf., Pyridin, unl. in Ä., Essigester, Bzl., durch Luft- $\text{O}_2$  in Ggw. von Alkali leicht gelb. Entfärbt Br in Eg. nicht, gibt keine Ndd. mit Pikrinsäure,  $\text{HAuCl}_4$  oder  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Enthält noch  $3\text{OCH}_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2047—51. 1925. Sendai [Japan], Univ.)

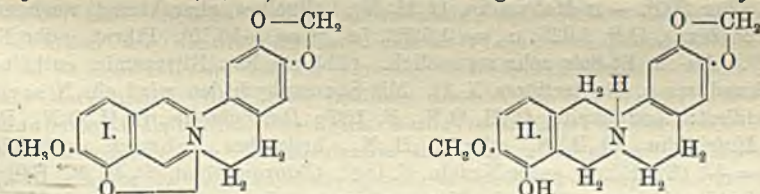
SPIEGEL.

O. Keller und X. Bernhard, *Untersuchungen über die Alkaloide der Brechwurzel, Uragoga Ipecacuanha*. 4. Mitt. (3. vgl. Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 255. 75; C. 1917. I. 871.) Der Krystallwassergehalt von *Emetinhydrobromid* ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Frisch bereitet (aus W. oder  $50\%_{10}$ ig. A.) Nadeln vom F.  $247^{\circ}$ , enthält es 3 Moll. W., beim Aufbewahren nimmt es allmählich ein 4. Mol. W. auf. Die Reindarst. des *Emetins* selbst gelang durch Ausschütteln einer wss.-alkoh. Lsg. der Base mit Ä. u. rasches Verdunsten des Lösungsmittels. Rein weißes Pulver vom F.  $68^{\circ}$ , farblos l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit molybdänhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach einigen Min. intensiv smaragdgrüne Färbung. Das durch erschöpfende Methylierung aus Emetin gewonnene *Trimethylemetindijodid* bezw. *N-Methylemetinjodmethylat* krystallisiert aus W. oder Ä. Die quartäre Base krystallisiert nicht; kolophoniumartige M., ll. in A., Chlf., PAe., in Warzen oder glänzenden Prismen vom F.  $222^{\circ}$  mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . — *Cephaelin*, aus Ä. lange Nadeln vom F.  $102-104^{\circ}$ , gibt mit molybdänhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotviolette Färbung. Bei der erschöpfenden Methylierung des Cephaelins wurde nicht das gleiche Prod. wie beim Emetin erhalten. Das phenol. OH des ersteren bleibt dabei unangegriffen. Das erhaltene Jodid  $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$  scheidet sich in blutroten Schmierern ab, die aus A. nach Klärung mit Tierkohle mit Ä. umgefällt werden; grauweißes Pulver vom F.  $198-200^{\circ}$ , l. in KOH. Daraus nach Überführung in das Chlorid das Chloroplatinat,  $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$ , bräunlichgelber, flockiger Nd. — Die *Zn-Staubdest. des Emetins*, die jetzt im  $\text{H}_2$ -Strom bei 15 mm Druck ausgeführt wurde u. viel bessere Ausbeuten lieferte als früher, gab  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , die pfefferminzähnlich riechende „Base X“ u. *Guajacol*, identifiziert als *Benzoat*. Die gleichen bas. Prodd. entstanden auch bei der Zn-Staubdest. der *quarternären Emetoniumbase* u. des *Cephaelins*. Zur besseren Identifizierung der „Base X“ wurden die Goldchloridsalze der methylierten Ammoniake dargestellt u. genau verglichen. *Monomethylamingoldchlorid* krystallisiert beim langsamen Verdampfen der wss. Lsg. bei  $60-70^{\circ}$  in hellgelben, monoklinprismat. Krystallen mit stark glänzenden Flächen als Einzelprismen u. zu blättrigen Aggregaten zusammengeagert, ll. in W., wl. in A. F. unscharf zwischen  $233-235^{\circ}$ . *Dimethylamingold-*

chlorid aus k. konz. wss. Lsg. gelbe tafelförmige monokline Einzelprismen mit glänzender Oberfläche, ll. in W. F. unscharf zwischen 200—202° unter Blutrotfärbung. — *Trimethylamingoldchlorid* aus einer 70° w. Lsg. goldgelbe, monoklinprismat. Krystalle, die zu federfahnenartigen Aggregaten zusammengelagert sind, dazwischen auch zahlreiche tafelförmige Einzelkrystalle, ll. in A., wl. in k., leichter in w. W., unl. in Ä. F. 235° bei langsamem Erhitzen, sonst unscharf u. höher bei ca. 250°. Das *Goldsalz der „Base X“* krystallisiert in den gleichen Formen wie das vorst. u. zeigt dieselben Löslichkeiten. F. 244—245°. — *Trimethylaminplatinchlorid* orangerote oktaedr. Krystalle vom F. 218—220°, wl. in abs. A. — *Pt-Salz der „Base X“* zeigt die gleiche Krystallform u. Löslichkeit, F. unscharf bei 240 bis 241°. Die Salze der „Base X“ haben die gleiche Bruttoformel wie die des Trimethylamins. — Am Schlusse der Arbeit befindet sich ein Überblick über die gesamte Literatur dieses Gebietes. (Arch. der Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. 263. 401—24. 1925. Jena, Univ.)

OHLE.

**Zenjiro Kitasato**, *Über die Alkaloide von Nandina domestica*. I. Die Konstitution von Nandinin. Die Extraktion des Nandinins aus der Wurzelrinde von *Nandina domestica* (vgl. EYKMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 441 [1884]) wurde verbessert, die Base krystallin. erhalten u. die Formel  $C_{16}H_{16}O_4N$  bestätigt. Die Base dreht rechts, enthält 1  $OH$ , u. 1  $CH_3$  (*Benzoylverb.*, F. 105°). Daß sie ein *d-Tetrahydroberberrubin* (II.) ist, wurde auf zwei Wegen bewiesen: 1. Methylierung



von Nandinin liefert *d-Canadin* (*Tetrahydroberberin*) (F. 138—139°). — 2. Berberin wurde durch Erhitzen mit Harnstoff in Berberrubin (I., F. 285°), dieses mit Zn-Staub u. verd.  $H_2SO_4$  in *rac. Tetrahydroberberrubin* (F. 168°) übergeführt u. dieses mittels *d-bromcamphersulfosauren*  $NH_3$ , in die opt.-akt. Komponenten gespalten. Die *d-Form* (F. 145—146°) war ident. mit Nandinin. — Durch Methylierung u. Racemisierung geht Nandinin in *rac. Tetrahydroberberin* (F. 167°) über. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 522. 1—2. 1925.)

LINDENBAUM.

**Sikhibhushan Dutt**, *Die Konstitution des indischen Kamala*. Das Rottlerin aus indischem Kamala ist von A. G. PERKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3109 u. Journ. Chem. Soc. London 63. 975) u. anderen Forschern untersucht worden. Vf. stellt *Rottlerin* aus Kamala durch Extraktion mit Bzl. her u. findet einen um 15° höheren F. (206—207°) als PERKIN. Ferner stellt er ein Heptaacetylderiv. her, während PERKIN unter anderen Bedingungen ein Hexaacetylderiv. erhalten hat, somit ist es wahrscheinlich, daß Rottlerin 6 phenol. u. ein alkoh. Hydroxyl enthält. Acetyl u. Acetylmethoxyrottlerin bilden Dibromadditionsverb., was auf eine Doppelbindung im Mol. schließen läßt. Bei der Kalischmelze liefert Rottlerin Phloroglucin, die Acetyl- u. Methoxyderiv. bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Triacetyl u. Trimethylphloroglucindicarbonsäuren. Vf. schließt aus diesen Verss., daß im Rottlerin: 1. zwei Phloroglucinreste, 2. ein  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C$ -Rest u. 3. ein Benzolkern mit wenigstens drei Seitenketten enthalten ist. Rottlerin liefert mit 2%  $Na_2CO_3$  ein Keton, das Rottlerin (PERKIN, l. c.), so daß ein sekundäres alkoh. Hydroxyl wahrscheinlich erscheint. Die Leichtigkeit der B. von Zimtsäure u. Hydrozimtsäure aus Rottlerin bei der Oxydation spricht für die Anwesenheit von  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO$  oder  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH) <$  im Mol.

Versuche. Käufliches Kamala liefert mit Bzl. extrahiert *Rottlerin*,  $C_{33}H_{30}O_9$ , aus Toluol, F. 206—207°, wl. in organ. Lösungsmm., ll. in Pyridin, Chinolin u. Anilin. Aus *Rottlerin* entsteht mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin *Acetylrottlerin*,  $C_{33}H_{23}O_6(C_2H_3O)_7$ , aus verd. Aceton, Eg. u. A., F. 165°. Daraus mit Br in Eg. *Dibromacetylrottlerin*,  $C_{33}H_{17}O_6Br_2(C_2H_3O)_7$ , aus  $CS_2$ , F. 145°. Die Benzoylierung des *Rottlerins* nach SCHOTTEN-BAUMANN, liefert *Benzoylrottlerin*,  $C_{33}H_{24}O_6(C_6H_5CO)_6$ , F. über 300°, ll. in organ. Lösungsmm. *Rottlerin* gibt mit Dimethylsulfat in alk. Lsg. methyliert *Methoxyrottlerin*,  $C_{33}H_{21}O_3(OCH_3)_6$ , aus verd. Eg., F. 135—137°, daraus mit Essigsäureanhydrid + Pyridin *Acetylmethoxyrottlerin*,  $C_{33}H_{23}O_3 \cdot (OCH_3)_6 \cdot (C_2H_3O)$ , aus Eg., F. 215—217°. *Acetylmethoxyrottlerin* liefert bromiert *Dibromacetylmethoxyrottlerin*,  $C_{33}H_{23}O_3Br_2(OCH_3)_6 \cdot (C_2H_3O)$ . Ferner wird die Oxydation des *Rottlerins* u. seiner Derivv. mit  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $II_2O_2$ , K-Ferrieyanid u. K-Persulfat, sowie die Red. mit Zn, Sn, HJ u. Na-Hyposulfat u. die Kalischmelze beschrieben. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2044—52. 1925. London, Inp. Coll.) TAUBE.

H. Kondo und E. Ochiai, *Trockne Destillation von matrinsäurem Kali mit Natronkalk*. V. Mitt. über die Konstitution von *Matrin*. (II. vgl. Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. No. 478. 1; C. 1922. I. 695.) Dest. von *matrinsäurem K* mit Natronkalk u. Fraktionierung des Destillats lieferten 5 in  $KH_2PO_4$  unl. Fraktionen, Kpp.<sub>3</sub> 59—65, 95—105, 105—130, 130—150°, über 180° (Blättchen, F. 64°, N-frei), u. 3 in  $KH_2PO_4$  l. Fraktionen, Kpp.<sub>3</sub> 132—134° ( $\alpha$ -*Matrinidin*), 174—176° ( $\beta$ -*Matrinidin*), über 200°. —  $\alpha$ -*Matrinidin*,  $C_{12}H_{20}N_2$ , hellgelbes, charakterist. riechendes Öl, Kp. 282° (Zers.),  $D_{20}^{15} = 1,025$ ,  $n_D = 1,5283$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -18,75^\circ$ . Pikrat, gelbe Nadeln, F. 228°. Au- u. Pt-Salz sehr zersetzlich. Gibt ein bas. Nitrosamin, enthält daher ein sekundäres u. ein tertiäres N-At. Mit Säureanhydriden wird ein N acyliert u.  $H_2O$  addiert: *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{24}O_2N_2$ , F. 160°; *Benzoylderiv.*,  $C_{16}H_{26}O_2N_2$ , F. 153°. —  $\beta$ -*Matrinidin*,  $C_{15}H_{18}N_2$  oder  $C_{13}H_{20}N_2$ , hellgelbes, schwach riechendes Öl,  $[\alpha]_D^{18} = +1,68^\circ$ . Pikrat, gelbe Nadeln, F. 184°. Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{20}N_2, HCl)_2PtCl_4$ , orangefarbige Prismen, F. 214°. Nitrosamin wie beim vorigen. — In beiden Basen wurde — im Gegensatz zum *Matrin* — eine  $NCH_3$ -Gruppe nachgewiesen. — Die in  $KH_2PO_4$  unl. Fraktionen geben (mit Ausnahme der letzten) die Fichtenspanrk. u. dürrten Pyrrol- oder Indolderivv. sein. 1. Fraktion, wahrscheinlich  $C_{11}H_{12}N$ ; Stylnat, Krystalle, F. 155°. 2. Fraktion,  $C_{12}H_{17}N$ . (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 522. 2—4. 1925.) LINDENBAUM.

N. Kishi, *Über die physikalischen Eigenschaften des Matrins*. *Matrin* liefert aus PAc. 4 Formen: 1.  $\alpha$ -Form, monokline Nadeln oder Prismen, F. 76°; 2.  $\beta$ -Form, rhomb. Prismen ( $a:b:c = 0,7823:1:0,4265$ ), F. 87°; 3.  $\gamma$ -Form, Fl., Kp.<sub>6</sub> 223°,  $D_{20}^{25} = 1,088$ ,  $n_D^{25} = 1,52825$ ; 4.  $\delta$ -Form, rhomb. (?) Prismen, F. 84°. Aus der PAc.-Lsg. der  $\beta$ -Form scheidet sich bei 22—24° die  $\alpha$ -Form, aus der der  $\alpha$ -Form bei 10° die  $\beta$ -Form aus. Eine 5,627%ig. wss. Lsg. zeigt  $[\alpha]_D^{10} = +39,11^\circ$ . *Matrinsäure*,  $[\alpha]_D^{10} = +19,87^\circ$ . Demnach verhält sich das mol. Drehungsvermögen des *Matrins* zu dem der *Matrinsäure* wie 1,8821:1. — Verschiedene mögliche Formulierungen für das *Matrin*, entsprechend den Unterss. von KONDO u. Mitarbeitern, werden angegeben. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1925. No. 522. 4—5. 1925.) LIND.

Walter A. Jacobs, *Saponine*. III. *Das Sapogenin von Sapindus saponaria L. und Sapindus mukorossi utilis (Trabuti)*. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 63. 631; C. 1925. II. 570.) Das aus den beiden in der Überschrift genannten *Sapindus*-Arten isolierte *Sapogenin* erwies sich als *Hederagenin*,  $C_9H_{50}O_{10}$ . Es wurde durch den Methylester u. dessen Acetonderiv. charakterisiert. (Journ. Biol. Chem. 64. 379—81. 1925. ROCKEFELLER Inst. for med. Research.) OHLE.

Evelyn Ashley Cooper und Sydney Diggary Nicholas, *Die Löslichkeit von Proteinen und Proteosen in Aldehyden und anderen organischen Lösungsmitteln*. Benzaldehyd löst bei Zimmertemp. Gelatine, Eieralbumin, Gliadin, Caseinogen; Amino-

säuren nicht, dagegen leicht *Witte-Pepton*. Dieses ist bei Zimmertemp. auch l. in *m-Toluyaldehyd*, *Salicyl-* u. *Anisaldehyd*, n. l. in *Acetaldehyd*, *Oenanthol*, *Chloral*. — Eiweißkörper u. Proteosen sind l. in *Phenolen*. In homologen Reihen sinkt die Löslichkeit mit steigender C-Zahl. Cl vermindert die Löslichkeit weniger als Einführung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen in die Phenole. Auch  $-\text{COOCH}_3$  vermindert sie,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  u.  $-\text{COOC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{NO}_2$  u.  $\text{OCH}_3$  hebt sie auf.  $\alpha$ -*Naphthol* u. *Benzylalkohol* lösen nicht. — Viele *aromat. Amine* lösen Proteosen erst beim Erwärmen, *Dimethyl-* u. *Äthylanilin* bei Zimmertemp. u. nicht in der Wärme. In *aliphat.* u. *heterocycl. Aminen* sind die Proteosen n. l. (*Biochemical Journ.* 19. 533—37. 1925. Birmingham.)

MÜLLER.

**Heinrich H. Escher**, *Über die Isolierung natürlicher kristallisierter Lecithine*. (Vorl. Mitt.) Um *krystallisierte Lecithine*, die in A. l. Anteile der Phosphatide, zu gewinnen, ist die Darst. tadellos, hell aussehender Gesamtphosphatide Vorbedingung. Da die Phosphatide äußerst hygroskop. u. wegen ihres Gehaltes an stark ungesätt. Fettsäuren (Linol- u. Linolensäure) sehr O-empfindlich sind, so führt nur eine behutsame u. doch rasche Extraktion zum Ziel. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, welches gestattet, aus 10 Kilo jeden Materials in wenigen Stdn. die Gesamtphosphatide unzers. zu isolieren. Die aus Ochsenhirn u. Eihühner Eidotter gewonnenen Präparate sind fast weiß, von schwach süßlichem Geruch u. Geschmack, lackmusneutral u. erzeugen keine Hämolyse, sie sind trocken pulverisierbar, werden aber an der Luft schon in wenigen Min. klebrig, dann färben sie sich allmählich gelb u. braun wie die Handelswaren. Es ist Vf. indessen gelungen, seine Präparate so zu konservieren, daß sie jahrelang unverändert bleiben. — Das Gesamtverf. zur Gewinnung kristallisierter Lecithine gliedert sich in 5 Stufen: 1. 5—10 Kilo Eidotter oder zerkleinertes Ochsenhirn werden entwässert u. mit Fettlösungsmm. erschöpfend extrahiert. — 2. Fällung des eingeeugten Extraktes mit Aceton. Die Phosphatide fallen als Acetonadditionsprod. in Knollen, Klümpchen oder schmierigen Ölen, aber nie kristallisiert aus. Darauf mehrmaliges Umfällen u. Auskneten mit Aceton. — 3. Befreiung von Lösungsmm. u. Einschluß in Glasgefäße zu späterer Verwendung. — 4. Behandlung mit absol. A. (z. B. 1 Kilo aus Eidotter mit 5 l) u. starkes Abkühlen der Lsg. Das bei  $-35^\circ$  gel. Bleibende beträgt ca. 75% der Gesamtphosphatide. Der A. wird entfernt, der Rückstand in Ä. gel. u. durch Ausfrieren der Lsg. in besonderem Kältethermostat in Fraktionen zerlegt. Bei  $-30^\circ$  tritt ein schneeweißes kristallin. Bodenschlamm auf, der an der Luft oder bei  $0^\circ$  momentan zu einer feuchten Gallerte zerfließt. Wiederholtes Umkristallisieren bei immer weniger tiefen Temp. u. nochmaliges Abtrennen der in A. wl. Stoffe ergeben schließlich millimetergroße Krystalle, die aber auch nach schärfstem Trocknen bei  $-4^\circ$  u. 12 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei Zimmertemp. zusammensintern. Das in Ä. schwerstl. Lecithin bildete ein schneeweißes, hygroskop. Pulver, das schon bei Handwärme klebrig wurde u. klare, farblose Lsgg. lieferte. F. 244 bis  $245^\circ$  (!), Jodzahl 50 (= 1,5 Doppelbindungen), Zahlen für N u. P genau, trotzdem sicher kein einheitliches Prod., da die aus der Mutterlauge isolierten Prod. höhere Jodzahlen aufwiesen. — 5. Quantitativer Abbau jedes isolierten Lecithins unter Anwendung der Hallerschen Alkoholyse (HCl-Gas in absol. A.). (*Helv. chim. Acta* 8. 686—91. 1925. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

## F. Biochemie.

**Mansfield Clark**, *Neuere Untersuchungen über reversible Oxydations-Reduktionsvorgänge in organischen Systemen*. Zusammenfassung der Arbeiten der letzten Jahre über die Anwendung der potentiometr. Messungsmethode auf das Studium reversibler Oxydations-Red.-Vorgänge in organ. Systemen. Einer histor. Einleitung folgt

die Beschreibung einer der vielen möglichen Ausführungsformen der Messung an dem System *Indigocarmin*, die Entw. der Gleichungen für  $E_H$  (die Potentialdifferenz, bezogen auf die n. H-Elektrode) bei konstanter u. bei wechselnder  $[H^+]$  mit ausführlicher Erörterung typ. Beispiele (*Methylenblau*). Die Auswertung der Messungsergebnisse für die Berechnung der Energieänderungen wird beschrieben, ferner die Anwendung der Chinhydronelektrode für die Best. von  $pH$ , wobei der Einfluß des sogenannten „Salzfehlers“ u. des Lösungsm. erörtert wird. Es folgt die Anwendung der potentiometr. Methode zur quantitativen Analyse der Komponenten in Oxydations-Red.-Systemen, Besprechung der Oxydations-Red.-Indicatoren, Verwertung der potentiometr. Methoden zur Aufklärung von Fragen der Strukturchemie u. Aufzählung der Systeme, die mit Erfolg potentiometr. studiert worden sind. Den Schluß bilden Betrachtungen über den Mechanismus der Oxydations-Red.-Vorgänge u. über die Anwendung der Methode auf biolog. Probleme. Ein ausführliches Literaturverzeichnis der Arbeiten der letzten Jahre ist angefügt. (Chem. Rev. 2. 127 bis 176. 1925. U. S. Public Health Service.)

SCIUSTER.

**Amé Pictet, Werner Scherrer und Louis Helfer**, *Über die Gegenwart von Argon in den lebenden Zellen*. (Helv. chim. Acta 8. 537—45. 1925. — C. 1925. II. 2168.)

LINDENBAUM.

**A. Maige**, *Die Kohlenhydraternährung der Zelle und die Veränderungen des Kernes und der Plastiden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 838; C. 1925. I. 241.) Bei Verss. mit entstärkten Embryonen von Bohnen können *Saccharose*, *Maltose*, *Lactose*, *Glucose*, *Lävulose*, *Galactose*, *Mannose* u. *Glycerin* als Nährstoffe dienen, nicht aber *Mannit*. Überträgt man hungernde Zellen in Zuckerlsgg., so nimmt die Kernsubstanz zu; mit Mannose u. Glycerin ist auch bei hungernden Zellen keine Zunahme zu bemerken. Der Nährwert dieser beiden Substanzen ist wohl geringer als der der anderen Zuckerarten. (Cellule 35. 325—40. 1925; Ber. ges. Physiol. 31. 838. Ref. WALTER.)

WOLFF.

**W. S. Butkewitsch und W. W. Butkewitsch**, *Zur Frage nach der Rolle des „Donnanschen Membrangleichgewichts“ bei osmotischen Vorgängen in lebenden Zellen*. Vff. erörtern die Theorie des Donnanschen Membrangleichgewichts u. seine Bedeutung für den Salzaustausch in der lebenden Zelle. — Als undialysable Ionen können dabei nicht nur kolloide Ionen im engeren Sinne, sondern auch molekular gel. Ionen fungieren, wenn die Plasmamembran für diese undurchlässig ist — Ionenpaare von höherer Beweglichkeit passieren die Membran in verhältnismäßig größerer Menge. Durch Einführung eines anderen Elektrolyten mit einem dem ersten gemeinsamen Ion wird die Durchwanderung gefördert. Die Säuren fördern die Diffusion der Anionen, die Alkalien die der Kationen. — Die lebende Zelle hat eine verhältnismäßig höhere Permeabilität für nicht dissoziierte Säuren u. Basen (selektive Permeabilität). Deshalb fördert eine Herabsetzung des  $pH$  die Aufnahme der Säuren, eine Steigerung die der Basen. Dazu kommt noch die bei der lebenden Zelle mögliche irreziproke Permeabilität, das ist die ungleiche Fähigkeit, die Stoffe in zwei entgegengesetzten Richtungen durchzulassen. Es muß daher in der Gleichung des Membrangleichgewichts bei der lebenden Zelle noch ein Permeabilitätsfaktor eingesetzt werden. Aus Verss. der Vff. mit Kollodiummembranen geht hervor, daß in Lsg. befindliche *kolloide Kieselsäure* die Anhäufung der diffusen Anionen im Innern der Hülse als auch die Geschwindigkeit des Hinüberwanderns steigert. In gleicher Weise wirkt die Kieselsäure auch in bezug auf die Aufnahme von Phosphorsäureanionen durch die Wurzelzellen der Pflanzen, wodurch sie einen günstigen Einfluß auf die Entw. der Pflanzen bei relativem Phosphorsäuremangel ausübt. Diese Erscheinungen treten als Resultat des Zustandekommens des Donnanschen Gleichgewichts auf. Die kolloidalen Kieselsäureanionen fungieren dabei als dialysierunfähige Ionen. Zum Beweis wurden Verss.



mit Wasserkulturen von *Zea Mays* herangezogen. — Aus den Ergebnissen geht hervor, daß ein funktioneller Ersatz der  $H_2PO_4$  durch die  $SiO_2$  in den Pflanzen nicht möglich ist. — Der fördernde Einfluß von Na-Salzen in bezug auf die Aufnahme von K durch die Pflanzen scheint auf der durch den Zusatz jener Salze verursachten Konz.-Erhöhung der diffusiblen Anionen in der Nährlsg. zu beruhen. — Wenn die für K-Ionen durchlässige Zellmembran für Na' undurchlässig ist, können Na-Salze das Eindringen der K' in die lebenden Zellen auch infolge des Zustandekommens des Donnansehen Membrangleichgewichts fördern. (Biochem. Ztschr. 161. 468—87. 1925. Moskau, Landwirtschaftl. Akad. PETROWSKO-RASUMOWSKOJE.) LASCII.

L. Michaelis, *Beitrag zur Theorie der Membranpermeabilität für Elektrolyte*. Die früher erhaltenen Ergebnisse über die Ionendurchlässigkeit von Membranen (vgl. S. 26) werden theoret. erörtert. Die Beweglichkeit der Anionen innerhalb der Membrancapillaren von Pergamentpapier, dem Prototyp der permablen Membranen (I), ist gegenüber den Kationen verlangsamt, in denen der ausgetrockneten Kollodiummembran u. der Apfelschale, semipermeablen Membranen (II), praktisch völlig aufgehoben. Für die Veränderung der Ionenbeweglichkeit in den Capillaren gegenüber der freien Diffusion sind die Hydratation der Ionen u. die elektr. Doppelschicht der Capillarwände maßgebend. Die genannten Membranen sind negativ geladen. In II sind die Capillaren so eng anzunehmen, daß sie für sämtliche Anionen undurchlässig sind (vgl. BETHE u. TOROPOFF, Ztschr. f. physik. Ch. 88. 686; C. 1915. I. 1244). Die unter physiolog. Bedingungen nur für Anionen durchlässigen roten Blutkörperchen sind dagegen positiv geladen. — Die nach der ausführlich erörterten u. abgeleiteten Theorie für I u. II berechneten Werte werden mit den gefundenen Werten verglichen. (Journ. Gen. Physiol. 8. 33—59. 1925. Nagoya [Japan], Nichi Med. Univ.) LOHMANN.

Marian Irwin, *Über die Anhäufung von Farbstoff in Nitella*. Die Anhäufung des Farbstoffs *Brillant Kresylblau* im Zellsaft der Nitella nimmt bei  $p_H$  6,9 mit steigender Farbstoffkonz. in der Außenfl. zu. Der Prozeß wird als eine reversible pseudounimolekulare Rk. betrachtet (vgl. dagegen Journ. Gen. Physiol. 5. 727; C. 1923. III. 865). Aus den Unters. folgert Vf., daß der Farbstoff undissoziiert als Mol. in die Zelle diffundiert u. mit den organ. Säuren oder vielleicht den Proteinen des Zellsaftes eine chem. Verb. eingeht. Für diese Annahme spricht auch der hohe Temp.-Koeffizient, der mit gewöhnlicher Adsorption nicht vereinbar ist. (Journ. Gen. Physiol. 8. 147—82. 1925. Cambridge, Lab. of Plant Physiol., HARVARD Univ.) LOHMANN.

Stuart Mudd, *Elektroendosmose durch seröse Häute von Säugetieren*. II. Vergleich der Umkehrpunkte von Wasserstoffionen mit Acetat- und Citrat-Phosphatpuffern. (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 7. 389; C. 1925. I. 1611.) Die Umkehrungspunkte in den  $p_H$ -Kurven liegen für Peritoneum, Pericard u. Pleura von Mensch, Katze u. Hund, wenn Acetatpuffer zugegen sind, bei fettreichen Membranen um  $\frac{1}{2}$  Einheit höher als bei mageren. Die Acetatpufferverss. entsprechen mehr den wirklichen Verhältnissen als die mit Citrat-Phosphatgemischen. Jede Membran u. jede Tierart hat ihre charakteristischen Umkehrpunkte. — Auch intra vitam kann die Ladung der Membran sich schnell u. häufig umkehren. (Journ. Gen. Physiol. 9. 73—79. 1925. ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

W. J. V. Osterhout, *Ist lebendes Protoplasma für Ionen durchlässig?* Valonia macrophysa ist nur für undissoziierten  $H_2S$  durchlässig, für dissoziierten wenig oder garnicht. Die  $H_2S$ -Bestst. im Zellsaft u. in der Außenfl. konnten jodometr. erfolgen, da eine Zelle dieser Meeresalge bis zu 10 cem Saft enthält. Die Konz. des undissoziierten  $H_2S$  in der Außenfl. bei verschiedenem  $p_H$  wurde mittels der Dissoziationskonstante, der Dampfspannung u. des Verflüchtigungsgrades des  $H_2S$  bestimmt. — Es wird ausführlich erörtert, daß nur geschädigtes oder totes Protoplasma

in höherem Grade für Ionen durchlässig ist. (Journ. Gen. Physiol. 8. 131—46. 1925. Cambridge, Lab. of Plant Physiol. u. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) LOHM.

J. B. Leathes, *Die Rolle der Fette bei vitalen Phänomenen*. IV. (III. vgl. Lancet 208. 957; C. 1925. II. 924.) Das Protoplasma ist fl. Alle andersartigen Bilder sind Kunstprodd. — Das Protoplasma ist viscos, ein Gel infolge lockerer Vereinigung von Eiweißmolekularaggregaten. — Die Fette sind von großer Bedeutung für die Oberflächenphänomene. Aus den Eiweißbestandteilen allein lassen sich die Permeabilitäts- u. anderen Zellphänomene nicht erklären. (Lancet 208. I. 1019 bis 1022. 1925. Sheffield.) MÜLLER.

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

Malcolm Dixon und Sylva Thurlow, *Studien über Xanthinoxidase*. VI. *Ein von Eisen unabhängiges Oxydationssystem der Zelle*. (V. vgl. Biochemical Journ. 19. 507; C. 1925. II. 1686.) Die Vf. halten die Ansicht von WARBURG (Biochem. Ztschr. 152. 479; C. 1925. I. 675), daß bei den Oxydationen in der Zelle der molekulare O<sub>2</sub> nur unter Vermittlung von Fe Oxydationswrkgg. ausüben kann, für falsch. Im System der Xanthinoxidase bildet molekularer O<sub>2</sub> unmittelbar einen H<sub>2</sub>-Acceptor, wobei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprod. der Oxydation gebildet wird; dieses System ist also ein Beispiel für die Oxydationstheorie von WIELAND (Erg. d. Physiologie 20. 477 [1922]). — Die Oxydation von Hypoxanthin durch molekularen O<sub>2</sub> in Ggw. von Xanthinoxidase wird nämlich nicht durch Cyanid oder Phosphat gehemmt u. durch Zusatz von Fe nicht gefördert. (Biochemical Journ. 19. 672—75. 1925. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

Harry Clark und John H. Northrop, *Die Inaktivierung von Trypsin durch X-Strahlen*. Die Inaktivierung von Trypsinlsgg. durch weiche X-Strahlen geht der spontanen Hitzeinaktivierung parallel. Bei konstanter Strahlungsintensität folgt die Inaktivierung dem einfachen Exponentialgesetz wie bei monomol. Rkk. — Die Inaktivierung ist eine Funktion nur der Ionisierung. Das Trypsinion scheint auf elektr. Wege neutralisiert zu werden. (Journ. Gen. Physiol. 9. 87—96. 1925. ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

George W. Hervey, *Eine Ernährungsstudie über ein Pilzenzym*. Zur Nahrung von Küklen wurde ein Protozome genanntes aus einem Fungus gewonnenes Enzymmaterial gesetzt. Diese Küklen zeigten ein stärkeres Wachstum als die ohne Protozome ernährten. (Science 62. 247. 1925. New Jersey, Agricult. Exp. Stat.) HESSE.

P. Fleury, *Untersuchungen über Laccase*. V. *Einwirkung von Blausäure. Ihre Beziehung zur Reaktion des Milieus*. (IV. vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 188; C. 1925. I. 2450.) (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 797—805. 1925. — C. 1925. II. 1172.) HESSE.

Th. Sabalitschka und C. Schulze, *Über die Malzamylyase*. I.—IV. Mitt. I. *Bestimmung der dextrinierenden und verzuckernden Wirkung der Amylyase*. II. *Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf die Amylyasewirkung*. Vf. unterscheiden nach dem Vorgang von CHRZASZCZ (Biochem. Ztschr. 80. 211; C. 1917. I. 1009) bzw. PRINGSHEIM bei der Wrkg. der Amylyase auf Stärkekleister drei Teilvorgänge: 1. Verflüssigung des Stärkekleisters, 2. B. von Dextrinen u. Hexosanen, 3. weiterer Abbau zu Zucker. Ziel der Arbeit ist die Unters. der Teilvorgänge 2. u. 3.; es wird daher mit „löslicher Stärke“ gearbeitet. Die Best. der Dextrinierung erfolgt durch Färbung des Reaktionsgemisches mit Jod. Hierzu werden unter teilweiser Benutzung der Angaben von WOHLGEMUTH (Biochem. Ztschr. 9. 1 [1908]) Vergleichsfarblösungen beschrieben. Die gebildete Maltose wird mit Hypojodit nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 780; C. 1918. II. 406) bestimmt. Es wird gezeigt, daß die untersuchte Amylyase frei von Maltase ist. Die Best. mit Hypojodit wird abweichend von der Originalvorschrift so vorgenommen,

daß die zu untersuchende Lsg. in  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegeben wird u. dann die Jodlsg. zugesetzt wird. Das Vol. des Reaktionsgemisches beträgt 50 ccm (enthaltend 25 ccm 1%ig. Stärkelsg.); von diesem werden 12 ccm zur Best. des  $p_{11}$  bei Beginn des Vers. entnommen; die Spaltung der Stärke wird nach einer bestimmten Zeit (am besten 25 Min. bei  $50 \pm 1^\circ$ ) dadurch unterbrochen, daß 20 ccm des Gemisches in 9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH pipetiert werden u. hierzu 6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. gegeben werden (Einw. des Hypojodites 20 Min. lang); die dextrinierende Wrkg. wird in 10 ccm bestimmt, die zur gleichen Zeit wie die 20 ccm entnommen werden, indem zu den 10 ccm 2 ccm einer Lsg. von 2 Teilen Jod u. 4 Teilen KJ auf 1000 Teile W. gegeben werden u. die erhaltene Färbung (ev. nach Verdünnen, welches nur die Intensität der Farbe ändert) mit den Vergleichslsgg. verglichen; für die Dextrinierung werden nach einer Tabelle 18 Abbaustufen unterschieden. — Es wurde der Einfluß von Versuchsbedingungen auf die Best. der Amylase geprüft. Filtrieren der Amylaseslg. ist ohne Einfluß auf die Wrkg. In einer filtrierten, 24 Stdn. alten Amylaseslg. hatte die verzuckernde Wrkg. etwas abgenommen, während die dextrinierende Wrkg. unverändert war. Lsgg., die infolge Stehen in der Wärme B. eines Nd. zeigten, hatten stark an Wrkg. verloren. — Läßt man Amylase in 1%ig. Stärkelsg. (anstatt wie bei den anderen Verss. in 0,5%ig. Lsg.) wirken, so bleibt die dextrinierende Wrkg. scheinbar zurück.

III. *Einfluß von Adsorbentien auf die dextrinierende und verzuckernde Wirkung der Amylase.* Aus den Lsgg. der käuflichen Amylase läßt sich die Amylase adsorbieren, wobei die Wrkg. der Adsorbentien in folgender Reihe steigt: Lindenkohle, Schwammkohle, Kieselgur, Tierkohle, Kaolin in schwach schwefelsaurer Lsg., Aluminiumhydroxyd. Kaolin adsorbierte aus der vorhandenen Lsg. nur nach Ansäuern. Aluminiumhydroxyd A nach WILLSTÄTTER u. KRAUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149; C. 1923. I. 637) ist ein gutes Adsorbens. — Die Adsorption traf die beiden untersuchten Wrkgg. der Amylase in gleicher Weise. Die Vf. halten daher die dextrinierende u. verzuckernde Wrkg. für die Wrkg. des gleichen Enzyms. — Die Lsg. der Amylase zeigte eine Rechtsdrehung; da das Filtrat von Adsorptionsmitteln ebenfalls Rechtsdrehung hat, nehmen Vf. an, daß die Amylase selbst opt. inaktiv ist.

IV. *Einfluß von Koffein und Aldehyden auf die dextrinierende und verzuckernde Wirkung der Amylase.* Koffein u. Sulfonal waren ohne Einw. auf die dextrinierende Wrkg. — HCHO in geringen Mengen beschleunigt die Amylyse, wobei Dextrinierung u. B. von Zucker in gleicher Weise beeinflußt werden. —  $\text{CH}_3\text{CHO}$  u. Propionaldehyd haben keinen Einfluß. — Auch diese Ergebnisse sprechen nicht für das Vorhandensein von zwei verschiedenen Enzymen. (Fermentforschung 8. 428—48. 449—63. 464—73. 1925. Berlin.) HESSE.

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

N. Castoro, *Beitrag zum Studium des  $\gamma$ -Galaktans aus den Samen von Cicer arietinum und dessen molekularer Konstitution.* Aus dem entfetteten Samenpulver von Cicer arietinum wird durch sd. 70%ig. A. ein neuer Zucker, Cicerose, extrahiert, der nach Behandlung des Extraktes mit Tannin, bas. Pb-Acetat u. Phosphorwolframsäure mit 98%ig. A. gefällt wird. Zur weiteren Reinigung wird der Rohrzucker mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , die reduzierenden Zucker durch Auskochen mit 90%ig. A. entfernt, wobei fast nur die Cicerose gelöst wird. Der Zucker ist ll. in W., unl. in abs. A., reduziert nicht Fehlingsche Lsg., reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Gibt die Rk. von SELIWANOFF.  $[\alpha]_D = +146,8^\circ$ . Gibt eine Sr-Verb. von der Zus.  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21} \cdot 4\text{SrO}$ , l. in W., mit viel A. daraus fällbar. Zeigt nach der Hydrolyse  $[\alpha]_D = +48^\circ$  bis  $+50^\circ$ . Als Bruchstücke wurden nachgewiesen: Glucose als Phenylglucosazon u. Zuckersäure, Galaktose als Galaktosazon u. Schleimsäure, Fructose nach Abscheidung

in Form von Ca-Fruktosat als Methylphenylhydrazon. Auf Grund der Ausbeute an *Schleimsäure* bei der direkten Oxydation der Cicerose u. auf Grund der Enddrehung nach der Hydrolyse nimmt Vf. trotz des gef. Mol.-Gew. = 360,7 an, daß die Cicerose ein *Tetrasaccharid* ist, bestehend aus 2 Moll. Galaktose, 1 Mol. Glucose u. 1 Mol. Fructose. (Annali Chim. Appl. 15. 146—55. 1925. Bari, Pharmazie-Schule.)

OHLE.

**Martin Onslow Forster** und **Keshaviah Aswath Narain Rao**, *d-Mannit* aus *Gardenia turgida*. Gummi von *Gardenia Turgida* löst sich vollständig in W. unter B. einer viscosen, braunen Lsg., liefert mit HCl kein Furfurol u. enthält kein N, Aldehyd oder Ketongruppen. Aus dem Gummi läßt sich *d-Mannit*,  $[\alpha]_D = 19,7$  in Boraxlsg., Hexaacetylderiv., F. 120° in Ausbeuten von 40% der Trockensubstanz isolieren. (Journ. Chem. Soc. London 127. 2176. 1925. Bangalore, Indien, Indisches Inst. f. Wissensch.)

TAUBE.

**Frederick Walter Norris** und **Samuel Barnett Schryver**, *Die Pektinstoffe der Pflanzen*. III. *Die Natur von Pektinogen und dessen Beziehung zur Pektinsäure*. (II. vgl. CLAYSON, NORRIS u. SCHRYVER, Biochemical Journ. 15. 643; C. 1922. I. 358.) Im Gegensatz zu CARRÉ (Biochemical Journ. 19. 257; C. 1925. II. 573) u. in Übereinstimmung mit NANJI, PATON u. LING (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 253; C. 1925. II. 394) bleiben Vf. bei der vorgeschlagenen Nomenklatur: *Pektin* u. *Pektinogen*. Das in den Zellmembranen vorhandene Pektinogen wird angesehen als Pektinsäure, in der 3 Carboxylgruppen methyliert sind u. die vierte Carboxylgruppe fähig ist zur lockeren Bindung von Ca. Die von NANJI (l. c.) aufgestellte Ringformel für *Pektinsäure* wird als Arbeitshypothese angenommen. Pektinogen wird erhalten durch Extraktion mit warmen 0,5%ig. Lsgg. von NH<sub>4</sub>-Oxalat oder Oxalsäure. Die Zus. des dabei erhaltenen Pektinogens hängt von der Extraktionsdauer ab; kürzere Dauer gibt Prodd., die dem in den Zellmembranen vorhandenen Pektinogen am ähnlichsten sind. Alkalien, z. B. Kalkwasser, bewirken die Umwandlung von Pektinogen in Pektinsäure; hierbei findet aber nicht nur Verseifung statt, sondern auch Abspaltung von Substanzen des Typus der *Hemicellulose*; dieser Bestandteil scheint veränderlich zu sein, seine Zus. wird nicht konstant gefunden. Diese den Hemicellulosen ähnlichen Substanzen könnten auch unmittelbar aus der Zellmembran durch Extraktion mit Ätzalkalien erhalten werden. (Biochemical Journ. 19. 676—93. 1925. London, S. W. 7, Imp. Inst. of Sc. and Techn.)

HESE.

**Margaret Helena O'Dwyer**, *Notiz über das Vorkommen von Pektinstoffen in Buchenholz*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Extraktion von Buchenholz mit heißer verd. Lsg. von NH<sub>4</sub>-Oxalat wurde eine Substanz erhalten, welche der Pektinsäure ähnlich ist. (Biochemical Journ. 19. 694—96. 1925. London, S. W. 7, Imp. Inst. of Sc.)

HESE.

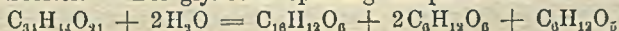
**D. Brøese Jones**, **C. E. J. Gersdorff** und **O. Moeller**, *Proteine der Rinde des Akazienbaumes Robinia pseudacacia*. I. *Mit den Proteinen verbundene Enzyme; Zusammensetzung, Eigenschaften, Stickstoffverteilung und einige Aminosäuren des Albumins*. Ausgangsmaterial waren die hellgefärbten inneren Rindenteile vom Stamm u. den dickeren Zweigen der Akazie, Mitte August gesammelt, sorgfältig von der Korkschiebt getrennt, an der Luft getrocknet u. zu einem groben Pulver vermahlen. Dieses enthielt 7,7% W. u. 2,81% N, das jedoch nicht nur Eiweiß-N war. Wahrscheinlich wechselt der Eiweißgehalt je nach Jahreszeit u. Alter des Baumes. — Koagulationsproben ergaben Substanzen, die bei 48, 61—65, 76 u. 83° ausgeflockt wurden. In frischer Rinde war das bei 48° koagulierende Prod. reichlicher vorhanden, als in lufttrockener. Durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer Sättigung von 0,44 konnte prakt. das gesamte Protein ausgefällt werden. Die Extraktion der lufttrockenen Rinde wurde nacheinander mit dest. W., 10%ig. NaCl-Lsg., 70%ig. A. u. 0,5%ig.

NaOH-Lsg. vorgenommen u. auf diese Weise 66,06% des Gesamt-N ausgezogen, u. zwar durch das dest. W. 54,69%, durch die NaCl-Lsg. 9,36%, durch A. 0,6%, durch die NaOH-Lsg. 1,34%. Die A.- u. NaOH-Extrakte enthalten keine Proteine.

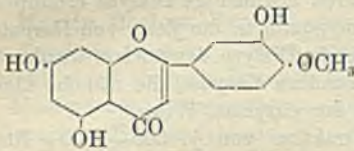
Die enzymat. Wrkg. des Rindenextraktes wird durch die globulinhaltige Eiweißfraktion erhalten, die durch Fällung der Rohproteine mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Lösen mit W. u. Dialysieren gewonnen wird. Eine Reinigung durch nochmalige Dialyse erhöhte die Wrkg. des Globulins auf die Hydrolyse von Amygdalin u. die Zers. von Harnstoff. Der größere Teil des Globulins war durch die erste Dialyse denaturiert worden, so daß Vff. annehmen, nicht das Globulin selbst, sondern Enzyme, die manche Eigenschaften mit ihm gemein haben, seien Ursache der enzymat. Wrkg.

Die Darst. der Proteine geschah durch Extraktion von je 500—1000 g Rinde mittels 3—6 l 10%ig. NaCl-Lsg., event. unter Zusatz von so viel n. NaOH, daß der Rindenextrakt, der eine  $p_{\text{H}}$  von etwa 5,1 hatte, fast neutral reagierte. Der zweite Extrakt mittels der Hälfte Lösungsm. ohne NaOH wurde mit dem ersten vereinigt, durch eine dünne Platte von Papiermasse filtriert. Aus dem Filtrat wurden die Proteine auf verschiedene Weise gefällt, die Globuline durch Dialyse vom Albumin getrennt. Als Durchschnittswert von verschiedenen Präparaten ergab die Elementaranalyse für das Albumin der Akazienrinde: C: 54,52%, H: 6,83%, N: 14,77%, S: 0,80%. Das Albumin beträgt 7,52%, das Globulin 1,38% der W.-freien Rinde. — Durch Mahlen oder Rühren wurde das Albumin stark elektrisch. Das mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefällte Albumin war noch vollkommen l. in W. oder verd. Salzlsgg. Es flockte bei 62—63° aus u. hatte einen geringen Gehalt an KW-stoffen. Die Analyse nach VAN SLYKE ergab in einer Albuminprobe, die 15,02% N enthielt, folgende Verteilung: Amid N: 9,39%, Humin-N (durch Kalk absorbiert): 3,34%, Humin-N in Äther-Amylalkoholextrakt: 0,16%, Cystin-N: 1,07%, Arginin-N: 9,41%, Histidin-N: 3,14%, Lysin-N: 6,96%, Amino-N des Filtrats: 60,96%, Nicht-Amino-N des Filtrats: 5,25%. An Aminosäuren wurden festgestellt: Cystin: 1,37% (1,03%), Arginin: 4,39%, Histidin: 1,74%, Lysin: 5,45%, Tyrosin: 6,27%, Tryptophan: 4,18%, Asparaginsäure: 7,72%, Glutaminsäure: 4,48%. Dabei wurden Cystin, Tyrosin, Tryptophan colorimet. geschätzt, Asparaginsäure als Cu-Salz, Glutaminsäure als Hydrochlorid gewogen, die übrigen nach VAN SLYKE bestimmt. (Journ. Biol. Chem. 64. 655—71. 1925. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) SCHUSTER.

O. A. Oesterle und G. Wander, Über das „Hesperidin“ einiger Pflanzen. Die unter der Bezeichnung „Hesperidine“ zusammengefaßte Klasse von Pflanzenstoffen besitzt wegen ihrer nahen Beziehungen zu den natürlichen Flavonfarbstoffen u. damit auch zu den Anthocyaninen u. (wahrscheinlich) Phloroglucingerbstoffen ein gewisses Interesse. Vor einigen Jahren hat OESTERLE (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 548. 60. 441; C. 1922. I. 579. III. 1300) die hesperidinartigen Stoffe aus Hyssoppflanzen u. *Capsella bursa pastoris* untersucht, für untereinander ident., dem Citrus-Hesperidin nahestehend, aber von ihm verschieden befunden. Nunmehr wurden die „Hesperidine“ folgender Pflanzen bzw. Drogen isoliert: *Scrophularia nodosa*, *Hyssopus officinalis*, *Fol. Bucco*, *Fruct. Conii*, *Herb. Conii*, Penny Royal, *Mentha crispa*, *Mentha Pulgium*, *Toddalia aculeata*, *Linaria genistifolia*. Die Reindarst. ist, da die Substanzen nicht umkrystallisiert werden können, nur durch oftmaliges Umfällen aus alkal. Lsg. mit  $\text{CO}_2$ , später auch HCl möglich u. erst beendet, wenn sich u. Mkr. wohlausegebildete Sphärokrystalle zeigen. Sämtliche so erhaltenen Substanzen sind ident. Vff. schlagen für die Verb. den Namen *Diosmin* vor, da sie zuerst in den Buccoblättern aufgefunden u. so genannt wurde. Sie hat lufttrocken die Zus.  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{21} + 2\text{H}_2\text{O}$  u. bildet gelblichgraue Sphärokrystalle, F. 278—280°, unl. in  $\text{NH}_4\text{OH}$  (abweichend vom Hesperidin), auch sonst swl. oder unl. außer in sd. Phthalsäureester. — Die glykosid. Spaltung entspricht der Gleichung:



u. erfolgt am besten durch Erhitzen mit 5%ig. wss.-alkoh.  $H_2SO_4$  unter Druck auf 130—140°. Der abgespaltene Zucker besteht aus *Glucose* u. *Rhamnose*. Das Aglykon, das Vf. *Diosmetin* nennen — der Name „Hyssopin“ (l. c.) ist zu streichen —, wird über das Acetat gereinigt u. ist ident. mit dem bekannten 5,7,3'-*Trioxy-4'-methoxyflavon* (*Luteolinmethylether*),  $C_{10}H_{12}O_6$  (nebenst.), das OESTERLE u. KUENY (Arch.



der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. 253. 383; C. 1915. II. 1300) auch durch Ringschluß aus dem Hesperetin erhalten haben. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 253—255°; alkal. Lsgg. tiefgelb;  $H_2SO_4$ -Lsg. gelb mit schwach grüner Fluorescenz; mit  $FeCl_3$  in A. je nach der Konz. grün, rot, dunkel-

braun. Wird von h. konz. KOH gespalten in  $CO_2$ , *Essigsäure*, *Phloroglucin*, *i-Vanillinsäure* (F. 250°) u. *Aceto-i-vanillon*,  $C_9H_{10}O_3$ , Blättchen u. Prismen aus W., F. 85—86°. Wird von konz. HJ in sd. Eg. entmethyliert zu *Luteolin* (F. 327°; Tetraacetat, F. 221°). — *Aglykontriacetat*,  $C_{10}H_{10}O_6$ , nach Umfüllen aus Bzl. oder Chlf. + PAe. schwach gelbliche Nadeln aus A., Essigester oder Aceton, F. 195°, sl. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in A., Essigester. — *Aglykontrimethylether*,  $C_{10}H_{12}O_6$ , Nadeln aus A., F. 191—192°. — Das Diosmin ist somit die dem Hesperidin entsprechende ringgeschlossene Verb. (Helv. chim. Acta 8. 519—36. 1925. Bern, Dr. A. WANDER A.-G.)

LINDENBAUM.

**D. Breese Jones und Frank A. Csonka, Proteine des Baumwollsamens.** Geschälter Baumwollsamens wurde bei einer Temp. nicht über 40—45° ausgepreßt, der Preßkuchen mit Bzl. ausgezogen zur Entfernung fetter, harziger u. färbender Bestandteile, dann nochmals mit W.-freiem Ä. Das lufttrockene Material wurde dann durch ein 40-Maschensieb gebeutelt; das so gewonnene Pulver enthielt: W. 8,58%, (auf W.-freies Material berechnet) P 3,7%, Asche 8,24% (auf W.- u. aschefreies Material berechnet) N 10,37%. — 10%ig. NaCl-Lsg. von Zimmertemp. erwies sich als bestes Lösungsm. für die N-haltigen Bestandteile, doch erleichterte die Anwendung einer 20%ig. NaCl-Lsg. die Trennung von Rückstand, der mehrmals mit 10%ig. NaCl-Lsg. ausgezogen wurde. 70%ig. A. löste nur wenig N-haltige Substanz, die aber kein Eiweiß war. Mittels 0,5%ig. NaOH wurde der Rest der N-haltigen Prodd. ausgezogen.

Es wurden aus dem Baumwollsamens an Eiweißsubstanzen isoliert: 2 Präparate mit hohem Aschengehalt (I u. II), 2 Globuline ( $\alpha$  u.  $\beta$ ), ein Pentoseprotein, ein Glutelin, dagegen kein Albumin u. keine Nucleinsäure. Präparat I wurde durch Erhitzen des NaCl-Auszugs auf 62° gewonnen, Präparat II aus dem Filtrat von I durch Erhitzen auf 85°. Sie enthielten W. 22,31 bzw. 21,72%, N (auf W.- u. aschefreier Basis berechnet) 5,39 bzw. 7,12%, Asche (auf W.-freier Basis berechnet) 68,20 bzw. 67,52%. Diese setzte sich zusammen aus 57,29%  $P_2O_5$ , 9,71% CaO, 16,62% MgO u. 13,90%  $Na_2O$ . — Das alkalil. Protein (*Glutelin*) wurde aus dem mit NaCl-Lsg. extrahierten Baumwollsamensrückstand durch Ausziehen mit 0,2%ig. NaOH-Lsg. u. Versetzen der erhaltenen Lsg. mit soviel HCl gewonnen, daß ihre  $pH$  4,4 war. Es enthielt 52,40% C, 6,27% H, 15,28% N, 7,38% Asche, 0,35% P. — Die beiden *Globuline* wurden aus dem NaCl-Auszug durch Fallen mit  $(NH_4)_2SO_4$  gewonnen, das  $\alpha$ -Globulin durch Sättigung der 10%ig. NaCl-Lsg. mit  $(NH_4)_2SO_4$  zu 0,4—0,5, das  $\beta$ -Globulin bei einer Sättigung mit  $(NH_4)_2SO_4$  zu 0,7 oder 0,8, aber nur, wenn der NaCl-Auszug vorher mit soviel W. verd. wurde, daß das Verhältnis des Volumens zum ursprünglichen des extrahierten Pulvers wie 50:1 war. Das  $\alpha$ -Globulin koagulierte bei 95—97°, das  $\beta$ -Globulin bei 92—93°. Beide Globuline wurden zur Reinigung dialysiert. Aus dem konz. Dialysat wurde durch Zusatz

von 95%ig. A. in einer Menge, um eine 70%ig. A.-Konz. zu erhalten, das *Pentose-Protein* erhalten.

Verteilung des N (nach VAN SLYKE bestimmt).

	$\alpha$ -Globulin %	$\beta$ -Globulin %	Pentose-Protein %
Amid-N . . . . .	11,40	11,70	12,90
Humin-N . . . . .	1,66	1,87	4,62
Cystin-N . . . . .	0,54	0,51	1,43
Arginin-N . . . . .	22,90	23,94	23,02
Histidin-N . . . . .	5,27	6,15	3,09
Lysin-N . . . . .	4,07	4,36	8,54
Amino-N des Filtrats . . . . .	51,53	50,11	43,93
Nicht-Amino-N des Filtrats . . . . .	2,58	1,90	1,03

(Journ. Biol. Chem. 64. 673—83. 1925. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) SCH.

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

**Willem Rudolfs**, *Über auswählende Ionendesorption durch Samen.* (Vgl. Soil Science 20. 15; C. 1925. II. 1989.) Zunächst wird die [H] von verd. Al-Lsgg. —  $n/175 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u.  $n/170 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$  — durch Sojabohnen schnell erhöht, dann jedoch langsam bis zu einem Endwert erniedrigt, der in etwa 60 Min. erreicht wird. Die [H] wurde colorimetr. bestimmt. (Soil Science 20. 249—52. 1925. New Jersey Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

**M. Bridel und C. Charaux**, *Über den Vorgang der Schwärzung der Orobanchen im Laufe ihrer Trocknung.* (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 228—40. 1925. — C. 1925. II. 1174.) LINDENBAUM.

**R. Snow**, *Der Transport von organischen Nährstoffen in Pflanzen.* Nachweis, daß auch die Rinde Nahrungsstoffe in höher gelegene Pflanzenteile transportieren kann. (Nature 116. 360. 1925. Oxford.) OPPENHEIMER.

**G. André und E. Demoussy**, *Die auswählende Absorption von Kalium durch die Pflanzen.* (Bull. Soc. Chim. Biol. 7. 806—10. 1925. — C. 1925. II. 1453.) HE.

**K. Staritzky**, *Über die Keimung der Konidien von Botrytis cinerea in Lösungen verschiedener Substanzen.* Eine größere Anzahl von anorgan. u. organ. Substanzen wurde in verschiedenen Konz. auf die Fähigkeit, die Keimung der genannten Konidien zu ermöglichen, geprüft. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle verzeichnet. Besonders erwähnt wird, daß in Lsgg., in denen keine Keimung mehr beobachtet wurde, häufig noch starke Anschwellung der Sporen stattfand u. daß die Konidien in den konz. Lsgg. mancher organ. Säuren, besonders von Citronen-, Wein- u. Milchsäure, abnorm dicke, mit zahlreichen unregelmäßig gestalteten Anschwellungen versehene Keimschläuche bilden. Ähnliche BB. wurden auch in Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{ZnSO}_4$  beobachtet, wuchsen aber hier später zuweilen in n. dünne Schläuche aus. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 291—97. 1925.) SPIEGEL.

**Emmy Klieneberger**, *Die Gasbildung in Zuckeragar (hohe Schicht).* Die häufig beobachtete Veränderung des Gasbildungsvermögens macht es zweifelhaft, ob ihm für die systemat. Einordnung der Bakterien die hohe Bedeutung zuzumessen sei. Es wurde deshalb untersucht, ob beobachtete Unregelmäßigkeiten durch Einhalten gleichmäßiger Bedingungen zur Regelmäßigkeit gebracht werden können. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein. Im einzelnen ergaben sich aus den Unters. folgende Schlüsse: 1. Als Impfmethode kommt nur die Schüttelkultur in Betracht, so anzulegen, daß gleich nach der Beimpfung 1—2-mal kräftig geschüttelt wird, so daß die Luft durch die noch fl. hohe Schicht hindurchperlt; hierdurch wird eine für die Zuckervergärung günstige  $\text{O}_2$ -Spannung erzielt. — 2.  $\text{O}_2$  ist in gewisser

Konz. ein die Gasbildung wesentlich begünstigender Faktor (auch für anaerobe Vergärer). — 3. Das frühere oder spätere Einsetzen der Gasbildung u. die Menge des gebildeten Gases ist in der hohen Schicht im Gegensatz zum Verh. in fl. Medien weitgehend abhängig von der Menge der verimpften Bakterien. — 4. Passagen können auf die Gärung von Einfluß sein. Es konnte bei einem schwachen Vergärer durch Passagen die Gärungsintensität bis zu einem konstant bleibenden Maximum gesteigert werden. — 5. Bei Herst. des Zuckeragars müssen gewisse Vorsichtsmaßregeln beachtet werden: Durch längeres Erhitzen werden Traubenzucker u. Milchzucker verändert; ein in üblicher Weise hergestellter Agarnährboden enthält stets gewisse Traubenzuckermengen; diese können aus der Bouillon oder dem Fleischwasser durch Beimpfen mit *B. coli* oder Bierhefe entfernt werden. Ein aus solcher „entzuckerter Bouillon“ hergestellter Agarnährboden bleibt längere Zeit auch bei Zimmertemp. glucosefrei; setzt man dem Nähragar Milchzucker zu, so spaltet sich schon nach kurzem Stehen wieder Traubenzucker in geringen Mengen ab. Sterile 25%ig. Milchzuckerlag. bleibt bei Zimmertemp. unverändert. Es empfiehlt sich, die sterile Milchzuckerlag. dem verflüssigten, aus „entzuckerter Bouillon“ hergestellten Agarnährboden unmittelbar vor der Beimpfung zuzusetzen. In ähnlicher Weise lassen sich auch andere Kohlenhydrate (z. B. Glycerin) zur Feststellung der Gasbildung verwenden. Im sicher glucosefreien Agar sind Bläschenbildungen bereits diagnost. verwertbar, in gewöhnlichem Laboratoriumsagar erst eine deutliche Agarzerreißung. — 6. Die [H] hat auf die Gärung wesentlichen Einfluß. Bestimmte Bakterienarten verlangen für optimale B. von Gas bestimmte, für die einzelne Art verschiedene Rk. 2 bis dahin unregelmäßig vergärende Stämme konnten allein durch Einhalten der optimalen Rk. zu regelmäßiger Gasbildung gebracht werden. — 7. Als optimaler Vergärungsnährboden wird für die untersuchten Stämme Fleischwasseragar mit 1–2% Pepton u. günstiger [H] bezeichnet. — 8. Bzgl. der Ansprüche an N-Quellen verhalten sich die verschiedenen Bakterienarten durchaus verschieden. — 9. Es gibt Stoffe, die auf die Gärung fördernd oder hemmend (z. B. Asparagin u.  $\text{KNO}_3$ ) wirken. — Die Gärung in hoher Schicht, für die bakteriolog. Unters. bei richtiger Ausführung die empfindlichste u. brauchbarste Methode zur Feststellung von Vergärung von Kohlenhydraten zu gasförmigen Endprodd., wird auch zur Prüfung der *Wirkg. baktericider Stoffe* u. zur Prüfung von *Bakteriennährböden* empfohlen. Sie kann ferner dem *Nachweis von Traubenzucker* bis mindestens 1:10000 u. anderer Kohlenhydrate in kleinsten Mengen dienen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 96. 181–213. 1 Tafel. 1925. Frankfurt a. M., Städt. Hyg. Univ.-Inst.)

SPIEGEL.

**C. H. Werkman**, *Ständiges Wachstum von Mikroorganismen in synthetischen Nährböden*. Vf. konnte besonders mit dem Nährboden E von FULMER u. NELSON verschiedene Hefen, *Torulae* u. Bakterien ständig ( $>5$  Monate) fortführen, ohne daß Zusatz von Vitamin B oder einer Substanz von Art des „Bios“ notwendig war. (Science 62. 115–16. 1925. Amherst [Mass.], Massachusetts Agric. Exp. Stat.)

**Martin Hoerning**, *Über Ersatzmittel des Fleischwassers und des Peptons für Bakteriennährböden*. Aus Fleischwasser mit dem üblichen Peptonzusatz hergestellte Nährböden bieten den hygien. wichtigen Bakterienarten so günstige Bedingungen wie keiner der vom Vf. geprüften Ersatznährböden. Durchschnittlich dasselbe wie 1% Pepton leisten als Zusatz 3% Kalodal. „Standard I“-Nährbodenpulver von MERCK, das als Ersatz von Fleischwasser u. Pepton in Betracht kommt, ermöglicht einer Reihe von Bakterien doch nur relativ spärliches Wachstum. Mit dem Hefepreparat *Cenovis-Extrakt* statt Fleischwasser hergestellte Nährböden mit Zusatz von Pepton bzw. Kalodal, zum Teil auch ohne solchen Zusatz, geben den meisten Arten günstige Vermehrungsmöglichkeit; doch ist die B. von Farbstoff seitens vieler Farbstoffbildner auf diesen Nährböden so vermindert, daß ihre Diagnose schwer oder



unnöglich werden kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **96**. 73—80. 1925. München, Univ.) SPIEGEL.

**Juda Hirsch Quastel**, *Über die Rolle, welche möglicherweise die Brenztraubensäure beim Bakterienwachstum spielt*. Aus früheren Verss. (Biochemical Journ. **19**. 304. 520; **C**. 1925. II. 474. 1454) wird gefolgert, daß nur die Substanzen als C-Nahrung das Wachstum von *B. coli* erhöhen, die von dem Bacterium „aktiviert“ u. dabei in Brenztraubensäure übergehen können. An einer größeren Anzahl von Verbb., von denen einige in Brenztraubensäure übergehen können, andere dies nicht können, wird gezeigt, daß das in ihrer Ggw. erhaltene Wachstum stets den aus der Natur der Verbb. gemachten Voraussagen entspricht. (Biochemical Journ. **19**. 641—41. 1925.) HESSE.

**Alfons Mahnert**, *Experimentelle Studien über die Wirkung der Preglschen Jodlösungen (Presojod und Septojod)*. Preglsche Jodlsgg. wirken in Plattenverss. entwicklungshemmend auf eine Reihe von Bakterien, steigern die wachstumshemmende Wrkg. des Blutes gegenüber den eigenen Krankheitserregern, erhöhen die Phagocytose u. verstärken die Haftung der Keime an der Eintrittspforte, wodurch die Verschleppung der Keime behindert wird. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1078—81. 1925. Graz, Frauenklinik.) HÜCKEL.

**L. Sewertzow**, *Die Wirkung einiger Antiseptica auf Bodenamöben in teilweise sterilisierten Böden*. In der sterilisierenden Wrkg. auf Bodenamöben u. Bakterien wurden geprüft Toluol, CS<sub>2</sub>, Ä., Chlf., Cl<sub>2</sub>, CaO, Kresol u. CaS sowohl in Lsg. als unter sterilen u. n. Bedingungen im Boden. Aus den Verss. werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Wenn das Antisepticum in W. gut l. ist, tötet es die Amöben u. Bakterien in Lsg. bei kleineren Gaben als im Boden. — 2. Die Mengen, die Amöben im Boden völlig zu vernichten vermögen, sind recht beträchtlich, so daß sie für die teilweise Sterilisation von Kulturböden prakt. nicht in Betracht kommen. So tötet das viel benutzte CS<sub>2</sub> selbst bei 60 Gew.-% Amöbencysten im Boden nicht, ebensowenig Ä. bei 15%, Chlf. bei 6%, CaO bei 25%, Cl<sub>2</sub> in Chlorwasser bei 300‰, Toluol erst von 15% an; CaS tötet bei 5% weder Amöbencysten, noch Bakteriensporen, bei 1,5% nicht einmal nichtsporenbildende Bakterien. — 3. Sporen der Bodenbakterien sind widerstandsfähiger als Amöbencysten, nichtsporenbildende Bakterien weniger widerstandsfähig als diese. — 4. Soweit sich aus einem Falle (CaO) schließen läßt, sind akt. Amöben (troph. Formen) noch weniger widerstandsfähig als nichtsporenbildende Bakterien. — 5. Unter den Bedingungen der Laboratoriumsverss. wurden in allen Proben sterilisierter u. n. Böden mehr oder weniger starke Schwankungen in den Zahlen vorhandener Amöben u. Bakterien festgestellt, die nicht mit einem Gleichgewichtszustand zwischen beiden Gruppen von Lebewesen in Verb. gebracht werden können, eher dem aufeinanderfolgenden Austrocknen u. Feuchtwerden des Bodens zuzuschreiben sind. — 6. Behandlung von sterilisiertem Boden mit kleinen Mengen CaS (0,5—1,5%) ist ganz unwirksam oder führt nur zu geringer Abnahme der Amöbenzahl mit ausgesprochener Abnahme der Bakterien, beides innerhalb der Grenzen der unter 5. erwähnten Vorgänge. — 7. Behandlung sterilisierten Bodens mit 5% CaS bewirkt anfangs Abnahme, späterhin Zunahme sowohl von Amöben, als auch von Bakterien. — 8. Behandlung von n. Boden mit 1,5% CaS vermindert die Amöbenzahl überhaupt nicht. — Die vermehrte Produktivität teilweise sterilisierter Böden kann somit nicht der Vernichtung der Bodenamöben zugeschrieben werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **65**. 278—91. 1925. Moskau.) SPIEGEL.

**Heinrich Zikes**, *Über den Einfluß von Bakteriofluorescein auf Protozoen*. Wie andere fluorescierende Farbstoffe scheint auch der von *B. fluorescens liquefaciens* einen hemmenden photodynam. Einfluß auf gewisse Protozoen (Paramaecien) auszuüben.

(Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 128—30. 1925. Wien, Techn. Hochsch.) SPIEGEL.

**W. Pfeiler**, *Prüfung der baktericiden Wirkung von Introcid, einer neuen therapeutisch wertvollen Jodcerverbindung, in Reagensglasversuchen.* Introcid (Cerjodür), über dessen wichtige klin. u. sonstigen Eigenschaften Vf. sich bereits früher (Tierärztl. Rundschau 30. Nr. 38 u. 50 [1924]) geäußert hat, zeigte in Reagensglasvers. den verschiedensten, auch sporenbildenden Bakterienarten gegenüber starke baktericide u. entwicklungshemmende Eigenschaften in Konz., deren vielfache, oft hundertfach größere Menge für den Tierkörper ungiftig ist. Hierdurch wird schon die Möglichkeit einer inneren Desinfektion des Organismus erklärlich gemacht, möglicherweise spielen auch noch zellstimulierende u. cellulartherapeut. Beeinflussungen von Zellkomplexen oder einzelnen Gewebsarten eine Rolle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. I. 96. 237—50. 1925. Jena, Univ.) SPIEGEL.

**J. Bordet**, *Das Problem der übertragbaren Mikrobenautolyse oder des Bakteriophagen.* Zusammenfassende Darlegung u. Erörterung der in der Literatur bekannten Tatsachen nebst einigen neuen Beobachtungen. Vf. sieht in der Bakteriophage lediglich eine übertragbare Steigerung autolyt. Erscheinungen, die mit wechselnder, im allgemeinen mäßiger Intensität sich schon bei den n. Bakterien zeigen. (Ann. Inst. Pasteur 39. 717—63. 1925. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

**Alessandro Alessandrini**, *Über die Natur des Bakteriophagen.* Gegen die Hypothese von KABESHIMA sprechen Verss. des Vfs., nach denen einerseits Hefautolysat keinerlei lyt. Wrkg. erkennen läßt, andererseits der Bakteriophage durch Zentrifugieren, zweckmäßig bei hoher Tourenzahl, sich sedimentieren läßt. Gegen die Beweisführung von BORDET u. CRUCA werden u. a. Verss. angeführt, bei denen nach Einführung mikrobefreier Fil. in Meerschweinchenperitoneen keimfreie, aber bakterienhaltige Exsudate gewonnen wurden, so daß die Vorexistenz des Bakteriophagen im Organismus, höchstwahrscheinlich im Darm angenommen werden muß. Die verschiedenen auf Annahme von Fermenten beruhenden Hypothesen glaubt Vf. durch den negativen Ausfall von Verss. zur Erzeugung lyt. Wrkgg. mit verschiedenen Zellfermenten, auch aus Bakterienzellen, zu widerlegen. Allein die Hypothese von D'HERELLE entspricht den Tatsachen u. wird vom Vf. durch Verss. gestützt, die die Vermehrungsfähigkeit des Bakteriophagen in Ggw. lebender Keime u. nur solcher überzeugend dartun. (Annali d'Igiene 35. 649—75. 1925. Rom, Univ.) SPIEGEL.

**L. K. Wolff**, *Bakteriophagenstudien. Über Bakteriophagenwirkung durch Trypsine.* Verschiedene Verss. sprechen für die Ansicht von D'HERELLE, daß die nach Einw. von Trypsin auf Bakterien nachgewiesene Bakteriophagenwrkg. auf vorheriger Ggw. von Bakteriophagen in den Trypsinlsg. beruhe. Am beweisendsten erscheint die Beobachtung, daß nach Einw. verschiedener Trypsinpräparate auf denselben Typhusstamm Bakteriophagen von verschiedenen Eigenschaften resultierten. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 1220—22. 1925. Amsterdam.) SPIEGEL.

**L. K. Wolff**, *Bakteriophagenwirkung im Blute.* Der Bakteriophage (Typhus) vermag auch in Blut u. Serum seine Wrkg. zu entfalten, wenn auch etwas weniger stark als in Bouillon. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 69. II. 1088—90. 1925. Amsterdam.) SPIEGEL.

**G. J. Hucker** und **L. F. Rettger**, *Ausnutzung der hydrolytischen Eiweißersetzungsprodukte durch die Mikrokokken.* Verschiedene Mikrokokkenarten wurden in Nährlsg. aus 5 g Difeopepton in 1000 ccm dest. W.,  $p_{\text{H}} = 7,0$ , teilweise mit Zusatz von 1% Glucose bei 36° gezüchtet. Die einzelnen Arten zeigten im N-Stoffwechsel dabei nur geringe Unterschiede. Die huretegebenden Bestandteile des Nährbodens werden nur wenig angegriffen. In Abwesenheit von Zucker nimmt der freie Amino-N schnell zu, in seiner Ggw. allmählich ab. Die B. von  $\text{NH}_3$  war in beiden

Füllen sehr unregelmäßig. Für die weitere Prüfung der einzelnen Bestandteile des Difeopeptons auf ihre Verwertbarkeit wurden folgende Fraktionen hergestellt: I. Proteosenextrakt durch Dialyse des aus der wss. Lsg. durch Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  erhaltenen Nd. u. Eindampfen der im Dialysator verbliebenen Lsg. — II. Komplexpeptidextrakt; wss. Lsg. zum dicken Sirup eingedampft, mit 50%ig. A. ausgezogen, die Lsg. durch Zusatz von starkem A. auf 80% gebracht, der Nd. mit 80%ig. A. gewaschen u. getrocknet. — III. Einfachpeptidextrakt; der wie bei II. erhaltene Sirup mit A. versetzt, so daß 50% davon resultierten, Nd. mit 50%ig. A. gewaschen u. gewogen. — IV. Aminosäureextrakt, Auszug des Peptons mit 80%ig. A. konz. u. getrocknet. — Als geeignetste N-Quelle erwiesen sich IV u. III. Bei längerer Züchtung geben sowohl III als auch II bzgl. des Aminosäuregehaltes u. desjenigen an biuretgebenden Stoffen ähnliche Kurven wie das ursprüngliche Pepton. I ermöglichte für sich kein Wachstum, wohl aber in Ggw. von Glucose. Für den Ausfall der Bestst. von Amino-N u. Biuret-N war die Ggw. der Mikroorganismen ohne Belang. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 118—28. 1925. YALE Univ.) SPIEGEL.

G. J. Hucker und Leo F. Rettger, *Ausnutzung der nichteiweißartigen Stickstoffquellen durch die Mikrokokken.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Mikrokokken scheinen unter dem Gesichtspunkte des N-Stoffwechsels saprophyt. Tendenzen zu haben, da sie zwar auf komplexen Verbb. üppig wachsen, aber auch einfachere Formen ausnutzen können. Sie sind aber entweder chem. zu weit spezialisiert, um chem. reine Aminosäuren auszunutzen, oder haben die Fähigkeit zur Produktion von Enzymen, die sie zu solcher Ausnutzung befähigen könnten, verloren. Dadurch unterscheiden sie sich von den mehr saprophyt. Formen der Typhus-Coligruppe. — Mit  $\text{NH}_4$ -Phosphat als einziger N-Quelle entfallen die deutlich saprophyt. Mikrokokkenarten (*M. roseus*, *M. ureae*, *M. casei*, *M. varians* u. *M. conglomeratus*) reichliches Wachstum, die strenger parasit. Arten (*M. aureus*, *M. albus*, *M. citreus*) nicht. — Verschiedene  $\text{NH}_4$ -Salze von organ. Säuren scheinen ebenso zu wirken wie das Phosphat. Harnsäure wird nicht oder nur in sehr geringem Grade ausgenutzt, Harnstoff nur von *M. ureae*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 273—77. 1925. YALE Univ.) SPIEGEL.

Georg Heuer, *Die Milchsäureaktivierung apathogener Bakterien.* Im Anschlusse an die Arbeiten von MUCH (Dtsch. med. Wchschr. 47. 621; C. 1921. III. 352), TIMM (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 71; C. 1922. III. 630) u. FUCHS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 122) wurden Verss. zur Anzüchtung von Pathogenität bei Stämmen von *Bac. proteus* M u.  $X_{10}$ , *prodigiosus*, *pyocyaneus*, *subtilis* aus der Sammlung u. bei einem frisch gezüchteten *Bac. pseudoanthracis* vorgenommen. Aktivierungserscheinungen wurden bei beiden *Proteus*-arten u. bei *Subtilis* festgestellt, aber nicht bei allen Stämmen des letzten. Im Gegensatz zu MUCH wurde ein Unterschied in der Wrkg. sowohl von lebenden wie von abgetöteten Bacillen gefunden, je nachdem sie zusammen mit der Milchsäure oder getrennt von ihr eingespritzt wurden, weniger bei lebenden *Proteus*-stämmen, stärker schon bei den abgetöteten, sehr deutlich bei dem aktivierbaren *Subtilis*-stamm. Im allgemeinen ist bei intraperitonealer Injektion die „Pathogenität“ an sich u. die Aktivierbarkeit höher, bei subcutaner zeigte sich wenigstens an den *Proteus*-stämmen die Vermehrungsfähigkeit von großer Bedeutung für den Ausfall des Verss. Die Ansicht von LANGE u. YOSHIOKA (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1322; C. 1922. I. 207), daß es sich um Summation von Schädlichkeiten handle, findet in den Verss. des Vfs. kaum eine Stütze, eine auf alle Ergebnisse passende Erklärung ließ sich bisher nicht finden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 364—77. 1925. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

**Hugo Berg**, *Die Eignung von „Bayer 205“ zur Bekämpfung der afrikanischen Hauttiertrypanosomen.* Vorl. Mitt. Entgegen früheren Annahmen liegt die Dosis tolerata für „Bayer 205“ beim Rinde ziemlich hoch. Subcutan können 25,0 g auf einmal ohne Schaden verabfolgt werden. Es gelingt durch prophylakt. intravenös verabfolgte mehrmalige Injektionen von zusammen 32—55 g, Rinder trypanosomenfrei zu halten. Jedoch kommt eine derartige Behandlung nicht in Frage, da die Gefahr einer Überdosierung mit Vergiftung zu groß ist. Zusatz von Brechweinstein zu „Bayer 205“ erhöht dessen Wrkg. bedeutend. Durch alle 14 Tage prophylakt. verabfolgte intravenöse Injektionen von jeweils 2,5 g „Bayer 205“ + 1,0 g Brechweinstein gelingt es, Rinder auf stark tsetseinfizierten Farmen in Zululand trypanosomenfrei u. in gutem Futterzustand zu halten. Mit Trypanosoma congolense auf natürlichem Wege infizierte Rinder werden trypanosomenfrei bei ein oder mehrmaliger Anwendung von 5 verabreichten intravenösen Injektionen von je 4,0 g „Bayer“ + je 1,0 g Brechweinstein. Stark mit Trypanosoma brucei infizierte Maultiere sind mit etwas geringeren Dosen zu heilen. (Dtsch. tierärztl. Wechr. 33. 561—71. 1925. Onderstepoort (Südafrika) Veterinary Laboratories der Union.) HÜCKEL.

**Hans Molisch**, *Über Kalkbakterien und andere kalkfüllende Pilze.* Gewisse Meeressbakterien, vom Vf. als „Kalkbakterien“ bezeichnet, haben die Fähigkeit, krystallin. CaCO<sub>3</sub> extracellulär auszuschcheiden, unter Umständen in solcher Menge, daß die Kolonien auf Agar u. Gelatine auffallend trübe u. von einem weißen Hof umgeben erscheinen. Der geringe Ca-Gehalt des Meerwassers genügt, um die Fällung durch derartige Bakterien hervortreten zu lassen, Zusatz von l. Ca-Salzen beschleunigt u. begünstigt aber deren Auftreten. Der Vorgang dürfte meist so zu erklären sein, daß die Bakterien aus N-haltigen Verb. NH<sub>3</sub> frei machen, das mit der hauptsächlich durch die Atmung gelieferten CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-Carbonat bildet, welches seinerseits mit den vorhandenen Ca-Salzen sich umsetzt. — Eine derartige Meeressbakterie ist bereits von KELLERMAN u. SMITH beschrieben. Eine zweite, vom Vf. reingezüchtete Art aus Meerwasser wird als *Pseudomonas calcipraecipitans*, eine solche aus süßem W. als *Pseudomonas calciphila* beschrieben. Ferner wurden mit dieser Eigenschaft begabt gefunden ein *Actinomyces* aus Luft, eine *Rosahefe* aus dem Nektar der Blüten von *Antirrhinum majus* (diese zeigt die Erscheinung erst bei verhältnismäßig großem Ca-Zusatz). — Es gibt dann ferner Bakterien, die *Oxalsäure* ausscheiden u. den Kalk der Wässer oder Nährböden als Oxalat fällen, das dann in der Umgebung der Kolonien oft massenhaft in Form wohlausgebildeter Krystalle erscheint. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 130—39. 1 Tafel. 1925. Sendai [Japan], Univ.) SPIEGEL.

**J. Grüb**, *Actinomyces Reukaufii*, ein in den Nektarien der Blüten vorkommender *Saccharomyces*. Der Pilz wird hinsichtlich seiner Lebenserscheinungen (Wachstum, Form) besprochen. In den Blüten können sich aus ovalen Zellen Tetraden oder Dreizackformen, kleine aus 4 Zellen bestehende Sproßverbände bilden. Ovale Zellen, die nicht aussprossen, gehen in den Dauerzustand über. Die Zus. des Blütenhonigs hat keine Einw. auf die Ausbildung der Dreizackformen, wohl aber die Konz. Sinkt diese unter einen gewissen Wert, so entwickeln sich in Blüten u. auch im hängenden Tropfen gracile Zellen, die zu Tetraden oder noch größeren Kolonien vereinigt sind. (Wechr. f. Brauerei 42. 257—60. 1925.) RÜHLE.

**J. Sack**, *Eine grüne Bakterie. Bac. viridi-glaucescens* wurde aus verschiedenen Böden gewonnen, wenn eine Öse voll der Anrührung mit W. über eine Bouillonpeptonagarplatte ausgestrichen wurde. Er bildet auf den Platten zunächst große weiße, zähschleimige Kolonien, wurde davon in das Kondenswasser von Bouillonpeptonagar im Kolben geimpft, so wurde die ganze Oberfläche bewachsen u. zeigte blaugrünen Glanz. Die Bakterie bildet auf Nährböden schnell 2 Sporen, ebenfalls

blaugrün gefärbt. Die Farbe wird durch ein Gemisch von blauem u. gelbem Farbstoff bedingt, von denen der erste in Plättchen kristallisiert. Den N kann die Bakterie aus anorgan. Verbb. entnehmen, den C nicht. Aus Kohlenhydraten u. Alkoholen bildet sie wenig Säure, kein Gas. Nitrate werden zu Nitriten u. weiterhin zu  $\text{NH}_3$  reduziert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 113—16. 1925. Groningen [Holland].) SPIEGEL.

H. R. Stiles, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Gärungsprodukte gewisser mannitbildender Bakterien*. Die mannitbildenden Kulturen wurden aus gärenden Getreideinfusen erhalten. Davon wurden 4 ausgewählt, die Pentose in verschiedener Weise vergären, Kultur 26, 19, 36, 23 u. ihr Verh. gegen verschiedene Zuckerarten untersucht. Sie wurden 3 mal auf 0,25%ig. Glucose-Hefe-Wasser-Agar überimpft. Alle diese Organismen waren grampositive Geißelformen, nicht beweglich, bildeten keine Sporen, waren katalasenegativ, verflüssigten Gelatine nicht, wuchsen am besten bei niedrigem  $\text{O}_2$ -Druck, starben zwischen 60 u. 70° ab. Die Kulturen 26, 23 u. 36 waren kleine Geißeln von 0,4—0,6 auf 1,2—2,8  $\mu\text{m}$ . Die Zellen der Kultur 19 waren größer, 0,6—0,75 auf 202,8  $\mu\text{m}$  u. kamen einzeln oder in Ketten vor. Carbofuchsin färbt sie am besten, Thionin fast gleich gut. Kultur 26 brachte Milch nicht zum Gerinnen, die anderen bildeten Säure u. brachten in 10—20 Tagen Milch zum Gerinnen. Nur Kultur 26 u. 19 bildeten Flocken im gärenden Medium. Von allen wurde Methylenblau reduziert, am raschesten von Kultur 36, die auch als einzige Nitrate reduzierte u. am meisten Mannit aus Fructose u. Sucrose bildete.

Kultur 26, die dem *Bacterium mannitopeum* sehr ähnlich war, vergärrte *Arabinose* u. *Xylose*, Kultur 19, deren Gärungsvermögen — bis auf die Vergärung von Sucrose — mit der Kultur 11 des von ORLA-JENSEN beschriebenen  $\beta$ -Bacteriums übereinstimmte, griff nur Arabinose an, Kultur 36, dem *Bacillus gayoni* ähnelnd, zerstörte Xylose, doch nicht Arabinose, Kultur 23, die in vieler Hinsicht dem *Lactobacillus fermentum* glich, vergärrte keine der genannten Xylosen. Das Pentosemol. wurde in Milch- u. Essigsäure gespalten, A. wurde nicht gebildet,  $\text{CO}_2$  nur in Spuren. Die Spaltung in Milch- u. Essigsäure ging nicht im theoret. Verhältnis 1:1,5 vor sich, sondern wechselte zwischen 1:1,12 bis 1:1,28, was eine Nebenrk. anzeigt. Mehrere Kulturen waren mit einem Überschuß von sterilem  $\text{CaCO}_3$  angesetzt, eine Methode, die der Alkalititration vorzuziehen ist. — *Fructose* wurde von allen 4 Kulturen unter B. von Essigsäure, Milchsäure,  $\text{CO}_2$  u. Mannit vergärrt. Aus *Sucrose*, die ihrer leichten Hydrolysierbarkeit wegen in  $\text{CO}_2$ -freiem W. unter 15 Pfund Druck 20 Min. sterilisiert worden war, wurde außerdem noch A. gebildet, ebenso aus *Raffinose*, die von der Kultur 26 u. 36 vergärrt wurde. — *Glucose* wurde von allen 4 Kulturen unter B. von geringen Mengen Essigsäure, Milchsäure, A. u.  $\text{CO}_2$  angegriffen. Die gleichen Prodd. bildeten Kultur 26 u. 36 aus *Galactose* u. Kultur 36 aus *Lactose*, die von Kultur 26 kaum angegriffen wurde. Die Gärungsprodd. *Ca-Lactat* u. Mannit wurden von Kultur 36 nur sehr langsam angegriffen, von den übrigen Kulturen wurde Mannit überhaupt nicht vergärrt. Durch die Art ihres Zn-Salzes war die bei den Gärungsverss. erhaltene Milchsäure in der Hauptsache als inaktive gekennzeichnet. (Journ. Biol. Chem. 64. 643—53. 1925. Madison [Wis.], Univ.) SCHUSTER.

Staiger und M. Glaubitz, *Gibt es Dextrin vergärende Heferasen?* (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 320—21. 1925. — C. 1925. II. 1395.) HESSE.

M. Glaubitz, *Das Volutin in der Hefenzelle*. Die Menge des als Volutin bezeichneten Reservestoffes der Hefe (u. Mk. nachweisbar mit Methylenblau nach Abtötung der Zellen mit  $\text{HCHO}$ ) steht zur Gärfähigkeit der Hefe in keiner Beziehung. (Brennereiztg. 42. 188; Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 363. 1925. Berlin.) HESSE.

E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**C. P. Hart, S. E. de Jongh, E. Laqueur und I. A. Wysenbeek**, *Über das Hormon des ovariellen Zyklus*. Vff. konnten durch Injektion von 0,2 ccm Follikel-saft des Pferdes bei zwei kastrierten weiblichen Mäusen den ovariellen Zyklus auflösen. Einspritzung von Pituitrin, Agomensin (Ciba) u. Ovoglandol (Roche) verliefen bei kastrierten Tieren ergebnislos. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1700. 1925. Amsterdam, Pharmakotherapeutisches Laboratorium.) HÜCKEL.

**H. Zondek und H. Ucko**, *Zur Frage der Zweiphasenwirkung der Hormone. Erwiderung auf die Arbeit von Karger*. (Vgl. KARGER, Klin. Wchschr. 4. Nr. 24. 1925; C. 1925. II. 1181.) Die Kombination von Insulin mit Ca hat keine Kompensation u. somit keine abstufbare Ausglei-chung der Insulinwrkg. zur Folge, wie KARGER meint. Vff. konnten bei intravenösen Ca-Injektionen keine ins Gewicht fallende Änderung des Blutzuckerspiegels feststellen. (Klin. Wchschr. 4. 2014—15. 1925. Berlin, I. Medizin. Klinik der Charité.) HÜCKEL.

**Arthur Weil**, *Die Wirksamkeit der Hypophysenextrakte bei rektaler Verabfolgung*. Bericht über einen Fall, bei dem *Pituitrinsuppositorien* mit Erfolg angewendet wurden. (Wien. klin. Wchschr. 38. 1085—86. 1925. Zilina, Tschechoslovakel.) HÜCKEL.

**I. L. Chaikoff, J. J. R. Macleod, J. Markowitz und W. W. Simpson**, *Beobachtungen an Hunden ohne Pankreas vor und nach Weglassung von Insulin*. Bei fetten Hunden ist nach Exstirpation des Pankreas u. einige Tage nach Weglassung von Insulin u. jeder Nahrung der %ig. Zucker- u. Ketonkörpergehalt des Blutes höher als bei mageren. — Im Blut war der Gehalt an *Acetessigsäure* höher bei fetten, der an *Oxybuttersäure* bei mageren Tieren. — Fette Tiere waren weniger widerstandsfähig, sie vertrugen die Wegnahme des Insulins schlechter u. gingen unter Symptomen zugrunde, die denen des menschlichen Koma diabeticum sehr ähnlich waren. — Wenn wieder Insulin gegeben wird, nehmen im Blut Zucker, anorgan. Phosphate u. Oxybuttersäure gleichartig, Acetessigsäure langsamer ab; der Fettgehalt bleibt aber unverändert in den ersten Stdn. — Nach Abklingen der Wrkg. des Insulins steigen zuerst die Phosphate wieder an. — Der Bruch, Traubenzucker zu N sinkt nach Weglassung von Insulin u. Nahrung konstant bis 2,8. — Bei 2 der 3 Tiere wurde der zugeführte Zucker quantitativ, bei dem dritten eine erheblich größere Menge im Harn ausgeschieden. (Amer. Journ. Physiol. 74. 36—48. 1925. Toronto.) MÜLLER.

**J. Markowitz**, *Glykogenbildung*. Bei hungernden Kaninchen bewirkt *Epinephrin* immer Hyperglykämie, solange die Leber Glykogen enthält. — Hungern in k. Raum u. dann Strychninkrämpfe entfernen das Glykogen völlig aus Leber, Herz u. Muskulatur. So vorbehandelte Kaninchen können durch wiederholte Epinephrininjektionen Glykogen in Leber, Herz u. Muskeln anhäufen. Gibt man gleichzeitig *Insulin*, so wird bis zu 2,8% Glykogen in der Leber deponiert. — Diese Verss. zeigen also, daß Glykogen zwar eine, aber nicht die unbedingt notwendige Vorstufe bei der B. von Blutzucker aus Nichtkohlenhydraten ist. (Amer. Journ. Physiol. 74. 22—35. 1925. Toronto.) MÜLLER.

**Karl Waltner**, *Insulinkumulation oder Insulingewöhnung*. Vorl. Mitt. Tier-verss. sprechen dafür, daß durch wiederholte Einspritzungen die Empfindlichkeit gegen Insulin gesteigert wird. (Wien. klin. Wchschr. 38. 1112—13. 1925. Szeged, Universitäts-Kinderklinik.) HÜCKEL.

**Ernst Friedrich Müller, Herbert J. Wiener und Renee von E. Wiener**, *Zum Mechanismus der Insulinwirkung*. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 72. 1114; C. 1925. II. 1181.) Bei *intra-cutaner* Injektion findet beim Diabetiker ein wesentlich stärkerer Zuckerverlust statt als bei *sub-cutaner* Injektion der gleichen Menge. Es

handelt sich wahrscheinlich um einen vegetativ nervösen Reiz des bei *intracutaner* Injektion als Depot im Gewebe befindlichen Insulins auf die Glykogenbildung in der Leber. (Münch. med. Wchschr. 72. 1677—81. 1925. New York City, Columbia Universität, VANDERBILT Clinie.) HÜCKEL.

**Otto Fischer**, *Die Prognose des Diabetes mellitus bei der Insulinbehandlung*. Die Prognose der bedrohlichen Zustände beim Diabetes mellitus sind durch das Insulin gebessert worden. Es gelingt meist, Fälle von Koma u. Präkoma zu retten, die Gefahr eines Komats nach einem chirurgischen Eingriff bei gleichzeitiger Verabreichung von Insulin besteht nicht mehr. (Klin. Wchschr. 4. 2002—05. 1925. Hamburg, Medizin. Univ. Klinik.) HÜCKEL.

**E. Kaufmann**, *Diabetes und Insulinbehandlung in der Praxis*. Übersicht über den heutigen Stand der Insulintherapie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung für den prakt. Arzt. (Münch. med. Wchschr. 72. 1681—85. 1925. Köln, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Ralph Münzner und Fritz Rupp**, *Zur Frage der Insulinwirkung auf das Teercarcinom der Maus*. Vf. kommen zu dem vorläufigen Ergebnis, daß dem Insulin eine hemmende Wrkg. auf das Tumorwachstum zukommt. Ein völliges Verschwinden der Teercarcinome bei Mäusen unter Insulin wurde jedoch nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1113—14. 1925. Heidelberg, Institut für experimentelle Krebsforschung.) HÜCKEL.

**H. Vollmer**, *Zum Blutchemismus der pharmakologischen Vagusreizung*. *Erwiderung auf die Arbeit von Dreisel*. Vf. fand im Gegensatz zu DRESEL u. KATZ (vgl. Klin. Wchschr. 4. 1066; C. 1925. II. 734) bei 20 Verss. nur bei einem Individuum u. auch nicht regelmäßig eine Kaliumverminderung im Blut nach Cholin, während in den übrigen Fällen der Kaliumspiegel unverändert blieb oder anstieg. Bei DRESELS Kurve, die ein starkes Absinken des Kaliumspiegels 60 Min. nach Cholin u. darauf wieder einen Anstieg zur u. über die Norm anzeigt, wird nicht angegeben, aus wieviel Verss. sie gewonnen wurde. (Klin. Wchschr. 4. 1599. 1925. Berlin, Kaiserin AUGUSTA VICTORIA-Haus.) HÜCKEL.

**Wilh. Biehler**, *Blutkonzentration und Ausscheidung des Alkohols im Hochgebirge*. Daß A. in großen Höhen weniger stark berauschend wirkt, fand bisher seine Erklärung darin, daß A. schneller als im Tieflande ausgeschieden wird, oder daß die Empfindlichkeit der Zellen der nervösen Zentralorgane in größeren Höhen abnimmt. Eine sichere Entscheidung steht aus. Vf. fand, daß die Konz. des A. im Blute nach Eingaben von 0,9, 1,1, 2,1, 2,5 u. 3,0 cem abs. A. pro kg per os bei Kaninchen mit der Höhe (Davos 1500 m, Muottas Muraigl 2500 m), verglichen mit der gleichen Gabe im Tiefland, langsamer ansteigt, ein niedrigeres Maximum aufweist u. schneller zur Norm zurückkehrt. — Die Ausscheidung des A. durch die Lungen ist bei niedrigerem Luftdruck vermehrt. Dies erklärt die Änderungen in der Konz.-Kurve. — Ob außerdem die nervösen Zentralorgane in der Höhe eine andere Rk.-Schwelle u. Breite aufweisen, müßte weiter untersucht werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 20—37. 1925. Münster, Davos.) MÜ.

**Erwin Becher, Stillfried Litzner und Willy Täglich**, *Über das Vorkommen von Phenolen im normalen Blut, über ihren qualitativen und quantitativen Nachweis mit der Millonschen Reaktion und über bemerkenswerte Blutphenolwerte bei Krankheiten, insbesondere bei perniziöser Anämie*. Vorl. Mitt. Bei geeigneter Methodik u. bei Verwendung großer Blutmengen kann in jedem n. Blut u. im Blut von Kranken Phenol mit der Millonschen Rk. qualitativ u. quantitativ festgestellt werden. Während es im n. Blut nur in gebundenem Zustand vorkommt, konnten bei perniziöser Anämie bei einer Vermehrung der Gesamtphenolwerte das Vorhandensein geringer Mengen von freiem Phenol festgestellt werden. (Münch. med. Wchschr. 72. 1676—77. 1925. Halle, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**H. Strauss**, *Über das Vorkommen von Eiweißspaltungsprodukten höheren Grades im Blut, zugleich mit einem Beitrag zur Lehre des Reststickstoffs.* (Vgl. HÜLSE u. STRAUSS, Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 39. 426; C. 1924, II. 487.) Aus der eingehend behandelten Literatur u. eigenen Unterss. gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der Gehalt des Blutes an Amino-N schwankt zwischen 7 u. 11 mg in 100 ccm. — 2. Bei Nierenleiden u. Hypertension sowie bei Niereninsuffizienz finden sich keine beträchtlichen Abweichungen von diesen Werten. — 3. N. Blut enthält kein höheres Spaltprod. des Eiweißes. — 4. Bei Nierenleiden mit Hypertension u. puerperaler Eklampsie treten im Blute Peptone auf, die in Beziehung zum Blutdruck stehen, — 5. Weder bei essentieller Hypertonie noch bei Nierenleiden, die nicht mit Erhöhung des arteriellen Blutdruckes einhergehen, finden sich höhere Eiweißspaltprodd. — 6. Solche Prodd. wurden dagegen noch in verschiedenen Fällen von Endocarditis lenta gefunden, nicht aber in den bisher untersuchten Fällen von fieberhaften sept. Erkrankungen oder bei citrigen Prozessen. — 7. Die Ergebnisse der chem. Unters. entsprechen den biolog. Wrkgg. der Seren auf den Blutdruck. — Die Enteiweißung der Seren erfolgte mittels Trichloressigsäure. Ultrafiltration ließ sich nicht verwenden, weil die Dauer des Prozesses Veränderungen während desselben befürchten läßt, vor allem aber, weil sich herausstellte, daß Ultrafilter, die für das Eiweiß undurchlässig sind, auch seine Spaltprodd. adsorbieren. (Vox Medica 5. 295—305. 359—68. 413—18. 1925. Halle a. S., Univ.) Sp.

**Ellen Stedman und Edgar Stedman**, *Hämocyanin. I. Die Dissoziationskurven vom Oxyhämocyanin des Blutes einiger Dekapoden-Krustaceen.* Die O<sub>2</sub>-Dissoziationskurven vom Blut von Maja, Palinurus, Cancer u. Homarus haben den gleichen Typus. Sie sind zwischen 0—20 mm Spannung steil ansteigend (O<sub>2</sub>-Sättigung bei 10 mm 35%, bei 20 mm etwa 85%). Über 40—80 mm verlaufen sie fast horizontal. Dieser Teil liegt bei den verschiedenen Tierarten auf verschiedenem Niveau: Homarus 0,7; Maja 1,1; Palinurus 1,2; Cancer 1,8 Vol.-% O<sub>2</sub>-Kapazität. Alle Arten haben das gleiche Hämocyanin, das als Atmungspigment wie Hämoglobin beim Warmblüter funktioniert. (Biochemical Journ. 19. 544—51. 1925. Edinburgh, Plymouth.) MÜLLER.

**Gaetano Piazza**, *Die Veränderungen der Phosphorsäure während der Glykolyse im Blut.* Die Glykolyse im Blut wird in vitro bei 40° verfolgt u. festgestellt, daß nur geringe Schwankungen der Phosphorsäure damit verbunden sind; 0,1—0,94 mg-% Zunahme, in zwei Fällen geringe Abnahme. (Arch. Farmacologia sperim. 40. 49—57. 1925. Neapel, II. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Hans Simon**, *Über die Beeinflussung des Blutdruckes durch Sauerstoff.* Es gelang, durch Sauerstoffatmung bei durch arteriosklerot. u.luet. Nierenveränderungen hyperten. Patienten ein langsames, zum Teil nicht unbeträchtliches Absinken des Blutdruckes zu erzielen. (Klin. Wchschr. 4. 1910—12. 1925. Berlin Neukölln, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Ralph H. Major**, *Die Ausscheidung von Guanidinbasen in zwei Fällen von arterieller Hypertonie mit Absinken des Blutdruckes.* Bei zwei klin. Fällen von arterieller Hypertonie wurde mit dem durch eine Diuretin-Digitalisbehandlung herbeigeführten Sinken des Blutdrucks eine erhebliche Mehrausscheidung von Dimethylguanidin beobachtet. Es wird ein Zusammenhang zwischen Blutdruck u. Guanidinbasen angenommen. (Bull. Johns Hopkins Hospital 36. 357—60. 1925. Kansas, School of Medicine.) HÜCKEL.

**Andrew J. Morland**, *Koagulen (Ciba) gegen Hämoptysis.* Intravenös injiziert bringt Koagulen die Gefahr eines Shocks. Besser injiziert man direkt in die blutende Partie, wodurch auch die gerinnungsfördernden Substanzen in hoher Konz. sofort an Ort u. Stelle gelangen. (Lancet 208. 1238. 1925.) HÜCKEL.



**J. Förster**, *Über die normalen Werte des Bilirubingehaltes im Blutserum*. Der Bilirubingehalt des menschlichen Blutserums kann zwischen 0,2 u. 1,0 mg-% schwanken, ohne daß hämolyt. Prozesse oder patholog. Veränderungen der Leber u. der Gallenwege bestehen. (Klin. Wchschr. 4. 1689—90. 1925. Budapest, I. Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

**Raul Wernicke**, *Über die Fällung der antitoxischen Proteine des Antidiphtherieserums des Pferdes durch Elektrodialyse*. Vf. hat früher (Anales Asoc. Quim Argentina 10. 309 [1922]) gefunden, daß Elektrodialyse von antidiphther. Pferdeserum zwar eine schnelle Abtrennung der Elektrolyten mit reichlicher Fällung der Globuline ermöglicht, aber nicht zu quantitativer Abscheidung dieser oder zu einem alle antitox. Proteine enthaltenden Nd. führt. Gegenüber gegenteiligen Angaben von ADOLF (Klin. Wchschr. 3. 1214 [1924]) fand er auch durch neue Verss. für die dortigen Sera seine früheren Ergebnisse bestätigt, auch bei strenger Einhaltung der von ADOLF angegebenen Bedingungen. (Anales Asoc. Quim. Argentina 13. 149—53. 1925. Ist. Bacteriol. del D. N. de H.)

SPIEGEL.

**Hugh Robinson Whitehead, John Gordon und Arthur Wormall**, Die „dritte Komponente“ oder der hitzebeständige Faktor des Komplements. Durch Hefe oder Zymin inaktiviertes Meerschweinchenserum wird durch Zusatz von bei 56° inaktiviertem Serum wieder aktiv. — Hefe oder Zymin, die in 0,9%ig. NaCl-Lsg. oder trocken  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf 100° erhitzt waren, sind noch stärkere Inaktivatoren als ohne Erhitzung. — Es wird ein meist im Mittel- u. Endstück enthaltenes hitzebeständiges Prod. des Komplements entfernt. Bisweilen ist es auch nur im Mittelstück vorhanden. — Es ist chem. u. physikal. von diesem u. dem Endstück verschieden. (Biochemical Journ. 19. 618—25. 1925. DURHAM UNIV., Leeds.) MÜLLER.

**S. Belfanti**, *Untersuchungen über Lysocithine*. I. *Über die Bedeutung der Lysocithine bei der Pathogenese von Intoxikationen und Infektionen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 154. 148; C. 1925. I. 855.) Vf. unterscheidet 2 Typen von Lysocithinen, A u. B. A, aus Eier- u. Gehirnlecithin unter der Wrkg. einer mit Schlangen- oder Bienengift zugeführten Lecithinase entstehend, ist eine stark tox. Substanz, die nicht nur Erythro- u. Leukocyten auflöst, sondern auch auf das Gehirn u. das Endothel seiner Capillaren schädigend wirkt, darin neurotrope Läsionen auslösend, wie sie gewöhnlich dem Ophidiotoxin zugeschrieben werden. Es wird danach angenommen, daß die eigentlich tox. Substanz nicht in diesem Gifte selbst zu suchen ist, sondern in dem infolge der enzymat. Wrkg. tox. gewordenen Lecithin der Gewebe. Die Lysocithine vom Typus B, welche aus der in vielen Geweben des lebenden Organismus vorkommenden „Substanz Y“ (vgl. l. c.) stammen, scheinen im Körper präformiert, sind aber als tox. Substanz untätig, weil ihre Wrkg. von antagonist. Prodd., unter denen sich häufig das Cholesterin befindet, gehemmt wird. Es wird die Frage aufgeworfen, ob es endogene oder exogene Fermente (aus Bakterien) gibt, die instande wären solche Lysocithine aus der untätigen atox. Verb. in Freiheit zu setzen, wofür die bei gewissen Infektionskrankheiten (Milzbrand, hämorrhag. Septikämie) vorkommenden Läsionen angeführt werden können. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 347—63. 1925. Mailand, Scrotherapeut. Inst.)

SPIEGEL.

**T. Ohashi**, *Über den Einfluß des Benzoeharzes auf die serologische Reaktionsfähigkeit von Lipoiden, unter besonderer Berücksichtigung der Serodiagnostik der Syphilis*. Es gelang schon mit einem Gemisch von Lecithin u. Benzoeharz eine rasch arbeitende serolog. Flockungsrk. zu erhalten, wobei die Empfindlichkeit der Ausflockung mit menschlichen Blutseren umgekehrt proportional dem Lecithingehalte zunimmt. Um für Syphilis charakterist. Rkk. zu erhalten, darf der Lecithingehalt nicht zu gering sein, am besten Gemisch von 1 cem 2%ig. Lecithin- u. 0,3 cem 10%ig. Benzoeharzlsg. Die Verd. des Gemisches erfolgt am besten zwei-

zeitig mit physiol. NaCl-Lsg., erst rasch 1:3, dann nach 10 Sek. mit weiteren 16 Teilen. So hergestellte Verdünnungen reagieren sofort stärker als nach 15 Min. u. bei weiterem Stehen immer schwächer; dabei erfahren die für Syphilis charakterist. Rkk. viel schwächere Abnahme als die unspezif. Serumrkk. Eine hinreichende Brauchbarkeit des neuen Gemisches für den serolog. Luesnachweis ließ sich trotzdem bisher nicht erzielen. Auch Gemische von Lecithin mit Na-Oleat u. Cholesterin unter Zusatz von Benzocharz, ebenso wie jenes häufig den natürlichen Organextrakten in den Ergebnissen recht nahe kommend, zeigten sich für die prakt. Serodiagnostik nicht brauchbar. Steigerung des Zusatzes von Benzocharz bewirkt erhöhte Empfindlichkeit, schließlich aber mangelhafte Spezifität. Zusatz von Cholesterin bewirkt in geeigneter Konz. Minderung bzw. Aufhebung der Reaktionsfähigkeit, im Überschuß wieder Erhöhung der Empfindlichkeit ohne Ausschluß unspezif. Rkk. Die Bedeutung des Verhältnisses Lecithin : Cholesterin zeigt sich auch in der spontanen Ausflockbarkeit der mit NaCl-Lsg. verd. Gemische. Geeignete Mengen Cholesterin wirken ebenso wie Lecithin gewissermaßen als Schutzkolloid bzgl. Flockung des Benzocharzes, stärkerer Cholesteringehalt verstärkt dagegen diese Ausflockung, die übrigens in den Gemischen mit Lecithin u. Cholesterin bei steigendem Harzzusatz an Intensität abnimmt. Ähnliches zeigt sich bei der Bereitung der Extrakte für die *Benzocholreaktion* von SACHS, KLOPSTOCK u. OHASHI (vgl. Klin. Wehschr. 3. Nr. 30 u. 40. 4. Nr. 12 [1924/25]), Gemischen von cholesterinierten Rinderherzextrakten u. Benzocharzlsg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 44. 377—402. 1925. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SP.

**Michele Bufano**, *Die Glykämie und die Glykolyse beim Phloridzindiabetes, der mit Insulin behandelt ist mit besonderer Berücksichtigung des Eiweißzuckers*. Der Eiweißzucker bleibt beim Phloridzindiabetes unverändert, während er unter der Einw. des Insulins inkonstante Schwankungen zeigt. Ein Einfluß des Phloridzins auf das Pankreas ist nicht anzunehmen, da Phloridzin u. Insulin bei gleichzeitiger Einw. unabhängig voneinander auf den Organismus wirken. (Arch. Pharmacologia sperim. 40. 1—20. 1925. Rom, Physiolog. Inst.) HÜCKEL.

**M. Nothmann**, *Salabrose, ein neues Ersatzkohlenhydrat*. Salabrose (Chemische Werke, Grenzach) ist ein Kohlenhydrat, welches durch Polymerisation von reinem Traubenzucker gewonnen wird u. chem. zu den Glucosanen gehört. Bei n. Kanimchen, welche 4 Tage gehungert hatten, wurde die Salabrose als Glykogen gespeichert, beim pankreasdiabet. Hund zeigte sich ebenfalls ein Glykogenansatz in der Leber. Bei 5 diabet. Menschen, von denen 3 gleichzeitig Insulin erhielten, ging nach Darreichung von Salabrose die Ausscheidung von Acetonkörpern im Urin schnell zurück, die Glykosurie wurde nicht gesteigert, der Blutzucker erhöhte sich nicht. Die N.-Ausscheidung im Urin sank erheblich ab, es wurde also Eiweiß gespart. Keine Nebenerscheinungen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1663. 1925. Breslau, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Henry A. Murray jr.**, *Physiologie der Ontogenese. A. Hühnerembryonen. II. Abau. Chemische Änderungen im befruchteten Ei während der Bebrütung. Feststellung von Standardbedingungen*. Der W.-Verlust während der Bebrütung hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab, auch von der Temp., der Dicke u. dem Umfang der Eischale u. der vom Embryo gebildeten Wärmemenge. Das letzte tritt erst in den letzten 3—4 Tagen der Brutzeit in Erscheinung. — Der Eiumfang ist  $K \cdot W^{7/8}$ , wobei  $K = 5,07 \pm 0,10$ ,  $W$  das Gesamtgewicht in g ist. — Während der Bebrütung nimmt die Menge fester Stoffe des Eiinhalts ab, 18% des oxydierten ist Fett. Auch die Schale nimmt an Gewicht ab, merklich erst am Schluß der Bebrütungszeit. — Bestimmt man die gebildete  $CO_2$ , so stimmen die Analysen mit der Annahme reiner Fettverbrennung befriedigend überein. (Journ. Gen. Physiol. 9. 1—37. 1925. ROCKEFELLER Inst.) MÜLLER.

**R. J. Lythgoe und J. R. Pereira**, *Muskelübung, Milchsäure und die Sauerstoffversorgung und -ausnützung*. XI. *Pulszahl und Sauerstoffaufnahme in den ersten Stadien der Erholung nach strenger Muskelübung*. (X. vgl. FURUSAWA, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 287; C. 1925. II. 1540.) Die Best. des O<sub>2</sub>-Verbrauches (I) nach großer Anstrengung (Laufen auf der Stelle) erfolgte mittels der bekannten Dougllassackmethode, die der Pulszahl (II) durch Aufnahme eines Kardiogrammes. I u. II sinken augenblicklich oder fast augenblicklich, sobald die Körperbewegung aufhört, dabei nimmt I beträchtlich mehr ab als II. Diese verringerte O<sub>2</sub>-Aufnahme in der Erholung pro Herzschlag zu einer Zeit, in der das Gewebe unter O<sub>2</sub>-Mangel leidet, ist auf eine verringerte Blutzirkulation infolge des langsameren Zurückfließens des venösen Blutes in der Diastole zurückzuführen. Ein Sinken des O<sub>2</sub>-Nutzungskoeffizienten (III) unter den Ruhewert ist unwahrscheinlich, wenn III auch während der Arbeitsleistung in Verb. mit einem erhöhten Schlagvolumen den Ruhewert übersteigt. — Abweichende Befunde (vgl. DOUGLAS u. HALDANE, Journ. of Physiol. 56. 69; C. 1922. III. 1103) betr. Abnahme des Schlagvolumens in der Erholung führen Vf. auf die verschiedene Intensität der Muskelübung zurück. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 468—79. 1925. Dep. of Physiol., London, Univ. Coll.)

LOHMANN.

**J. R. Pereira**, *Muskelübung, Milchsäure und die Sauerstoffversorgung und -ausnützung*. XII. *Eine Bemerkung zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme in der Ruhe beim Einatmen konzentrierter Sauerstoffgemische*. (XI. vgl. vorst. Ref.) HILL, LONG u. LUPTON (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 97. 84; C. 1925. I. 1413) hatten ihren Befund, daß in der Ruhe beim Einatmen sauerstoffreicher Gemische mehr O<sub>2</sub> aufgenommen wird als in Luft, auf die unrichtige Annahme zurückgeführt, daß die N<sub>2</sub>-Gesamtmenge in der ein- u. ausgeatmeten Luft dieselbe sei. Vf. bestimmt die Volumina der ein- u. ausgeatmeten Luft getrennt u. bestätigt, daß in der Ruhe der O<sub>2</sub>-Verbrauch in Luft u. in konz. O<sub>2</sub> gleich ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 480—84. 1925. Dep. of Physiol., London, Univ. Coll.)

LOHMANN.

**A. V. Hill**, *Die Oberflächenspannungstheorie der Muskelkontraktion*. Die Oberflächenspannungstheorie der Muskelkontraktion wird in ihrer einfachen Form (vgl. BERNSTEIN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 129; C. 1908. II. 86) aus theoret. Erwägungen abgelehnt. Eine Veränderung der Oberflächenspannung (I) kann nur durch eine zusammenhängende Schicht einer chem. Substanz, die mindestens die Dicke eines Moleküls hat, u. als die nur Milchsäure in Betracht kommt, verursacht werden. Bei der Entw. einer Spannung von 1 Dyn in einem 1 cm langen Muskel werden etwa  $1,46 \cdot 10^{-11}$  g =  $10^{11}$  Moll. Milchsäure gebildet. Diese Zahl berechnet sich in guter Übereinstimmung entweder indirekt aus der Beziehung zwischen Wärmebildung u. Spannung bei der einzelnen Muskelzuckung oder direkt nach Verss. von MEYERHOF (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 128; C. 1922. I. 153) über die Beziehung zwischen Gesamtspannung u. Gesamtmilchsäurebildung in längeren Zuckungsserien.  $10^{11}$  Moll. Milchsäure bedecken völlig eine Fläche von  $2,1 \cdot 10^{-4}$  qem. Unter der günstigen Annahme einer monomolekularen Schicht müßten also pro qem 4800 Dyn gebildet werden. Dieser Wert ist physikal. unmöglich, da I einer W.-Olivenschicht nur 21 Dyn beträgt, u. eine Veränderung der I in Muskel sicher nicht größer als die Spannung der W.-Ölschicht sein dürfte. Ein Wert von 3500-Dyn für I pro qem läßt sich ferner aus der Arbeitsleistung jeder einzelnen Muskelfaser berechnen. — Die Tatsache, daß die bei einer maximalen Kontraktion gebildete Milchsäure die Oberfläche der gesamten Muskelfasern in einer monomolekularen Schicht zu bedecken vermag, läßt vielleicht vermuten, daß die Milchsäure in irgendeiner Form an der Faseroberfläche angreift. Nach W. E. GARNER besteht die Möglichkeit einer Wrkg. der Milchsäure auf die Oberflächenschichten eines Systems von fl. Kristallen innerhalb der Muskelfaser. — Die Muskelkontraktion

kann auch nicht durch eine Veränderung der I der Fibrillen verursacht werden, da einmal für I immer noch eine Kraft von 110 Dyn angenommen werden müßte u. außerdem die gebildete Milchsäure die Oberfläche der Fibrillen nur zu etwa 2% zu bedecken vermöchte. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 98. 506—15. 1925. Dep. of Physiol., London, Univ. Coll.) LOHMANN.

**Frederick S. Hammett**, *Eine biochemische Untersuchung über das Knochenwachstum*. II. u. III. Mitt. II. *Veränderungen im Calcium-, Magnesium- und Phosphorgehalt der Knochen während des Wachstums*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 409; C. 1925. II. 1998.) Humerus u. Femur von männlichen u. weiblichen Ratten im Alter von 23—150 Tagen wurden auf ihren Gehalt an Ca, Mg u. P untersucht. Die Knochen der weiblichen Tiere sind stets Ca-reicher als die der männlichen. Im allgemeinen geben der Ca- u. P-Gehalt die Schwankungen in der Gesamtasche an, während der Gehalt an Mg in keinem ursächlichen Zusammenhang mit dem %-Aschengehalt der Knochen steht.

III. *Veränderungen in der Zusammensetzung der Asche während des Wachstums*. Angabe des %-Gehalts der Asche von Humerus u. Femur männlicher u. weiblicher Ratten an Ca, Mg u. P. Allgemein verändert sich die Zus. der Asche nicht mehr nach der Geschlechtsreife (75 Tage). Die Veränderungen bestehen hauptsächlich in einer Zunahme des Ca- u. in einer Abnahme des Mg- u. P-Gehaltes. (Journ. Biol. Chem. 64. 685—92. 693—96. 1925. Philadelphia, Wistar Inst. of Anat. and Biol.) LOHMANN.

**F. J. McClure** und **R. H. Carr**, *Nährwert und physiologische Wirkungen verschiedener Fette und Öle*. Lebertran, Baumwollsamöl, Ölsäure u. Glycerin sind in Mengen von 5 cem täglich für Tauben schädlich. Kakaobutter macht Verdauungsstörungen. — Die Menge u. Art des Nahrungsfettes hat keinen Einfluß auf das Fett der Taubeneier, weder qualitativ noch quantitativ. — Das Taubenei enthält im Durchschnitt 4,96% Fett, berechnet auf die eßbare Menge Substanz. Die Verseifungszahl ist 176, die Jodzahl 70,5. — Die beste Eiproduktion war 1 Ei alle 5 Tage, der Durchschnitt 1 Ei alle 8 Tage. — Einer Grundnahrung von Weizen u. Mineralstoffen können große Mengen verschiedener Fette, ohne zu schaden, zugesetzt werden. — Keine der bekannten chem. Konstanten gibt einen brauchbaren Anhalt für die Beurteilung des Nährwertes eines Fettes. (Amer. Journ. Physiol. 74. 70—78. 1925. Purdue Univ.) MÜLLER.

**Ejler Holm**, *Nachweis von Hemeralopie bei Ratten nach Fütterung mit Vitamin A-freier Nahrung*. Bei einer Nahrung, in der das fettlösliche Vitamin A fehlte, trat bei Ratten bereits nach 3 Wochen als erstes Zeichen der Avitaminose Hemeralopie auf. Wichtig ist hierbei, daß die Tiere stets dem Licht ausgesetzt sein müssen. So wurde bei Tieren, die in dunklen Ställen sich aufhielten, keine Hemeralopie beobachtet. Daher scheinen auch die Sommermonate für diese Experimente besonders geeignet zu sein. Etwa 2—3 Tage nach Zufuhr von n. Kost schwinden die Erscheinungen der Hemeralopie völlig. (Amer. Journ. Physiol. 73. 79—84. 1925. Kopenhagen, Univ. Hygien. Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**George R. Cowgill**, **H. J. Deuel, jr.** und **Arthur H. Smith**, *Studien über Physiologie der Vitamine*. III. *Beziehung zwischen Vitamin B und Appetit beim Hunde*. (Vgl. auch Amer. Journ. Physiol. 66. 164; C. 1924. I. 2282.) Fütterung mit Rinderextrakt, in dem kein Vitamin B enthalten ist, regt wohl die Magensekretion an, wirkt aber nicht appetitanregend bei Hunden, die an Vitamin B-Mangel leiden. Füttert man Hunde mit konzentriertem Hefe-Vitamin (HARLIS) oder Vitaminen aus Weizenkeim (Vitavose), so sind als Minimum tägliche Gaben von 40 resp. 60 mg pro kg Körpergewicht notwendig, um den Vitamin B-Bedarf der Tiere zu befriedigen. (Amer. Journ. Physiol. 73. 106—26. 1925.) HIRSCH-KAUFFMANN.

**E. Brouwer**, *Über das Vitamin C im Gras*. (Vorläufige Mitteilung.) Feines engl. Raygras (*Lolium perenne*) ist ein an Vitamin C besonders reiches Futtermittel, höchstwahrscheinlich reicher als Apfelsinen. Mit 1 g des frischen Grases täglich konnten Meerschweinchen monatelang vor Skorbut geschützt u. völlig gesund erhalten werden. Heu ist arm an C. Auch bei der Preßfutterbereitung in untiefen Gruben scheint weitaus der größte Teil dieses Vitamins verloren zu gehen. Das untersuchte Futter aus 3 verschiedenen Gruben, neben Milchsäure mehr oder weniger flüchtige Fettsäuren enthaltend, war arm an C. Das frische Gras übt durch seinen Reichtum an Vitamin auch sehr günstigen Einfluß auf das Knochenwachstum aus sowohl bzgl. der Festigkeit als auch bzgl. des Aschengehaltes der Knochen. (Jaarverslag over het jaar 1924 van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 57—60. 1925. Sep.) SPIEGEL.

**O. Rosenheim** und **T. A. Webster**, *Rachitis und Cholesterin*. Die Bestrahlung von Cholesterin mit ultraviolettem Licht läßt es mit u. ohne Anwesenheit von Sauerstoff antirachit. Eigenschaften gewinnen. Mit der Zeit der Bestrahlung wächst auch die Menge der entstehenden antirachit. Substanz. (Lancet 208. 1025 bis 1026. 1925. Hampstead, Inst. for Medical Research.) HÜCKEL.

**J. Lang**, *Der Lebertran, seine Herkunft, Herstellung, seine wirksamen Bestandteile mit besonderer Berücksichtigung seines Vitamingehaltes. Die Vitamine im Allgemeinen*. Die Gewinnung des Lebertrans u. die Wrkg. der Vitamine werden behandelt. (Schwz. Apoth.-Ztg. 63. 473—75. 517—19. 535—37. 545—50. 1925.) DIE.

**William Kershaw Slater**, *Die Art der Stoffwechselfvorgänge bei Ascaris lumbricoides*. WEINLAND hat behauptet, *ascaris lumbricoides* könne anaerob u. aerob leben u. dabei kräftige Muskelbewegungen ausführen. Es fände ein gärungsartiger Prozeß in ihm statt, bei dem Valeriansäure entsteht. — Vf. stellte nun aber fest, daß der Wurm nach völliger Entfernung von O<sub>2</sub> regungslos wird u., wenn nicht rechtzeitig Luft wieder zugeführt wird, abstirbt. Das Tier kann auch bei 37° mehrere Tage ohne Bewegung existieren. — Eine quantitative Ermittlung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs war unmöglich, da die Verss. vorerst nicht bakterienfrei ausgeführt werden konnten. — Die entstehenden flüchtigen Fettsäuren stammen auch von bakteriellen Nebenrkk., wie durch Prüfung des W., in dem der Wurm sich aufgehalten hatte, bei 37° festgestellt wurde. (Biochemical Journ. 19. 604—09. 1925. London.) MÜ.

**Giovanni Mangiante**, *Der Einfluß von Ayuga chamaepitis auf die N-Ausscheidung beim normalen Individuum*. Nach oraler Applikation von Ayuga starke Abnahme der N-Ausscheidung im Urin u. in den Faeces nach Verss. an Hunden u. im Selbstvers. (Arch. Farmacologia sperim. 40. 58—70. 1925. Bologna, Medizin. Institut.) HÜCKEL.

**Dorothy Woodman**, *Die Wirkungen der Fütterung mit Nebenschilddrüsensubstanz auf den Calcium- und Kreatinstoffwechsel*. Bei Ratten beeinflußt Fütterung mit Nebenschilddrüsensubstanz weder das Gewicht ausgewachsener, noch das Wachstum junger Tiere. Es wird mehr Kreatin als Kreatinin ausgeschieden. Der Ca-Stoffwechsel ändert sich nicht. (Biochemical Journ. 19. 595—600. 1925. Women Scholl, London.) MÜLLER.

**Edward F. Adolph**, *Die chemische Empfindlichkeit der Niere*. Oberhalb einer bestimmten Ausscheidungsschwelle (für den Menschen bei Harnstoff 22 mg-% im Blut) ist die Ausscheidungsschwelle dem Blutgehalt direkt proportional. — Unter n. Bedingungen, ohne starke Zufuhr von W., werden viele Stoffe passiv durch die Nieren entfernt. — Harnstoff u. Phosphat haben beim Menschen die gleiche Ausscheidungsform. Sie dürften daher durch den gleichen Prozeß ausgeschieden werden. (Amer. Journ. Physiol. 74. 93—110. 1925. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

**Frank C. Mann**, **Charles H. Sheard** und **Jesse L. Bollman**, *Studien über die Physiologie der Leber*. XI. Die Bildung von Bilirubin außerhalb der Leber.

(X. vgl. BOLLMANN, MANN u. MAGATH, Amer. Journ. Physiol. 72. 629; C. 1925. II. 948.) Harn, Plasma u. Fett von Hunden enthalten nach der Leberexstirpation ein gelbes Pigment noch 6 Stdn. u. länger nach der Operation, die ohne sonstige vorherige Operation ausgeführt wurde. — Der Farbstoff gibt spektrophotometr. (App. von KEUFFEL u. ESSER) in alkoh. Lsg. eine Absorptionskurve, die der des Bilirubins genau entspricht. Die Konz. im Plasma betrug 12—17½ Stdn. nach der Leberexstirpation 1,2 Einheiten (nach VAN DEN BERGH). In einem anderen Fall betrug die Konz. des Bilirubins 18 Stdn. nach Abbindung des Gallengangs u. Entfernung der Gallenblase 2,7 Einheiten. — N. Hundeplasma enthält auch, wenn es anscheinend farblos aussieht u. chem. keine Gallenfarbstoffrk. gibt, spektrophotometr. nachweisbare Spuren von Bilirubin, die bei verschiedenen Hunderassen verschieden groß sind. (Amer. Journ. Physiol. 74. 49—60. 1925. Mayo Found., Rochester.) MÜLLER.

**Kurt Lessheim**, *Eine bisher nicht beobachtete Nebenwirkung des Radiothor*. Es wird ein Fall von myeloischer Leukämie mitgeteilt, bei dem die Injektion von 200 E. S. E. Radiothor in die Cubitalvene nach 8 Wochen eine erhebliche Infiltration der betreffenden Ellenbeuge zur Folge hatte, die zur Beugekontraktur des Armes führte. Das Ganze machte den Eindruck einer Röntgentiefenbestrahlung. Eine aufgelegte photograph. Platte zeigte Schwärzung, ein Beweis, daß sich noch strahlende Körper in der Ellenbeuge befanden. (Klin. Wchschr. 4. 1645. 1925. Breslau, medicin. Klinik.) HÜCKEL.

**Peter Bergell**, *Über die Möglichkeit einer arzneilichen Wirkung kleinster Stoffmengen*. Theoret. ist die kleinste mögliche Dosis, die auf Lebensvorgänge wirken kann, ein Molekül. Vf. wirft die Frage auf, ob in der Natur die Rk. eines Moleküls auf eine Zelle gesetzmäßig vorkommt, ob eine „Eizell-ein-mol-Rk.“ eine Rolle spielt. (Ztschr. f. med. Chemie 3. 35—36. 1925. Sep.) HÜCKEL.

**Karl Eimer**, *Über die Gefahren der Jodbildung*. (Ein Beitrag zur Kenntnis des Jodbasedow.) Klin. Bericht über Auftreten eines J-Basedow bei einer an asthmat. Zuständen leidenden Patientin. (Münch. med. Wchschr. 72. 1147—48. 1925. Marburg, Univ.) FRANK.

**Alfredo Chistoni**, *Pharmakologische Untersuchungen über ein kolloidales Wismutpräparat*. Vf. hat ein sehr beständiges 1,1% Bi enthaltendes kolloidales Bi-Präparat aus Bi-Phosphat mit NaOH bei Ggw. von Eiweiß hergestellt; seine physikal.-chem. Eigenschaften werden eingehend beschrieben. Im Körper gelangt es in alle Organe u. ist dort in koagulierter Form nachweisbar außer in der Milz, wo es vielleicht in l. Verb. übergeführt worden ist. Auch in den anderen Geweben geht es nach einiger Zeit in einen l. Zustand über u. ist nicht mehr nachweisbar. (Arch. Farmacologia sperim. 40. 23—47. 1925. Parma, Pharmakolog. Inst.) HÜCKEL.

**Sigwald Bommer**, *Neutralsalzreaktionen an der Haut*. II. Mitteilung. (I. vgl. Klin. Wchschr. 3. 1758; C. 1924. II. 2182.) Aus den früheren Beobachtungen war gefolgert worden, daß den Kationen die Eigenart der Salzwirkg. zuzuschreiben sei. Zur Nachprüfung wurden jetzt Vers. mit verschiedenen Salzen der gleichen Metalle angestellt. Sie ergaben, daß in der Tat das Kation die Qualität der Rk. bestimmt u. die Anionen nur Differenzen im zeitlichen Ablauf u. in der Stärke der Erscheinungen bedingen. Nach der Stärke der Reizsymptome ergeben sich folgende Reihen: NaCl < NaBr < NaNO<sub>3</sub> < NaJ < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. KCl < KBr < KNO<sub>3</sub> < KJ < K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CaCl<sub>2</sub> < Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Der Unterschied zwischen Chlorid u. Nitrat ist bei Na u. K gering, bei Ca ganz beträchtlich. Eine Abweichung stellt KJ durch die relativ lange anhaltende Anämie mit erst spät einsetzender Rötung der Quaddel dar. Vf. sieht hierin aber keine Eigenwrg. des J<sup>-</sup>, sondern nur eine Verstärkung der auch sonst auftretenden, besonders im Vergleich mit Mg<sup>++</sup> deutlichen gefäß-

kontrahierenden Wrkg. von K. Eine besondere Wrkg. von SO<sub>4</sub>'' sieht er dagegen in dem leichten Brennen nach Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dieses reicht bei weitem nicht an dasjenige nach K-Salzen heran, bei dem es sich um eine besondere Wrkg. des K' handelt. (Klin. Wehschr. 4. 1208—9. Gießen, Univ.) SPIEGEL.

**Wilhelm Engelhardt**, *Neue organische Metallverbindungen in der Therapie*. Aufzählung der bekannten therapeut. wirksamen Metallverb. (Ztschr. f. med. Chemie 3. 41—42. 1925. Sep.) HÜCKEL.

**H. V. Marr**, *Eigenschaften von australischem Sandelholzöl*. Ausgedehnte klin. Verss. im Perth Public Hospital zeigten, daß Öl von *Santalum Cynnorum* mit über 90% Sesquiterpenalkoholen (auf Santalol berechnet), dem aus *Santalum Album* gewonnenen Öl klin. vollkommen ebenbürtig ist, ohne dessen Nachwirkungen zu zeigen. Es eignet sich zu dauernder Verwendung. (Amer. Perfumer 20. 394. 1925. Perth.) HELLER.

**E. Ducloux und G. Cordier**, *Pankreasextrakt von Acanthias vulgaris; seine Wirkung, verglichen mit der von Rinderpankreas*. Der Pankreasextrakt des genannten Selachiers wirkte bei Meerschweinchen u. Kaninchen sehr stark Blutzuckersenkend. Proportionalität zwischen Höhe der notwendigen Extraktmenge u. Gewicht des Tieres besteht nicht. Bei Injektion ins Herz ist die Wrkg. am stärksten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 342—44. 1925.) MÜLLER.

**G. Blessing**, *Die Entwicklung der Lokalanästhesie in der Zahnheilkunde*. Vf. hält nach einem Rückblick auf die Entw. der Lokalanästhesie in der Zahnheilkunde *Tutokain* für besonders zuverlässig u. wirksam. Der geringe Nachteil einer stärkeren Blutung läßt sich leicht durch *Supareninzusatz* überkompensieren. (Dtsch. Monatschrift f. Zahnheilkunde 1925. 8 Seiten. Sep. Heidelberg, Zahnärztl. Poliklinik.) HÜ.

**Borm**, *Das Kombinationsanalgetikum Asiphenin in der Zahnheilkunde*. (Zahnärztl. Rundschau 34. 1925. 2 Seiten. Sep. Berlin.) HÜCKEL.

**Walter B. Meyer**, *Phanodorm, ein neues brauchbares Schlafmittel*. (Klin. Wehschr. 4. 1143. 1925. Berlin-Westend, Städt. Krankenh.) HÜCKEL.

**Adolf Greve**, *Erfahrungen mit Voluntal, zugleich ein Beitrag zur objektiven Prüfung von Schlafmitteln*. Es wird im Schlaf mit Hilfe von Alveolargasanalysen nach dem von TREDELENBURG angegebenen Ventilverf. gezeigt, daß 1—2 Std. nach Verabreichung von Voluntal eine sprunghafte Steigerung der alveolaren CO<sub>2</sub>-Spannung stattfindet, die nur auf Voluntalwrkg. zurückgeführt werden kann. Voluntal leistete bei funktioneller Schlafstörung, bei organ. Agrypine u. bei Herzkranken mit stenokard. Beschwerden gute Dienste. (Ztschr. f. klin. Med. 102. 6—18. 1925. Erlangen, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Max Kappis**, *Die diagnostische und therapeutische Verwertung der paravertebralen Novocaineinspritzung*. Das Verf. der wirbelnahen Zwischenrippeneinspritzung von Novocain ist ein zuverlässiges diagnostisches Hilfsmittel u. bietet verschiedene Möglichkeiten einer therapeut. Beeinflussung. (Therapie d. Gegenwart 66. 335—38. 1925. Hannover, Stadtkrankenhaus.) HÜCKEL.

**Hans Hirschfeld**, *Cibalgin, ein neues morphiumsparendes Analgetikum, Sedativum und Schlafmittel*. *Cibalgin*, (Herst. CIRA), ist Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon kombiniert mit *Dial*, es verbindet die analget. Wrkg. der Pyrazolone mit der sedativen bzw. hypnot. des Dials. Es kommt in fl. Form u. in Tabletten in den Handel. *Cibalgin* bewährte sich als schmerzstillendes Mit el bei den verschiedensten Leiden, die sonst die Anwendung von Morphium erforderten. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1322. 1925. Berlin.) FRANK.

**Alfred Luger**, *Moderne Diuretika*. Zusammenfassende Darst. der gebräuchlichen Diuretika vom klin. Standpunkt aus unter besonderer Berücksichtigung der Quecksilberpräparate. (Wien. med. Wehschr. 75. 1898—1903. 1982—87. 1925. Wien, II. medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Gabriel Knoller**, *Behandlung der Oxyuriasis mit Cupronat*. Cupronat, dessen Anwendung bisher häufig von emet. Erscheinungen (Cu Wrkg.) begleitet war, ist von den Troponwerken nunmehr dahin abgeändert, daß es außer dem an Eiweiß gebundenen Cu freies Cu nicht mehr enthält. Die therapeutische Wirksamkeit ist hierdurch nicht beeinträchtigt worden, Erbrechen trat nicht mehr auf. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1664. 1925. Berlin, DR. NEUMANN'S Kinderhaus.) HÜCKEL.

**K. Lenhardt**, *Erfahrungen mit Strontisal bei rheumatischen Leiden*. Strontisal (Chem. Werke Marienfelde, A.-G.) ist ein Kombinationspräparat von Strontium mit salicylsaurem Salz. Die Erfolge bei rheumat. Leiden, über die Vf. berichtet, sind im Vergleich zu den mit den sonst üblichen Medikamenten erzielten ebenso gute, jedoch ist Strontisal bei Patienten, die Intoleranzerscheinungen gegen Salicylsäure zeigten, ohne Nebenwrkgg. anwendbar. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1663—64. 1925. Darmstadt.) HÜCKEL.

**K. F. Schmidt, F. Hildebrandt und L. Krehl**, *Über „Cardiazol“, ein in wässriger Lösung subcutan injizierbares neues Analepticum*. Cardiazol (KNOELL) wurde unter der vorläufigen Bezeichnung „Camphenin“ pharmakolog. u. klin. geprüft. Die pharmakolog. Wrkgg. sind in ihren Grundzügen die gleichen wie die des Camphers u. seiner Ersatzpräparate. Klin. ist die Wrkg. subcutaner Injektionen auf den Kreislauf ausgezeichnet. Die Wrkg. tritt schneller u. stärker ein als nach Einspritzung von Campheröl. Auch wird eine gute Wrkg. auf die Atmung beobachtet. (Klin. Wchschr. 4. 1678—80. 1925. Abo-Akademie in Finnland. Düsseldorf, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

**H. Ruef**, *Über klinische Erfahrungen mit Cardiazol*. Die bisherigen Erfahrungen mit Cardiazol lassen sich dahin zusammenfassen, daß es ein exakt dosierbares, gut resorbierbares, rasch wirkendes Mittel ist, welches auf Herz, Atmung u. Nervensystem ohne störende Nebenwrkgg. sehr günstig einwirkt. Anwendungsweise subcutan. (Klin. Wchschr. 4. 1680—81. 1925. Düsseldorf, Chirurg. Klin.) HÜ.

**F. W. Oelze**, *Physikalisch-chemische und klinische Untersuchungen über Targesin und andere Silberpräparate*. Die Dunkelfelduntersuchung zeigt, daß Protargol im Gegensatz zu den unter dem Namen Argentum proteinicum bekannten Ersatzpräparaten einen erheblich feineren Dispersionsgrad aufweist. Für die therapeut. Wrkg. wichtig erscheint die Benetzungsfähigkeit der Mittel, welche geprüft wurde. Die kolloidalen Silberpräparate zeigen im allgemeinen eine gute Benetzungsfähigkeit, nur Reargon u. Albargin benetzen schlecht. Die klin. Prüfung des neuen Mittels Targesin ergab eine starke gonokokkentötende Wrkg. mit reizlosen antiphlogist. Eigenschaften. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1108—10. 1925. Leipzig, Dermatolog. Klinik.) HÜCKEL.

**Mattisohn und Jacobsberg**, *Über Erfahrungen mit Targesin, besonders bei Gonorrhoea posterior*. Targesin ist in der Behandlung der Posterior mit Spülungen den gebräuchlichen Silberpräparaten infolge seiner Reizlosigkeit u. raschen Sekretionsbeschränkung überlegen. Ferner ist es ein ausgezeichnetes Mittel zur Abortivbehandlung der Gonorrhoe. (Therapie d. Gegenwart 66. 381—82. 1925. Berlin, Städt. Krankenhaus Friedrichshain.) HÜCKEL.

**Ajazzi Mancini**, *Pharmakologische Untersuchungen über das Mugöl*. Das Mugöl, welches aus Pinus Muglus gewonnen wird, in Deutschland „Latschenkiefernöl“ oder „Krummholzöl“ genannt, wird fast ausschließlich durch die Nieren, welche durch größere Dosen nicht geschädigt werden, an Glucuronsäuren gepaart ausgeschieden u. hat geringe antisept. Wrkg. (Boll. Chim. Farm. 64. 449—59. 1925. Florenz, Inst. für Forstwirtschaft.) HÜCKEL.

**C. I. Reed**, *Die intravenöse Verwendung von Heparin*. Heparin (HYNSON, WESTCOTT u. DUNNING Co.) in Mengen von mindestens 0,01 g pro kg intravenös



Hunden injiziert, erhält das Blut 1—2 Stdn. ungerinnbar. Man kann dann die Injektion mit dem gleichen Erfolg wiederholen. — Heparin beeinflusst weder den Blutdruck, noch die Herzttätigkeit, die Atmung oder die nervösen Zentralorgane. Es ist ein ideales Mittel zur Verhinderung der Gerinnung, auch *in vitro*. Nur darf man das Blut nicht schütteln. (Amer. Journ. Physiol. 74. 79—81. 1925. Chicago.) MÜ.

**Hans Anton**, *Über Alysin, ein neues Gichtmittel*. Alysin, dessen genauere Zus. nicht mitgeteilt wird, drückte in einigen Fällen den Harnsäurespiegel des Blutes herab, während andere überhaupt nicht oder nur wenig in dieser Hinsicht reagierten. Zur weiteren klin. Prüfung empfohlen. (Münch. med. Wehschr. 72. 1201—04. 1925. München, II. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**E. Roos**, *Über die Verwendbarkeit des Knoblauchs (Allium sativum) als Darmheilmittel*. Vf. hat aus dem Knoblauch ein Präparat von gut darzureichender Form gewonnen. („Allisatin“, für Deutschland hergestellt von der Fabrik pharmazeut. Präparate FRITZ AUGSBERGER, Nürnberg). Es wird erhalten durch Behandeln der Droge mit akt. Kohle, wodurch sie völlig desodoriert u. konserviert wird. Vf. behandelt akute u. chron. Darmkatarrhe u. Dyspepsien mit u. ohne patholog. Flora mit gutem Erfolg. Patholog. Keime verschwanden aus dem Stuhl. Der eigentliche Angriffspunkt des Alliums ist genauer noch nicht zu erfassen. (Münch. med. Wehschr. 72. 1637—41. 1925. Freiburg, St. Josephs-Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Paul Noether**, *Pharmakologische Untersuchung des Knoblauchs (Allium sativum)*. (Vgl. vorst. Referat). Es ist anzunehmen, daß das Allium direkt auf die Darmschleimhaut wirkt; es wurde eine erhöhte Peristaltik beobachtet, doch lassen sich die klin. Erfahrungen noch nicht völlig pharmakolog. erklären. (Münch. med. Wehschr. 72. 1641—42. 1925. Freiburg, Pharmakolog. Institut.) HÜCKEL.

**O. Wellmann**, *Über die Wirkung des Neu-Cesols auf die Säuresekretion des Magens, nebst Bemerkungen zur Behandlung der Hyperacidität*. Durch Neu-Cesol wurde die Säureabsonderung des Magens meist nicht beeinflusst, es ist zur Bekämpfung der Hyperacidität durchaus ungeeignet, während es als Antidiptikum zur Bekämpfung quälender Durstzustände an erster Stelle steht. Im *Magnesiumperhydrol* dagegen vereinigt sich die Alkalikomponente mit dem  $H_2O_2$  zu einer ausgezeichneten Gesamtwrg. auf die Herabsetzung der Magensäure. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1322—23. 1925. Halle, ELISABETH-Krankenh.) FRANK.

**René Fabre** und **H. Simonnet**, *Beitrag zur Kenntnis der Sulfonalintoxikation. Lokalisation des Sulfonals und Hämatoporphyrins*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 225—27. 1925. — C. 1925. II. 413.) LINDENBAUM.

**Edmund Hofmann** und **Erich Uhlmann**, *Die kolloidale Wismut-Arsenverbindung „Salluen“ in ihrer Wirkung auf die Syphilis*. Im Vordergrund steht der bedeutende Wechsel der Intensität des Einflusses des Salluens auf die einzelnen Krankheitserscheinungen. Einzelne Fälle reagieren gut, andere verhalten sich vollkommen refraktär gegenüber Salluen. Bald scheint mehr eine salvarsanartige, bald mehr eine wismutartige Wrg. vorzuherrschen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1443—44. 1925. Frankfurt, Hautklinik.) HÜCKEL.

**Toivo Salo**, *Behandlung der Syphilis mit Bismogenol*. Vf. hält die kombinierte Bismogenol-Neosalvarsantherapie der Syphilis zurzeit für die energischste u. zuverlässigste Behandlung. Bismogenol ist frei von komplizierenden Nebenerscheinungen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1449—50. 1925. Helsinki (Finnland), Staatl. Krankenhaus für venerische Krankheiten.) HÜCKEL.

**Hans Westphalen**, *Beobachtungen über die klinische Wirksamkeit des Arsen-Benzolpräparates „Albert 102“*. (Vgl. Dtsch. med. Wehschr. 51. 1033; C. 1925. II. 1067). Vf. berichtet, daß er weiterhin nur gute Erfolge mit „Albert 102“ erzielt hat. Die wenig guten Resultate von ORLZE führt er darauf zurück, daß letzterer

möglicherweise mit einer einzigen Herst.-Serie des Präparates gearbeitet hat, die unterwertig war. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1361—62. 1925. Hamburg, Krankenh. St. Georg.) FRANK.

**Edmund Hofmann** und **Erich Uhlmann**, *Über die Wirkung des Arsenobenzols „Albert 102“ auf Syphilis*. Klin. Bericht. Das Präparat „Albert 102“ zeigte sich für die wichtigsten Stadien der Syphilis der primären u. sekundären Periode den heutigen guten *Salvarsan*präparaten durchaus unterlegen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1312—14. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

**Edmund Saalfeld**, *Über Olesal*. Olesal (Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING) ist ein Wismutpräparat, welches in 5%ig. Suspension in reinstem Olivenöl zur intramuskulären Injektion benutzt wird. Vf. berichtet über gute Erfolge bei der Syphilisbehandlung. Im Urin zeigte sich niemals Eiweiß. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1664. 1925. Berlin.) HÜCKEL.

**Franz Herrmann** und **Ernst Nathan**, *Über lipoidlösliche Wismutverbindungen in der Therapie der Syphilis*. III. (Vgl. Klin. Wehschr. 4. 1303; C. 1925. II. 1067.) Qualitative u. quantitative Unterss. des Bi im Stuhl u. Urin bei Applikation verschiedener Präparate ergaben noch nicht ganz geklärte Differenzen im Ausscheidungsmodus der einzelnen Präparate. Bei Lecithin-Bi-Präparaten erfolgt die Ausscheidung vorwiegend durch den Darm. (Klin. Wehschr. 4. 1345—47. 1925. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Elsa Evers** und **Bruno Albrecht**, *Versuche mit Salluen und kolloidalen Wismutpräparaten bei experimenteller Kaninchensyphilis*. Bei experimenteller Kaninchensyphilis zeigt Salluen bei intravenöser Injektion einen nur geringen Heilwert u. unterscheidet sich nicht wesentlich von der Wrkg. anderer Bi-Präparate. Der chemotherapeut. Index eines wirksamen Bi-Präparates kann bei intravenöser Injektion durch Überführung in eine kolloide Form nicht erhöht werden. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1654—55. 1925. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) HÜ.

**Cassel**, *Erfahrungen mit Milanolöl (Wismutpräparat) bei der Behandlung der Lues congenita*. Das Milanolöl ist kombiniert mit Hg als zweckmäßiges Mittel für die Behandlung der Lues congenita zu bezeichnen. (Therapie d. Gegenwart 66. 476—80. 1925. Berlin.) HÜCKEL.

**S. Hirsch** und **Alb. Oppenheimer**, *Können Ca- durch Sr-Ionen ersetzt werden?* Eine Gleichwertigkeit oder gar quantitative Überlegenheit des Sr gegenüber dem Ca ist weder durch Verss. am Kaltblüter-, noch am Warmblüterherzen erwiesen. (Klin. Wehschr. 4. 2015—16. 1925. Frankfurt a. M., Pharmakolog. Inst.) HÜCKEL.

**Adolf Basler**, *Über die Wirkungsweise des Nitrosklerans*. Verss. mit Nitroskleran an Meerschweinchen. Nitroskleran (Herst. E. TOSSE, Hamburg), ist eine wss. Lsg. von NaCl, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Wrkg. auf das Gefäßsystem scheint der von größeren Gaben *Veronal* ähnlich zu sein. Der Angriffspunkt ist in das Capillargebiet zu verlegen. Die geringste tödliche Dosis Nitroskleran liegt zwischen 0,06 u. 0,08 g pro kg Kaninchen. (Dtsch. med. Wehschr. 51. 1310—12. 1925. Tübingen, Rassenbiolog. Inst.) FRANK.

**C. Kruskemper**, *Erfahrungen mit dem neuen Digitalispräparat „Gitapurin“*. *Gitapurin* (RIEDEL) ist ein Digitalispräparat, welches von Ballastglykosiden, die keine Herzwrg. besitzen, frei ist. Vf. berichtet über gute Erfahrungen. (Therapie d. Gegenwart 66. 378—79. 1925. Frankfurt, Marienkrankenhaus.) HÜCKEL.

**W. Blair Bell**, *Eine Verwendung von Infundibulin: Die Indicationen für seinen Gebrauch in der chirurgischen und geburtshilflichen Praxis*. Zusammenfassung der Indicationen zur Anwendung des Infundibulins mit einer Warnung vor unvorsichtiger Medikation desselben. (Brit. Medical Journal 1925. I. 1027—31. Liverpool, Kgl. Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Ellmann**, *Hexeton (Bayer), ein wasserlösliches Campherpräparat.* Empfehlung von Hexeton auch für die zahnärztliche Praxis. (Zahnärztliche Rundschau 34. 1925. 2 Seiten. Sep. Riga.) HÜCKEL.

**Wilhelm Fritz**, *Hexeton in der urologischen Chirurgie.* Es werden zwei urologisch-chirurg. Fälle mitgeteilt, bei denen Hexeton bei Versagen des Kreislaufes mit gutem Erfolg angewandt wurde. (Wien. med. Wechschr. 75. 1491. 1925. Wien, Rudolfs-hospital.) HÜCKEL.

**Wilhelm Weiffenbach**, *Hexeton, ein in Natriumsalicyllatlösung leicht lösliches, injizierbares, Kreislauf und Atmung anregendes Präparat.* Verss. an verschiedenen Tieren ergaben, daß das Hexeton dem Campher qualitativ gleich ist, ihn quantitativ aber übertrifft. Bei Pferden wird die intravenöse Injektion von 2—5 ccm einer 10% Hexetonlsg. als therapeut. Dosis empfohlen. Das tier. Gewebe nimmt keinen störenden Hexetongeruch an, was die Anwendung bei Krankheitsfällen von Schlachttieren indiziert. (Dtsch. tierärztl. Wechschr. 33. 535—37. 1925. Elberfeld, Pharmakolog. Labor. der Farbwerke BAYER.) HÜCKEL.

**Karl Ströbel**, *Vitalan, ein neues Mittel gegen akute und chronische Hautkrankheiten.* Vitalan ist eine Laminarialsg., die mit Weizenkleie als Vehikel zu einer wss. Paste verarbeitet ist u. mit 0,01% Chinisol u. Natr. benzoic. konserviert wird. Das Gemenge läßt sich leicht in die Haut einreiben. Hauptindikationen: Psoriasis u. akute sowie chronische Ekzeme. (Therapie d. Gegenwart 66. 416 bis 418. 1925.) HÜCKEL.

**Erich Schilling und Grete Steinbach**, *Zur Behandlung des Icterus, besonders mit Cyclotropin.* Cyclotropin (SCHERING) ist eine Kombination von Urotropin mit Salicylsäure. Es hat sich den Vf. in der Mehrzahl von Icterusfällen allen anderen Mitteln gegenüber als überlegen erwiesen. (Therapie d. Gegenwart 66. 380—31. 1925. Chemnitz, Stadtkrankenhaus im Kückwald.) HÜCKEL.

**A. Beer**, *Zur Behandlung der Hyperidrosis mit Resorcin-Pericutol.* Resorcin-Pericutol hat sich bei der Behandlung lokaler Hyperidrosis gut bewährt. Allgemeinvergiftung oder Nierenschädigung ist in den angewandten geringen Dosen ausgeschlossen. (Dtsch. med. Wechschr. 51. 1664. 1925. Berlin.) HÜCKEL.

**G. Blessing**, *Über Wesen und Wert der Kalktherapie bei Störungen des Mineralstoffwechsels der Zähne.* Vf. berichtet über günstige Erfolge mit Candiolin (Ca-Salz der Hexosediphosphorsäure), besonders bei rhachit. Kindern u. graviden Frauen. Die Widerstandsfähigkeit der Zähne gegen Karies wurde deutlich gesteigert. Wegen der geringen Wrkg. anderer Ca-Präparate nimmt Vf. eine spezif. Stoffwechselwrkg. des hexosediphosphorsauren Ca an im Sinne einer fermentaktivierenden Rolle der Phosphorsäure. (Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde 1925. 4 Seiten. Sep. Heidelberg, zahnärztl. Poliklinik.) HÜCKEL.

**Johannes Becker**, *Die Verwendung von Ozon in elektrotherapeutischen Instituten.* Gute Erfolge der Ozon-Terpentininhalation bei Behandlung der Krankheiten der Atmungsorgane. (Gesundheitsingenieur 48. 348—49. 1925. Berlin.) HÜCKEL.

**Hans Pollitzer**, *Über onkogene Obstipation und ihre Behandlung mit parenteralem Schwefelwasserstoff.* Durch parenterale H<sub>2</sub>S-Applikation läßt sich eine Reihe von daniederliegenden Funktionen, mangelhafte Stuhlentleerung, Torpidität des Gas- u. Wasserwechsels wieder in normale Bahnen lenken. (Wien. klin. Wechschr. 38. 1075—78. 1925. Wien, II. medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Walther Riese**, *Über die therapeutische Beeinflussbarkeit von Konstitutionstypen.* Erfahrungen mit Novarial und Novothyrl (Merck). Bericht über einen Fall von endokrin bedingter Fettsucht mit psychischer Abnormität, der durch Novothyral u. Novarial (MERCK) günstig beeinflusst wurde. (Therapie d. Gegenwart 66. 463—65. 1925. Frankfurt a. M.) HÜCKEL.

**Zwerg**, *Zur Goldbehandlung der Lungentuberkulose*. Vf. empfiehlt das „Triphal“ als milde wirkendes Goldpräparat für die Behandlung der Lungen- u. Kehlkopftuberkulose. Es ist bei allen nicht fieberhaften Fällen indiziert. Keine ernsthaften Nebenwirkg. (Therapie d. Gegenwart 66. 388—92. 1925. Berlin-Neukölln, Krankenhaus Hasenheide.) HÜCKEL.

**Vicente Rodrieguez Arjona**, *Zur Antileprolbehandlung der Lepra*. Antileprol (BAYER) zeigt bei der Behandlung der Lepra bei veralteten Fällen befriedigende Resultate u. verspricht für die Anfangsstadien der Krankheit die besten Erfolge. Die intravenöse Applikation ist am meisten vorzuziehen. (Arch. f. Schiffs- u. Tropen-Hygiene 29. 1925. 4 Seiten. Mérida de Yucatán (Mexico).) HÜCKEL.

**Karl Klein**, *Versuche mit Acetylsynkolin am überlebenden Darm und an lebenden Tieren*. Am überlebenden Pferdedarm läßt sich zeigen, daß Acetylsynkolin auf Dünn- u. Dickdarm wirkt. Vf. berichtet weiterhin über Verss. an lebenden Pferden. (Dtseh. tierärztl. Wehschr. 33. 685—86. 1925. Elberfeld, Pharmakolog. Inst. d. Farbenfabriken vorm. BAYER & Co.) HÜCKEL.

**S. Watson Smith**, *Behandlung der rheumatischen Arthritis mit intramuskulärer Injektion von Guajacol, Jodin und Campher*. Vf. berichtet über Erfolge bei der Behandlung von rheumatischer u. fibröser Arthritis durch intramuskuläre Injektion von Guajacol, Jodin u. Campheröl in 9 Fällen. (Brit. Medical Journal 1925. II. 648—49. 1925. Bournemouth.) HÜCKEL.

**K. Retzlaff**, *Zur parenteralen Jodbehandlung mit Jodisan*. Jodisan eignet sich wegen seiner guten Verträglichkeit zur subcutanen, intramuskulären u. intravenösen Injektion. Jodüberempfindlichkeit oder auch leichte Anzeichen von Jodismus wurde nicht beobachtet. (Dtseh. med. Wehschr. 51. 1159. 1925. Berlin, II. Medizin. Klinik d. Charité.) HÜCKEL.

**Karl Friedrich Kuhn**, *Die Behandlung des Schnupfens mit Jodisan-Bayer*. Jodisan-Bayer ist ein Hexamethylamino-*i*-propanoldijodid u. enthält im cem 0,118 g Jod. Es läßt sich subcutan u. intramuskulär vollkommen schmerzlos injizieren. Der therapeut. Erfolg bei Schnupfen war ein guter. (Münch. med. Wehschr. 72. 2 Seiten. 1925. Sep.) HÜCKEL.

**H. Gerbis**, *Drei gewerbliche Arsenwasserstoffvergiftungen mit tödlichem Ausgang*. Es werden die Fälle gewerblicher Vergiftung durch Arsenwasserstoff mit tödlichem Ausgang beschrieben, die alle drei bei Arbeiten auftraten, deren Gefahren zu wenig bekannt sind. Zwei Fälle ereigneten sich bei der Reinigung von Schwefelsäurekesselwagen (die im Bleikammerverf. gewonnene Schwefelsäure enthält fast stets Arsen aus den gerösteten Schwefelerzen), der dritte beim Arbeiten mit einem Acetylschweißapparat, bei dem wahrscheinlich das Acetylen mit Arsen verunreinigt war. (Münch. med. Wehschr. 72. 1378—80. 1925. Erfurt.) HÜCKEL.

**Georg-Dietrich Koehler**, *Vier Fälle von Kleesalzvergiftung*. An Hand von vier Fällen wird gezeigt, daß bei der Kleesalzvergiftung einerseits verschiedene Individuen hinsichtlich der Dosis verschieden reagieren, andererseits verschiedene Organsysteme verschiedenartig geschädigt werden. Die Verschiedenheit der Wrkg. kann dahin zusammengefaßt werden: a) isolierte Ätzwirkg. b) Ätzwirkg. u. Anurie, Sediment der Nephrose, Blutdrucksenkung, Rest-N u. Ca-Vernehrung im Serum. c) Hämorrhagische Gastroenteritis mit Blutdrucksenkung. d) Schwerste zentrale Erscheinungen (Amaurose, Krämpfe) mit Exitus. (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 625—29. 1925. Zittau, Stadtkrankenhaus.) HÜCKEL.

**K. H. Collins und A. L. Tatum**, *Ein bedingter Speichelreflex, der bei chronischer Morphinvergiftung sich entwickelt*. Wenn man Hunden täglich 0,03—0,08 g Morphin subcutan injiziert, so bekommen die Tiere schon vor der Injektion nach etwa 1 Woche jedesmal Speichelfluß u. auch bisweilen Erbrechen, sobald sie die Spritze sehen oder die ausführende Person das Zimmer betritt. Psych. Ablenkung durch

Füttern oder beginnender Morphinschlaf hoben den Speichelfluß auf. — Da die Tiere W. tranken u. Futter aufnahmen, kann die Ursache nicht in Übelkeit (nausea) liegen. — Dasselbe wurde nach 14 Tagen bei einer Katze beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 74. 14—15. 1925. Chicago.) MÜLLER.

**Hermann Bennhold**, *Ein Fall von tödlicher Herzinsuffizienz bei Thyreotoxikose nach Genuß von „Halkajod“*. Bericht über 2 Fälle von Thyreotoxikose, die nach dem Genuß von „Halkajod“ auftraten. (Münch. med. Wchschr. 72. 1148—50. 1925. München, I. medicin. Klinik.) HÜCKEL.

**Fürbringer**, *Zur Wärdigung der Yohimbinvergiftung beim Menschen*. Vf. führt die in letzter Zeit berichteten Fälle von Vergiftung nach Yohimbingenuß darauf zurück, daß unter dem Namen Yohimbin alle möglichen Alkaloide zusammenge- worfen werden, die ganz verschiedene Toxizität besitzen u. sich von dem bei uns gebräuchlichen Yohimbin-Spiegel aus der Chem. Fabrik Güstrow hinsichtlich ihrer Giftigkeit nicht unwesentlich unterscheiden. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1364 bis 1365. 1925. Berlin.) FRANK.

## G. Analyse. Laboratorium.

**C. H. Ridsdale und N. D. Ridsdale**, *Betrachtungen, die sich aus der analytischen Festlegung chemischer Einheitsproben in England ergeben*. Vf. bespricht die Bestrebungen zur Schaffung chem. Einheitsproben u. die bisherigen Erfolge in dieser Richtung. (Analyst 50. 425—38. 1925.) RÜHLE.

**E. F. Ackelson und C. C. Kiplinger**, *Automatische Gebläselampe*. Das Ausglühen eines Nd. wird wesentlich dadurch beschleunigt, daß man die Röhre des zum Erhitzen benutzten Bunsenbrenners entfernt u. das Leuchtgas-Luftgemisch gegen den rotglühenden Tiegel strömen läßt. Das explosive Gemisch wird entzündet u. bewirkt eine sehr intensive Erhitzung, wie sie z. B. durch einen Meker- brenner nicht erreicht werden kann. (Journ. Chem. Education 2. 784. 1925. Alliance [Ohio], Mount Union College.) BÖTTGER.

**Henry K. McIntyre und George C. Cox**, *Versuche mit einem kleinen elektrolytischen Ofen, dem zwei Stromarten zugeführt werden*. Der benutzte Ofen verband das Prinzip der Elektrolyse mit dem der Widerstandsheizung durch Wechselstrom. Die Elektrolysiererelektroden sind vertikal u. die Heizelektroden horizontal angeordnet. Vf. untersuchten den Vorgang der Al-Gewinnung aus Bauxit-Fluorid- Gemischen in dem soeben beschriebenen App. Die Stromausbeute war hierbei sehr gut. Ferner wurden Minerale wie Garnierit, Malachit u. a. dem genannten Elektrolyse- prozeß unterworfen. Es zeigte sich, daß eine gute Trennung der Metalle bei verschiedenen Spannungen erzielt werden konnte; zumindest fand eine sehr erhebliche Anreicherung statt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 7 Seiten. 1925. Sep. State Coll. North Carolina.) HAASE.

**Alfred Stock**, *Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten*. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze ein neues Quecksilberventil, bei dem die Ventil- wirkung durch poröse Glasplatten ausgeübt wird, die in den übrigen Glaskörper des Ventils eingeschmolzen sind. — Im Gegensatz zum Schwimmerventil (STOCK u. PRIESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3112; C. 1915. I. 121, verbessert vom Vf., Ztschr. f. Elektrochem. 23. 33; C. 1917. I. 719) kann das neue Ventil auch bei großen Druckunterschieden ohne Schwierigkeit momentan geöffnet werden. Da- gegen läßt das geöffnete Ventil in einer bestimmten Zeit nur eine enger begrenzte Menge Gas hindurchtreten als das Schwimmerventil. Das Trocknen muß durch Evakuieren oder Durchsaugen trockener Luft geschehen, da das Ventil an den Verschmelzungsstellen von Glasfilter u. übrigen Glaskörper kein Erhitzen verträgt.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2058—60. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) R. SCHMIDT.

**Harry D. Griffith**, *Die Herstellung von Nernststiften im Laboratorium*. Vf. gibt ein einfaches Herstellungs- u. Brennverf. für Nernststifte an nebst Anleitung zur Befestigung der Elektroden. Die Masse besteht aus 80% Zirkonoxyd, 10% Thoriumoxyd, 5% Kalk, 5% Magnesiumoxyd u. einer Spur Borsäure, wird fein gepulvert u. mit Glycerin oder Zuckerlsg. zu einer Paste angerührt. Die aus dieser gepreßten Fäden werden auf einer mit Magnesiumoxyd bestreuten Eisenplatte zunächst an der Luft, hierauf bis zum Verkohlen des Zuckers langsam über der Flamme getrocknet. In diesem Zustande werden die Fäden in ca. 3 cm lange Stücke geschnitten, welche durch einen Kohlelichtbogen (3 Amp.) gezogen werden, worauf sie weiß, hart u. porzellanartig sind. — Das Anbringen der negativen Zuleitung besteht im Umlegen einer Platindrahtschlinge u. Aufbringen von etwas Stäbchenpaste, die man mit Thoriumnitratlsg. anfeuchtet. Die positive Zuleitung erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln wegen des dort im Betriebe freiwerdenden Sauerstoffs. Sie wird aus mehreren 0,1 mm dicken Platindrähten zusammengedreht u. an der Befestigungsstelle mit einer Paste aus gleichen Teilen Y-, Th-, Ce- u. Zr-Oxyd mit etwas Thoriumnitratlsg. umgeben. Nach langsamem Trocknen in h. Luft wird stark geglüht. (Philos. Magazine [6] 50. 263—65. 1925. Aberdeen.) KYROP.

**Ralph C. Hartsough**, *Doppelt wirkendes Vakuummanometer*. Die nur andeutungsweise gegebene Beschreibung läßt sich ohne die beigefügte Zeichnung nicht wiedergeben. (Science 62. 160—61. 1925. Columbia-Univ.) BÖTTGER.

**Wilhelm Roloff**, *Einfache Formel zur Herstellung bestimmter Lösungen*. Eine Formel, um aus einer Stammlsg. Lsgg. beliebiger Konz. herzustellen. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 1665. 1925. Berlin-Reinickendorf, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Friedrich Holtz**, *Verfeinerte Mikromethoden*. I. Mitt. Genaue Beschreibung der Ultrawage. (Klin. Wchschr. 4. 1685—87. 1925. Würzburg, Physiol.-chem. Institut der Kinderklinik.) HÜCKEL.

**H. Bechhold**, „*Elektro-Ultrafiltration*“. (Vgl. S. 555.) Beschreibung eines App. für die Elektro-Ultrafiltration, welcher gestattet, unter großer Zeitersparnis Kolloide von Krystalloiden zu trennen. Die für die Ultrafiltration benutzten Gefäße sind aus porösem Porzellan, welches mit einer Schicht Eg.-Kolloidum überzogen wird. Für die Elektrodialyse sind dieselben außen mit einer den Strom leitenden gitterförmigen Bemalung aus Metall versehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 496—98. 1925.) ENZLIN.

**Erich Müller**, *Eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern*. App., welcher es gestattet, gleichzeitig mehrere Filter unter Ausschluß der Luft gleichmäßig mit Kolloidum- oder Gelatinelsg. zu tränken. (Kolloid-Ztschr. 37. 237—38. 1925. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) ULMANN.

**Paul H. Prausnitz**, *Gläserne Filterapparate*. Es werden an Hand von Abbildungen verschiedene für chem. Laboratorien bestimmte Filtrierapp. aus Glas besprochen, die von SCHOTT u. Genossen in Jena aus hochwertigem, chem.- u. wärme-widerstandsfähigem Glase hergestellt werden. (Analyst 50. 440—44. 1925.) RÜHLE.

**Winslow H. Herschel** und **R. Bulkley**, *Das Ostwald-Viscosimeter als ein Konsistometer*. Durch Anwendung eines äußeren Druckes gelingt es mit dem Ostwald-Viscosimeter verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten zu erzielen, es kann daher auch zur Messung der Konsistenz von Körpern, die bekannterweise flüssig sind, oder die sich als plast. erwiesen, benutzt werden. Vf. weist darauf hin, daß es notwendig sei, um die Plastizität zu bestimmen, daß eine große Reihe von Messungen besonders bei verschiedenen großen Drucken vorgenommen wird, um genau die Beziehung zwischen Fließgeschwindigkeit u. Druck festzulegen. (Journ. Physical Chem. 29. 1217—23. 1925. Lafayette Coll.) HAASE.

**J. E. Walters und A. G. Loomis**, *Ein Kryostat für genaue Messungen bei Temperaturen bis zu  $-180^{\circ}$* . Vf. beschreiben einen einfachen Kryostaten, mit dem jede beliebige Temp. zwischen 0 u.  $-180^{\circ}$  einige Stdn. lang bis auf  $\pm 0,01^{\circ}$  konstant gehalten werden kann. Der Kryostat stellt eine Verbesserung des von HENNING (Ztschr. f. Instrumentenkunde 33. 33 [1913]) konstruierten dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2302—06. 1925. Washington [D. C.], Bureau of Mines.) JOSEPHY.

**Phyllis Tookey Kerridge**, *Die Benutzung einer Glaselektrode beim biochemischen Arbeiten*. Kugelförmiges Glasgefäß mit Innenraum für 0,5 cem u. weniger Fl.-Trennungsmembran: 25  $\mu$  dickes Glas. Widerstand 50—100 meg ohm. Verb. mit HgCl-Elektroden. (Biochemical Journ. 19. 611—17. 1925. London.) MÜLLER.

**H. J. Conn**, *Farbstoffe als mikrochemische Reagenzien*. An mehreren Beispielen wird ausgeführt, daß zwischen der Histologie u. Mikrochemie nur hinsichtlich der Technik u. dem Gesichtspunkt, von dem aus die Unters. geführt wird, ein Unterschied besteht, u. es werden die Wege erörtert, die eine Überbrückung der zwischen beiden Forschungsgebieten noch bestehenden Kluft ermöglichen. Als geeignet hierzu erscheint die von UNNA eingeführte Chromolyse. (Journ. Chem. Education 2. 753—55. 1925. Geneva [N. Y.], Landwirtschaftl. Vers.-Station.) BÖTTGER.

**Reinhold Fürth**, *Zur physikalischen Chemie der Farbstoffe. I. Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrischen Ladung der Farbstofflösungen*. Vf. gibt ein Verf. an, welches die Fehlerquellen der kataphoret. Methoden vermeidend, die Polarität eines jeden Farbstoffes leicht u. rasch festzustellen erlaubt, u. gleichzeitig die Richtigkeit der Kellerschen (Biochem. Ztschr. 128. 409; C. 1922. III. 195) Anschauungen bezüglich des Mechanismus bei histolog. Färbungen aufzeigt. Bei der Versuchsanordnung werden ähnliche Bedingungen geschaffen wie sie bei den Färberverss. anzunehmen sind, sehr hohe Feldstärken bei minimalen Strömen. Zwei Halbleiter-Elektroden („Anker-Steinbaukasten“-Platten) in einer Entfernung von ca. 5 cm, mit einer angelegten Spannung von ca. 500 V werden in die zu unters. Farblsg. getaucht, wonach binnen kurzer Zeit die eine Elektrode eindeutig anfärbt. Durch Zusatz von Säuren oder Basen lassen sich die meisten Farbstoffe umladen, doch ist die Anwesenheit eines Elektrolyten für das Vorhandensein einer Ladung an u. für sich keineswegs notwendig. (Kolloid-Ztschr. 37. 200—04. 1925. Prag, Univ.) ULMANN.

**Percy Corlett Austin**, *Der Lithiumbogen zum Gebrauch in der Polarimetrie*. Vf. empfiehlt die Li-Linien bei 670,8 u. 460,2  $\mu\mu$  als Standardlinien für polarimetr. Zwecke. Das Li-Spektrum wird am besten in einem bei 4,5 Amp. brennenden Cu-Bogen erzeugt, wobei die Elektroden zueinander senkrecht stehen u. die Spitze der vertikalen positiven Elektrode mit Hilfe eines Cu-Drahtes mit einer wss. Paste von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgeben wird. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1752—73. 1925. Westminster Training Coll.) KRÜGER.

**Carl Leiss**, *Über zwei neue Monochromatoren mit Vorzerleger (Doppelmonochromatoren) für das sichtbare und das Ultraviolettgebiet*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 31. 488; C. 1925. I. 2637.) Vf. beschreibt zwei Monochromatoren, der eine für das sichtbare, der andere für das Ultraviolettgebiet, die zwecks Erzielung höchster spektraler Reinheit aus „Vorzerleger“ u. „Hauptzerleger“ bestehen. Bei dem für das Ultraviolettgebiet bestimmten fokussieren sich alle vier Quarzobjektive gleichzeitig u. automat. mit der Einstellung des Dispersionssystems auf eine bestimmte Wellenlänge. Die Objektive haben für Na-Licht eine Brennweite von 160 mm, für 200 m  $\mu$ -von 135 mm, so daß die Bewegung der Objektive zwischen diesen beiden Gebieten 25 mm beträgt. Dieser Doppelmonochromator kann ohne weiteres, falls es sich nicht um die Erzielung höchster spektraler Reinheit handelt, als Einzelmonochromator benutzt werden. (Ztschr. f. Physik 34. 103—08. 1925. Berlin-Steglitz.) K. WOLF.

**W. J. Beekman und F. W. Oudt**, *Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der Metalle als Funktion von Wellenlänge und Temperatur*. Vff. bestimmen den Reflexionskoeffizienten von Metallen in Abhängigkeit von Temp. u. Wellenlänge, indem sie das Licht einer Lampe auf das Metall auffallen lassen. Es wird reflektiert u. durch eine unter  $45^\circ$  gestellte Platte auf einen Spektrographen geworfen. Die so gemessene Schwärzung einer photograph. Platte wird vom emittierten u. reflektierten Licht verursacht. Dann wird die Emission des Metalls allein bestimmt. Durch Vergleich beider Intensitäten kann die Reflexion ermittelt werden. Die vorläufigen Messungen wurden an *Pt* vorgenommen. Die Wellenlängenabhängigkeit von der Temp. stimmt mit den theoret. Erwartungen überein. Sie ist in Kurven wiedergegeben. (Ztschr. f. Physik **33**. 831—35. 1925. Utrecht, Univ.) BE.

**H. Dold**, *Turbido-Colorimeter (Trübungs- und Tönungsmesser)*. Der App. wird von F. u. M. LAUTENSCHLAGER, Frankfurt a. M., Kaiserstr. 53, geliefert. Das Prinzip des App. ist schon früher mitgeteilt (vgl. Münch. med. Wchschr. **72**. 1325; C. 1925. II. 1880). (Chem.-Ztg. **49**. 842. 1925. Marburg-Lahn.) JUNG.

**Eugène Richard**, *Eine Methode, mit Hilfe des Colorimeters die Konzentration der Wasserstoffionen der Lösungen zu bestimmen*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **7**. 198—201. 1925. — C. 1925. II. 959.) GRZENKOWSKI.

**Stephen Popoff und J. L. Whitman**, *Einstellung von Lösungen in der Jodometrie*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1358; C. 1923. IV. 973.) Vff. untersuchen die Einstellung von *Natriumthiosulfat* in der Jodometrie u. prüfen den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Rk. zwischen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u.  $\text{J}_2$ . Bei Anwendung eines großen Fl.-Vol. u. kleiner Jodidkonz. fällt das Vol.-Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu  $\text{J}$  zu niedrig aus. Die Jodidkonz. muß 2% betragen, oder die Lsg. muß eine äquivalente Menge Säure enthalten, um diesen Fehler aufzuheben. Das erklärt, daß viele Autoren in saurer Lsg. bessere Resultate erhalten als in neutraler. In neutraler Lsg. können höhere Jodidkonz. angewandt werden. Titrationen in saurer Lsg. sollten nur in diffusum Licht ausgeführt werden. Die besten Bedingungen zur Einstellung gegen die verschiedenen Standardlsgg. sind folgende: *reines Jod*: Dieses wird in einem besonderen Wägegefäß gewogen, u. es wird in neutraler, am Endpunkt der Best. 2% Jodid enthaltender Lsg. titriert. *Permanganat* wird zu einer angesäuerten Lsg. vom KJ gegeben, das Gemisch wird 10 Min. lang im Dunkeln aufgehoben u. dann titriert: Endacidität 0,1-n. HCl, Endkonz. an KJ 6%. Bei *Bichromat* wird analog dem Permanganat verfahren: Endacidität 0,2-n. HCl, Endkonz. an KJ 2%. Das *Bromat* wird zur angesäuerten KJ-Lsg. gefügt u. das Gemisch sofort titriert: Endacidität 0,1-n. HCl, Endkonz. an KJ 6%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2259—75. 1925. Iowa City [Iowa], Univ.) JOSEPHY.

**F. W. Horst**, *Hochempfindliches Kongopapier*. Bei Herst. eines hochempfindlichen *Kongopapiers* muß das Handelsprod. von Schmutzfarbstoffen gereinigt werden u. die Farblsg. frei von fixem Alkali sein. Man löst den Rohfarbstoff in h. W., fällt mit NaCl aus, l. wieder in h. W. u. fällt mit HCl. Zur Färbung der Papierstreifen l. man die Farbsäure unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Um reine Farbtöne zu erhalten, werden die gefärbten Streifen mit k. dest. W. abgespritzt. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 947. 1925. Hannover-Hainholz.) JUNG.

**F. W. Atack**, *Farbstoffe in der analytischen Chemie. Über die Verwendungsmöglichkeit des Methylenblaus*. Die Verwendung des *Methylenblauschlorhydrats* (I) in der Maßanalyse beruht erstens auf der Red. durch zahlreiche Substanzen — jedoch nicht durch  $\text{FeCl}_3$ , was die schnelle Analyse von Stahllegierungen ohne Bescitigung des Fe gestattet —, zweitens auf der Oxydation des *leuko-Methylenblauschlorhydrats* (II), drittens auf der Red. gewisser organ. Verbb. durch  $\text{TiCl}_3$ , wobei der Überschuß des letzteren mit I zurücktitriert wird. — Direkte Oxydation mit I:



1. Hydrosulfite. — 2.  $TiCl_3$  zu  $TiCl_4$  (KNECHT), einziges direktes Verf. in Ggw. von Fe, Si, Al. — 3.  $MoCl_3$  zu  $MoCl_5$  in Ggw. von Fe. Weniger als 0,002 mg Mo werden noch qualitativ angezeigt. — 4.  $SnCl_3$  zu  $SnCl_4$ . Mittels dieser Rk. können Lsgg. von I eingestellt werden. — Red. mittels einer Lsg. von II, Titration von gebildetem I mit  $TiCl_3$ : 5. Chlorat zu Chlorid. Da I von naszierendem Cl zerstört wird, kann letzteres nicht als Zwischenprod. auftreten. — 6. Chromat zu  $CrCl_3$ . — 7. Ferri- zu Ferrosalz. — 8. Vanadinat zu  $VCl_3$ . In einem Gemisch von Cr, V u. Fe können Chromat u. Vanadinat mit sd.  $HI$ , nur Chromat mit  $SO_2$ , dagegen Ferrisalz mit keinem dieser Agenzien reduziert werden. — 9. K wird als  $K_2NaCo(NO_2)_6$ ,  $H_2O$  gefällt, der Nd. mit  $NaOH$  zerlegt, gebildetes  $NaNO_2$  mit II behandelt. Handelsnitrit kann so nicht analysiert werden, da vorhandenes Nitrat ebenfalls II langsam oxydiert. — 10. In W. oder A. gel. O in Ggw. von etwas Nitrit als Überträger. — 11. Nitroverbb. zu Aminoverbb. — 12. Chinone zu Hydrochinonen in alkoh. Lsg. — 13. Azoverbb. zu Hydrazoverbb. oder Aminen. — Red. mittels  $TiCl_3$  in A.: 14. 1,2-Diketone (z. B. Benzil zu Benzoin). — 15. Oxime (z. B.  $\beta$ -Benzildioxim). — 16. Perchlorate werden von I als unl. *Methylenblau-perchlorat* gefällt. Mittels dieser Rk. kann man ebenso gut wie mit  $TiCl_3$  die Grundlg. von I einstellen. — I bildet ein Jodadditionsprod. unbekannter Konst., mittels dessen Spuren Säure in stark gefärbten Lsgg. aufgefunden werden können, wenn man Jodid-Jodatlg. zufügt. — I wird meist in  $\frac{1}{40}$ -u. Lsg. benutzt, doch ist selbst eine  $\frac{1}{500}$ -u. Lsg. noch verwendbar, wenn — besonders beim Arbeiten in A. — der gel. O beseitigt wird. (Chem. Trade Journ. 77. 387—88. 1925. Canadian Chemistry and Metallurgy.) LINDENBAUM.

Casimir Funk und Stanislas Kon, *Eine vereinfachte Methode zur Mikroverbrennung: die Mikro-Dennstedt-Methode*. (Vgl. Science 61. 659; C. 1925. II. 1699.) Das Verbrennungsrohr vom gewöhnlichen Preglischen Typ ist mit einem Einsatzrohr u. doppelter  $O_2$ -Zufuhr versehen, die Füllung besteht aus einem Kontaktstern aus Pt u. 3 Schiffchen mit molekularem Ag,  $PbO_2$  u.  $PbCrO_4$ ; in einem DUBSKY-schen Ofen wird der Katalysator auf Rotglut, die Schiffchen auf ca.  $320^\circ$  erhitzt. Die Absorptionsapp. werden in der von DUBSKY angegebenen Weise gefüllt, gewogen u. gereinigt. Angewandte Substanz 5—9 mg; Ausführung der Verbrennung wie von DENNSTEDT beschrieben. Reichliche  $O_2$ -Zufuhr ist wesentlich. — Die *N*-Best. nach PREGL gibt zu hohe Werte, wenn nicht, wie bei dem Dubskyschen Verf., die Schicht von reduziertem Cu an das Rohrende gebracht wird. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1754—55.) KRÜGER.

Charles Moureu und Philippe Landrien, *Über eine neue calorimetrische Bombe mit Platinauskleidung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 557; C. 1925. I. 2323.) Die Arten, die Stahlwände der Bombe gegen  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  zu schützen, werden krit. durchgesprochen: frische Emaille setzt sich mit  $HNO_3$  um u. wird durch Glassplitter leicht verletzt, so daß der Angriff der Wand calorimetr. Korrekturen nötig macht u. die Best. des unverbrannten C erschwert; Ni-Auskleidung ist nur für ungenaue techn. Bestst. anwendbar; Ilium (PARR) ist schwer erhältlich u. vielleicht gegen S u. Halogen nicht immun;  $V_2A$ -Stahl (ROTH) wird von Halogen angegriffen: so blieb nur eine Platinauskleidung übrig. Die Vf. haben einen dünnplattinierten Schraubdeckel konstruiert, bei dem ein Vorsprung in eine mit Pb-Ring ausgekleidete Nut der Bombe paßt. Der Pb-Ring, als die verwundbarste Stelle der Bombe, kann bei der Konstruktion der Vf. von den Verbrennungsgasen nicht berührt werden. Die neue Bombe wird abgebildet. Weitere kleine Verbesserungen werden beschrieben. Die Bombe hat sich in 200 Verss. mit schwierigen Substanzen bewährt. Ausführung POULENC frères. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 986 bis 996. 1925. Paris, Collège de France.) W. A. ROTH.

**G. Werner**, *Berechnungen und Eichungen für das Haber-Löwesche Gas-Interferometer*. Vf. leitet Gleichungen ab, mit denen der Gehalt eines Gases in einem anderen oder in einem Gemisch errechnet werden kann. Vf. schlägt vor, den Begriff des relativen Brechungsexponenten einzuführen, der für die mittlere Wellenlänge  $\lambda_{\text{M}}$  der Interferometerbeleuchtung auf  $n^{\circ}_{\text{Luft}} = 1,0002930$  als Einheit beruht. Der relative Brechungsexponent läßt sich mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  Einheiten bestimmen. Nach den Gleichungen ist es möglich, durch einen Vers. unabhängig von Temp. u. Barometerstand die Brechungsdifferenz zu bestimmen, mit deren Hilfe die Analyse des Gemisches bei allen Temp. u. Drucken ausgeführt werden kann. Werden die Korrektionswerte dem *Interferometer* beigegeben und hat man einmal die relativen Brechungsexponenten der Gase oder Dämpfe bestimmt, so kann der App. zur Analyse für alle Mischungen ohne besondere Eichung verwendet werden. Vf. gibt eine Literaturübersicht. (*Ztschr. f. angew. Chem.* **38**. 905—11. 1925. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Arnold Lassieur**, *Beitrag zur schnellen Elektrolyse durch steigende Spannungen*. Erhöht man die Potentialdifferenz zwischen der Kathode u. dem Elektrolyten, so kommt man zu folgender natürlicher Reihenfolge der Trennung der Elemente: 1. Ag u. Hg, die sich zusammen absetzen u. zu deren Trennung noch keine Methode vorgeschlagen worden ist. 2. Cu, Sb, Bi bilden eine zweite Gruppe; sie können durch einfache Spannungsreglung nicht getrennt werden. Dasselbe gilt von der 3. Gruppe Pb u. Sn. 4. Cd. 5. Zn. Die Unters. bleibt bei vorliegender Arbeit auf die ersten 3 Gruppen beschränkt. — Bei der Elektrolyse der Metallsalzlsgg. wird eine zylindr. Kathode aus Platin verwandt. Ihr Durchmesser ist 45 mm, die Höhe 50 mm, Gewicht 29 g. Statt Platin kann auch eine Gold-Platin-Legierung oder Ag, Cu, Ni genommen werden. Die Anode besteht aus einem feinen Platindraht, der nicht durch ein anderes Metall ersetzt werden kann. Mit der Anode wird ein Glasrührer verbunden, der eine Ionenverarmung an der Kathode verhindert. Der Stromkreis wird aus der Kathode, dem Elektrolyten u. einer Hilfelektrode gebildet. Letztere besteht aus einem Gefäß mit Hg u. der molekularen Lsg. eines Alkalisalzes, je nach dem Fall entweder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder KCl. Mittels eines Hebers werden Elektrolyseur u. Hilfelektrode verbunden. Die Potentialdifferenz an den Enden des Stromkreises Kathode-Elektrolyt-Hilfelektrode wird Hilfspotential genannt; sie wird mit Hilfe von Widerständen auf einem konstanten Wert gehalten.

Bzgl. der einzelnen Trennungsmethoden vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 847. **179**. 632. 827; C. **1924**. II. 871. **1925**. I. 553. (*Ann. de Chimie* [10] **3**. 235 bis 267. 269—324. 1925.) GRZENKOWSKI.

**Kinichi Someya**, *Anwendung flüssiger Amalgame in der volumetrischen Analyse*. II. *Oxydimetrische Bestimmung von Wolfram usw. unter Anwendung von Blei- und Wismutamalgame*. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. **14**. 235—49. 1925. — C. **1925**. II. 1076.) K. WOLF.

**Kinichi Someya**, *Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse*. III. *Bestimmung von Phosphorsäure unter Anwendung von Bleiamalgam*. (II. vgl. *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **145**. 168; C. **1925**. II. 1076.) Die Methode der Bleiamalgamred. ergibt auch auf Ammoniumphosphormolybdat angewandt, zur Best. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sehr zuverlässige Resultate. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* **148**. 58—64. 1925. Sendai, Univ.) ULMANN.

**John H. Yoe**, *Gebrauch der Perchlorsäure als analytisches Reagenz*. Die Perchlorsäure kann zur Gewichtsbest. des K, der Kieselsäure u. des organ. N verwandt werden. 1. *Kaliumbest.* 0,5 g der Analysenprobe werden in 25 ccm W. in der Wärme gel., mit HCl angesäuert u. gekocht. Eventuell vorhandene  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

wird durch Fällung als  $\text{BaSO}_4$  entfernt. Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft, die Ammoniumsalze verjagt u. der Rückstand in 15–20 cem heißem W. gel. Nach Zugabe von 1 cem  $\text{HClO}_4$  (60%ig.) wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft u. abgekühlt. Darauf werden 15 cem  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 cem  $\text{HClO}_4$  hinzugefügt u. wieder eingedampft. Noch einmal 15 cem W. zugegeben u. bis zum Verschwinden der weißen Dämpfe der  $\text{HClO}_4$  verdampft. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit 20 cem A., der 2%  $\text{HClO}_4$  enthält, geschüttelt. Das Salz wird mit einer A.-Chlorsäuremischung gewaschen. Der überschüssige A. auf dem W.-Bad entfernt, der Rückstand in 15 cem w. W. gel. u. mit einigen Tropfen  $\text{HClO}_4$  bis zum Erscheinen von Dämpfen eingeengt. Zur k. Lsg. wird 1 cem A.-Säure gegeben, das Salz durch Dekantieren gewaschen, im Goochtiiegel noch einmal mit 2–3 cem reinem A. gewaschen u. bei 130° 45 Min. getrocknet. Genauigkeit der Methode 0,2–0,3%.  
 2. *Gewichtsbest. von Kieselerde.* 0,8 g der pulverisierten Probe werden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen. Die M. wird dann in einem Gemisch von 10 cem  $\text{HClO}_4$  in 20 cem W. gel. u. bis zur Entw. der  $\text{HClO}_4$ -Dämpfe eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit der 4–5-fachen W.-Menge verd. u. zum Sieden erhitzt. Die Kieselerde wird filtriert, mit verd.  $\text{HCl}$ , dann mit W. gewaschen, gegläht u. gewogen.  
 3. *Stickstoffbest.* 2 g der pulverisierten Probe werden in einen Kjeldahlkolben gegeben, in den 0,5 g  $\text{CuSO}_4$ , 25 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. u. 2 cem  $\text{HClO}_4$  gegossen werden. In 15 Min. hat sich die organ. Substanz gel. Man läßt erkalten, verd. mit 200 cem dest. W. u. destilliert nach Zugabe von 100 cem  $\text{NaOH}$  in eine mit 50 cem titrierter Säure beschickte Vorlage. Der Überschuß an Säure wird zurücktitriert. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 193–97. 1925.)

GRZENKOWSKI.

R. Meurice, *Über eine einfache Methode der Kaliumbestimmung.* Die Weinsäure in den Weinen wird analyt. gewöhnlich als Kaliumbitartrat bestimmt. Die Fällung des Salzes gelingt vollständig, wenn der Lsg. A. beigelegt wird. Mit einer Genauigkeit von 0,2% kann K z. B. in Düngemitteln nach folgender Methode bestimmt werden: Von einem kalihaltigen Salz, das Mg, Sulfate, Chloride u. Nitrate enthalten kann, wird eine Menge in W. gel., die ungefähr 0,650 g wasserfreiem Kali entspricht. Man fügt 100 cem kalt gesättigtes Mononatriumtartrat, dann ein gleiches Vol. A. (der Billigkeit wegen kann auch Methylalkohol genommen werden) hinzu u. läßt den Nd. bis zum nächsten Tage absitzen. Man filtriert u. wäscht mit halb verd. A. Der Nd. wird in 2-n.  $\text{NaOH}$  gel., der Überschuß mit 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Phenolphthalein als Indicator titriert. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 161–63. 1925. Gembloux, Belgien.)

GRZENKOWSKI.

L. W. Winkler, *Nachweis des Natriums als Oxalat.* 1 Gewichtsteil  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  löst sich bei 20° in A. von 0% in 29 Gewichtsteilen, in 158 Teilen von 20,5%, in 288 Teilen von 27,2% u. in 966 Teilen von 42,3%. Zum Nachweis des Na in seinen Salzen ist verd. A. aus 1 Raumteil A. (95–96%) mit 2 Raumteilen W. nötig, ferner eine gesätt. Lsg. von  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit 2 Teilen dest. W. — Von den Salzen werden 0,3 g in 5 cem verd. A. gel., die Lsg. wird auf Zimmertemp. abgekühlt; zu der Lsg. setzt man 10 Tropfen gesätt.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. Die Abscheidung des  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  beginnt als körniger Nd., sofort u. ist in 5 Min. beendet. Bei den Na-Salzen der Benzoe-, Bor-, Kohlen-, Phosphor- u. Salicylsäure führt man sie zuerst in Acetate über, indem man 0,3 g Na-Salz mit 3 Tropfen Eg. u. 5 cem verd. A. zugeißt u. erwärmt. Bei  $\text{NH}_4$ -Salzen gelangt  $\text{NH}_4$ -Oxalat in feinen Krystallnadeln zur Abscheidung, die sich aber in 10 Tropfen  $\text{KOH}$  (1:2) lösen. (Pharm. Zentralhalle 66. 669–70. 1925. Budapest.)

DIETZE.

O. Hackl, *Die direkte Bestimmung des dreiwertigen Eisens in säureunlöslichen Silicaten.* Über die Genauigkeit der Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeitsstufen des Eisens bei der Aufschließung mittels Flußsäure-Schwefelsäure. Es wird eine Methode angegeben, die die Best. des  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in unl. Silicaten ermöglicht, u.

zwar durch Aufschließung mit  $H_2F_2-H_2SO_4$  u. Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $TiCl_3$  unter Zusatz von  $NH_4SCN$ . Durch Borsäurezusatz wird der Überschuß an  $H_2F_2$ , der die Titration stört, unschädlich gemacht. Das  $TiCl_3$  wird aus Titansäure durch Aufschließen hergestellt, Lösen in  $HCl$  u. Reduktion mit  $Zn$ , bis eine abgemessene Menge, mit  $FeCl_3$  u.  $KSCN$ -Zusatz titriert, keine Zunahme des Verbrauchs mehr erkennen läßt. Das  $TiCl_3$ -Verf. eignet sich besonders zur Best. geringer Mengen von Ferrieisen z. B. in  $FeO$ -Verbb., wo durch die ermöglichte große Einwage eine große Genauigkeit zu erreichen ist. Ein kleiner ziemlich konstanter Fehler entsteht bei der Aufschließung der Silicate mittels  $H_2F_2-H_2SO_4$  infolge Oxydation durch den nicht absolut ausschließbaren Luftsauerstoff. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 401—30. 1925. Geolog. Bundesanstalt, Wien.) GRZENKOWSKI.

**R. Scherer** und **P. Oberhoffer**, *Die Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen*. Die Mängel der bisher bekannten Verf. auf rückstandsanalyt. Wege wurden durch Unters. festgestellt u. durch Benutzung des Lösungsm. als Waschmittel u. bedeutende Verbesserung der Apparatur ein Verf. ausgearbeitet, das für alle Fe-Sorten, mit Ausnahme des weißen Roheisens u. der W-Stähle, brauchbar ist. Bei der Best. nach dem Wasserstoffverf. unter Zuschlag einer Sn-Sb-Legierung wurde die bisher übliche Apparatur durch Einführung von Kugelschliffen, Vergrößerung des Gasentwicklers u. Einbau eines Vortrockners weiter verbessert, so daß Werte von hoher Genauigkeit erhalten werden. Bei der Best. des  $O_2$  nach dem Heißextraktionsverf. wurde neben andern die Frage der C-reichen Zusatzlegierung behandelt. Bis jetzt hat sich weißes Roheisen mit 4,32% C u. nur 0,45% Mn am besten bewährt. (Stahl u. Eisen 45. 1555—63. 1925. Techn. Hochsch. Aachen.) WILKE.

**Cecil H. Cribb** und **A. L. Still**, *Zink in konservierten Erbsen*. Vf. bestimmen das Zink nephelometr. nicht wie früher (Analyst 50. 286; C. 1925. II. 1492) versehentlich angegeben als Sulfid sondern als Ferrocyanid, was zuverlässiger ist. (Analyst 50. 395. 1925.) RÜHLE.

**A. Kling** und **A. Lassieur**, *Die Trennung des Zinks von Nickel mit Schwefelwasserstoff*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 163—65. 1925. — C. 1925. I. 1771.) GRZ.

**P. K. Frolich**, *Der Kohlenstofffehler beim quantitativen Niederschlagen von Nickel und Eisen aus Elektrolyten komplexer Oxalate*. Antwort zu EVANS Bemerkungen auf die Abhandlung des Vfs. (Analyst 50. 224; C. 1925. II. 674). Vf. stimmt mit EVANS darin überein, daß die Verunreinigung der Ndd. durch Gasrkk., die durch das niedergeschlagene Metall katalysiert werden, verursacht wird. (Analyst 50. 444—45. 1925. Cambridge [Mass. U. S. A.]) RÜHLE.

**I. M. Kolthoff**, *Die Verwendung von rhodizonsaurem Natrium als Reagens auf Barium, Strontium und Blei*. Das Reagens liefert in neutraler Lsg. mit  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$  u.  $Pb^{++}$  rötliche Ndd. oder bei geringen Mengen rote Lsgg. Als Indicator zur Titration von  $Ba^{++}$  mit  $H_2SO_4$  war es nicht geeignet, weil es durch  $BaSO_4$  inaktiviert wird; in qualitativer Hinsicht eignet es sich aber zum Nachweise eines *Ba-Überschusses in Bariumsulfat*. Die Empfindlichkeit des Reagens gegen  $Ba^{++}$  u.  $Sr^{++}$  wird durch Zusatz einer gleichen Raummenge A. stark erhöht. Eine Lsg. des Reagens verdirbt beim Stehen an der Luft bald. Eigenartig ist das Verhalten gegen Essigsäure u.  $Pb$ : Säuert man eine Lsg. von 200 mg  $Pb/l$  mit 1 Tropfen 4-n. Essigsäure an, so wird die Färbung schön rot, nach einiger Zeit aber farblos, bei Abwesenheit von  $Pb$  sofort farblos; bei Ggw. von 5 mg  $Pb/l$  sieht man die Rotfärbung noch eben auftreten. (Pharm. Weckblad 62. 1017—20. 1925. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

**H. Norrison Marr**, *Die Bestimmung von Verunreinigungen in handelsüblichem Zinn*. Die folgende Methode zur Best. kleiner Mengen Sb, Pb, Cu, Bi, Fe u. Zn ist auf dem Analysengang für Weißmetalle von IBBOTSON u. AITCHISON aufgebaut

u. hat stets gute Resultate gegeben. 5 g Späne werden mit 50 cem konz. HCl u. unter jedesmaligem Schütteln mit 2 g  $KClO_3$  versetzt, bis zur Lsg. erhitzt u. die Cl-Dämpfe verjagt. Darauf werden 5 g Weinsäure zugegeben, mit NaOH neutralisiert — die Lsg. muß klar sein — u. ein kleiner Überschuß (nicht zu viel) von  $Na_2S$  unter Umrühren zugegeben. Die abgeschiedenen Sulfide des Cu, Pb, Bi, Fe u. Zn werden abfiltriert, gewaschen u. mit wenig warmer HCl u. einigen Krystallen  $KClO_3$  gelöst u. schließlich noch einmal gefällt u. abfiltriert. Die beiden Filtrate enthalten das gesamte Sn u. Sb. Durch Zusatz von konz. HCl werden die Sulfide hieraus gefällt u. durch weiteren Zusatz von 150 cem konz. HCl, das Zinnsulfid in Lsg. gebracht. Das abfiltrierte Sb wird in starker HCl gelöst u. schließlich mit Kaliumbromat u. Methylorange als Indicator titriert. Etwa im Nd. gebliebenes Zinn wird nicht mittitriert. — Zur Pb-Best. werden die gesamten Sulfide wieder gelöst, verd.  $H_2SO_4$  zugegeben, bis zur Dampfbildung erhitzt, mit W. verd. über Nacht stehen gelassen u. das abgeschiedene  $PbSO_4$  dann bestimmt. — Das Filtrat vom  $PbSO_4$ -Nd. enthält Cu, Bi, Fe, Al, Ni, Zn, Co mit vielleicht Spuren von Sn u. Sb. Es wird neutralisiert u. mit HCl angesäuert,  $H_2S$  eingeleitet u. der Nd. von Cu u. Bi abfiltriert. Hierauf wird in  $HNO_3$  wieder gelöst, zur Trockne verdampft, nach dem Aufnehmen mit verd. Säure ev. Spuren von Sn u. Sb abfiltriert u. Bi im Filtrat als bas. Carbonat gefällt u. schließlich bestimmt. Cu, Fe, Zn, Ni u. Co werden dann wie üblich ermittelt. (Metal Ind. [London] 27. 184—85. 1925.) WILKE.

C. C. D., *Die vollständige Messinganalyse. II. Blei, Wismut u. die Trennung von Kupfer.* (I. vgl. Metal Ind. [London] 27. 139; C. 1925. II. 2219.) Das salpetersaure Filtrat wird nun eingedampft u. nach Zusatz von 5 cem konz.  $H_2SO_4$  zur Trockene verdampft. Dann wird in 1 cem  $H_2SO_4$  + 40 cem h. W. gelöst, zum Sieden erhitzt u. das  $PbSO_4$  abfiltriert u. gewaschen. Soll das Pb titrimetr. bestimmt werden, so wird das  $PbSO_4$  mit einigen Tropfen konz.  $NH_3$  u. einem geringen Überschuß an Eisessig versetzt, worauf es sofort in Lsg. geht. Dann wird mit Ammoniummolybdat u. Tüpfeln mit einer frisch bereiteten Tanninlg. bis zum Erscheinen einer braunen Farbe titriert. — Das  $PbSO_4$ -Filtrat wird mit einem Überschuß an starker Natriumthiosulfatlg. gekocht, bis der  $SO_2$ -Geruch verschwinden ist. Es fällt  $CuS$  aus. Damit beim Filtrieren des  $CuS$  kein Bi mit zurückbleibt, werden vorher einige Tropfen  $H_2S$ -W. zugegeben. Der Cu-Nd. wird nicht zur Cu-Best. benutzt, da Cu in einer unabhängigen Methode ermittelt wird. Durch einige Kunstgriffe soll dann eine vollständige Trennung des Bi vom Cu erreicht werden. Der Gehalt an Bi wird colorimetr. in der schwefelsauren Lsg. gemessen. (Metal Ind. [London] 27. 259—60. 1925.) WILKE.

I. A. Atanasiu, *Beiträge zum chemischen Studium der basischen Eruptivgesteine.* Es wird ein Analysengang zur Best. der Zus. von Gesteinen angegeben, bei welchem der Aufschluß mit  $Na_2CO_3$  u.  $Na_2SO_4$  erfolgt, um das vorhandene Ba als Sulfat direkt mit der  $SiO_2$  abzuschneiden. — Es wurden derart verschiedene bas. Eruptivgesteine der östlichen Karpathen analysiert. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucaresti 27. 17—36. 1924. Bukarest, Univ.) ENSZLIN.

#### Organische Substanzen.

M. Wagenaar, *Metallverbindungen und Zerstörung des organischen Stoffes.* Es wurde an Sn, Sb, As, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg, Zn in Gemisch mit organ. Stoffen geprüft, welche Mengen der Metalle sich bei der Mineralisierung mit  $H_2SO_4$  +  $HNO_3$  nach Vf. (vgl. Pharm. Weekblad 62. 557; C. 1925. II. 751) verflüchtigen. Außer bei Hg, wovon nur 69% wieder erhalten wurden, traten keine merklichen Verluste ein. (Pharm. Weekblad 62. 1109—12. 1925. Rotterdam.) GROSZFELD.

L. W. Winkler, *Bereitung der Brom-Essigsäure zur Jodbromzahlbestimmung.* (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 277; C. 1925. II. 1499.) Der

käufliche Eg. wird durch einfaches Überdampfen gereinigt, indem man bei Anwendung von 1200 ccm Eg. die ersten 20 ccm der überdampften Fl. gesondert aufhängt u. 100 ccm in der Destilliervorrichtung zurückläßt. Den F. der erstarrten Eg. bestimmt man zur Ermittlung der Stärke durch Einstellen in gestoßenes Eis, indem die B. von Eg.-Krystallen mit dem Thermometer beobachtet wird. Nach RÜDORFF entsprechen F.  $11^{\circ} = 96,4$ ,  $12^{\circ} = 97,1$ ,  $13^{\circ} = 97,8$ ,  $14^{\circ} = 98,5$ ,  $15^{\circ} = 99,1$ ,  $16^{\circ} = 99,6\%$  Eg. — Nach Best. der Stärke fügt man soviel W. zu, daß der Säuregehalt zwischen 96 u. 97% liegt. In 1000 ccm Eg. von 96,5% werden 3 ccm Brom gel. u. tags darauf zum zweitenmal dest., wobei alles aufgefangen u. möglichst wenig Fl. zurückgelassen wird. Nach der Best. des Titors fügt man nötigenfalls noch soviel Brom hinzu, daß sie etwas stärker als  $\frac{1}{20}$ -n. sei. Den Titer der Brom-Eg. bestimmt man wie folgt: In einem trockenen Erlenmeyerkolben von 50 ccm wägt man 0,10—0,15 g Ricinusöl, löst in ca. 2 ccm  $\text{CCl}_4$  u. streut 0,1 g  $\text{HgCl}_2$  u. ebensoviel Na-Acetat in den Kolben. Man trüpfelt nun soviel Brom-Eg. aus einer Meßröhre dazu, bis die Fl. beständig gelblich geworden ist, erwärmt den Kolben über kleiner Gasflamme eben bis zum Aufkochen, sollte Entfärbung eintreten, so wird noch soviel Brom-Eg. hinzugefügt, bis die gelbliche Farbe der Fl. in 2—3 Min. nicht mehr verblaßt. Man berechnet, wieviel von der Brom-Eg. auf 0,127 g Ricinusöl verbraucht wurde; wäre die Brom-Eg.  $\frac{1}{10}$ -n., so würde der Verbrauch, unter der Annahme, daß die Jodbromzahl des Ricinusöls = 84 ist, 8,4 ccm betragen. Ist der Verbrauch mehr als 8,4, so ist die Brom-Eg. zu schwach; es wird die noch nötige Menge  $\text{Br}_2$  hinzu gegeben. Bei sehr dunkel gefärbten Fetten, wo das Schnellverf. versagt, wird überschüssige Brom Eg. benutzt; der Überschuß wird zurückgewonnen. (Pharm. Zentralhalle 66. 581—83. 1925. Budapest.) DIETZE.

B. Bienenert, *Beitrag zur Jodzahlbestimmung*. Kurze Übersicht über die Verf., bei denen J durch Br ersetzt ist. Vf. hat im besonderen die Methode ROSENMUND-KUHNHEHN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 154; C. 1924. I. 836) nachgeprüft. Die Einstellung der Br-Lsg. geschieht zweckmäßig durch Blindversuch. Der Titer erwies sich als nicht konstant; er verändert sich schon innerhalb eines Tages. Die Dauer der Einw. muß 15 Min., bei trocknenden Ölen sogar 30 Min. betragen. Temp. beeinflusst die Genauigkeit nur insofern, als der Ausdehnungskoeffizient des Eg. recht groß ist. Im allgemeinen ist das Verf. wegen seiner Billigkeit u. da es rascher arbeitet, dem v. Hüblschen vorzuziehen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 250—53. 1925. Dresden, Techn. Hochschule.) HELLER.

Krais und Meves, *Einfache Methode zur Bestimmung von Aktivin*. (Chem.-Ztg. 49. 656. Mellians Textilber. 6. 608. Ztschr. f. angew. Ch. 38. 1045. 1925. — C. 1925. II. 1478.) HAASE.

W. Manchot und F. Oberhauser, *Bemerkungen zur Jodbromzahlbestimmung*. Eine schwefelsaure  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. ist wegen ihrer Haltbarkeit zu empfehlen. Bei der Best. der Jodzahl ist Pyridin entbehrlich. Eg. ist über gepulvertem  $\text{KMnO}_4$  zu dest. (Pharm. Zentralhalle 66. 683—89. 1925. München, Techn. Hochsch.) DIETZE.

Walter Parri, *Über die Unterscheidung von Citronen- und Weinsäure*. (Giorn. Farm. Chim 74. 208—09. — C. 1925. I. 994.) GRIMME.

Emile Cherbuliez und Robert Wahl, *Über die Bestimmung der durch Hydrolyse der Proteine gebildeten Aminosäuren*. I. Gesamtbestimmung. Das neue Verf. beruht auf der Überführung der Aminosäuren in Benzoylderivv. u. wird in großen Zügen wie folgt ausgeführt: ca. 5 g Protein werden wie üblich hydrolysiert, der Überschuß des Agens u. die Humussubstanzen entfernt, das  $\text{NH}_3$  durch Vakuumdest. mit  $\text{MgO}$  übergetrieben, die Hexonbasen u. Cystin mit Phosphorwolframsäure gefällt u. der Überschuß der letzteren mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  entfernt. Man engt auf ca. 250 ccm ein,

gibt 20 g  $\text{NaHCO}_3$  u. darauf allmählich unter Schütteln 15 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  zu. Das Ungelöste wird in Ä. aufgenommen (äth. Lsg. I), die Lsg. mit HCl kongosauer gemacht: Nd. = Benzylaminosäuren I. Die Mutterlauge wird durch Vakuumdest. auf ca. 50 ccm eingengt: Destillat I, Nd. u. Mutterlauge I. Der Nd. (viel NaCl enthaltend) wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gewaschen, Lsg. angesäuert: Benzylaminosäuren Ia u. Mutterlauge Ia. Die Mutterlauge I u. Ia werden zusammen auf ca. 250 ccm gebracht, nochmals mit den gleichen Mengen benzoilyert u. verarbeitet wie beschrieben. So erhält man: äth. Lsg. II, Benzylaminosäuren II u. IIa, Destillat II u. Mutterlauge II u. IIa. Der Rückstand der vereinigten äth. Lsgg. I u. II (enthaltend hauptsächlich gemischte Anhydride aus Aminosäuren oder Benzylaminosäuren u. Benzoesäure, ferner Benzoesäureanhydrid u. eventuell Benzoylderiv. von nicht saurer Natur) wird in A. gel. u. mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. versetzt, der A. im Vakuum entfernt u. der Rückstand mit W. u. Ä. behandelt. Mit dem Rückstand dieser äth. Lsg. wird die gleiche Operation wiederholt. Die beiden wss. Lsgg. werden angesäuert u. der Nd. aus  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. ungefällt: zurückgewonnene Benzylaminosäuren. Die wss. Mutterlauge werden zusammen mit den Mutterlauge II u. IIa ein drittes Mal benzoilyert: äth. Lsg. III, Benzylaminosäuren III u. IIIa, Destillat III u. Mutterlauge III u. IIIa. Der Rückstand der äth. Lsg. III wird wie oben behandelt: weitere zurückgewonnene Aminosäuren. Die dabei erhaltenen Mutterlauge u. die Mutterlauge III u. IIIa werden im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, sämtliche HCl verjagt, Rückstand mit A. extrahiert, Lsg. verdampft, Rückstand aus  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. ungefällt: weitere Benzylaminosäuren. — Schließlich wird der N sämtlicher Fraktionen nach KJELDAHL bestimmt: 1. Humussubstanzen; 2.  $\text{NH}_3$ ; 3. Aminosäuren des Phosphorwolframsäure-Nd.; 4. vereinigte Benzylaminosäurefraktionen; 5. vereinigte Destillate; 6. letzte Mutterlauge, äth. Lsgg., in A. Unlösliches usw. Die Bestst. 3,4 u. 5 liefern den N der Aminosäuren, diejenigen unter 6 den N undefinierter Substanzen. — Die zum Schluß mitgeteilten Bestst. der hydrolyt. Prodd. des *Caseins* u. *Ovalbumins* zeigen die Brauchbarkeit des Verf. Weiterhin haben sich Vf. auch schon mit der Trennung der Benzylaminosäuren befaßt. Hier scheint das Verf. der Veresterung u. Fraktionierung der Ester im Hochvakuum gute Dienste zu leisten. (Helv. chim. Acta 8. 571—82. 1925. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Luigi Condorelli**, *Mikromethode für die Messung des Calciums und des Magnesiums in organischen Flüssigkeiten*. Die angeführten Mikromethoden entsprechen im Prinzip den bekannten Makromethoden mit dem techn. Unterschied, daß die Fll. verascht u. die Asche in HCl aufgenommen wird. (Arch. Farmacologia sperim. 40. 71—80. 1925. Neapel, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Fritz Blumenthal**, *Nachprüfung einer neuen Mikro-Methode zur Schätzung der Höhe des Blutzuckers*. Die Methode von BECHER u. HERRMANN (Münch. med. Wechr. 71. 1464; C. 1925. I. 139) wird nachgeprüft u. für gut befunden. (Münch. med. Wechr. 72. 1205. 1925. Berlin, III. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Fritz Lindauer**, *Eine Modifikation der Mikromethode zur Schätzung der Höhe des Blutzuckers nach Becher und Herrmann*. Die Mikromethode zur Schätzung der Höhe des Blutzuckers nach BECHER u. HERRMANN (Münch. med. Wechr. 1924. 1464; C. 1925. I. 139) läßt Erhöhungen bis 125% des Normalwertes nicht feststellen, weshalb sie für den Praktiker nicht anwendbar ist. Vf. gibt eine Modifikation durch Abänderung der Quantitäten der Reagenzien an, die es ermöglicht, selbst geringe Erhöhungen des Blutzuckerwertes rasch nachzuweisen. (Münch. med. Wechr. 72. 1422. 1925. Mannheim, Städt. Krankenhaus.) HÜCKEL.

**Erwin Becher und Elfriede Herrmann**, *Eine Modifikation der Mikromethode zur Schätzung der Höhe des Blutzuckers nach Becher und Herrmann. Bemerkungen zu obiger Mitteilung von F. Lindauer.* Es ist nicht zutreffend, daß, wie LINDAUER (vgl. vorst. Ref.) behauptet, die nach der Methode von BECHER u. HERRMANN (Münch. med. Wchschr. 71. 1464; C. 1925. I. 139) festgestellten Blutzuckerwerte von 100 u. 200 mg-% nur einen ganz minimalen Farbenunterschied geben. Die Lindauersehe Modifikation ist wegen ihrer Kompliziertheit für die Praxis weniger geeignet als die ursprüngliche Methode. (Münch. med. Wchschr. 72. 1734—35. 1925. Halle, medicin. Klinik.) HÜCKEL.

**E. Kaufmann**, *Ein Doppelkeilcolorimeter zur Blutzuckerbestimmung.* Modifikation des AUTENRIETH-Colorimeters durch einen Doppelkeil zum besseren Farbenvergleich bei Blutzuckerbestst. (Münch. med. Wchschr. 72. 1685. 1925. Köln, Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**Jakob Wegierko**, *Eine Mikromethode zur Plasmalabilitätsprüfung.* Zuweilen unterscheiden sich die von verschiedenen Kranken stammenden Sera durch ihre verschiedene Tendenz zur Ausflockung. Vf. führt eine Mikromethode zur Best. der Kolloidabilität an. (Wien. klin. Wchschr. 38. 932—33. 1925. Warschau, 1. Medizin. Klinik.) HÜCKEL.

**H. P. Smith**, *Das Schicksal intravenös injizierter Farbe (glänzendes Vitalrot) mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung zur Blutvolumenbestimmung.* Glänzendes Vitalrot wird, intravenös injiziert, langsam durch die Leber, nicht durch die Nieren ausgeschieden. Vor der Ausscheidung wird eine große Menge durch die Phagoocyten aufgenommen. Die Farbe gelangt in ansehnlicher Menge in die Lymphe. Aus ihrer Verdünnung berechnet man also stets das Volumen des Blutes + Lymphe. (Bull. Johns Hopkins Hospital 36. 325—42. 1925. Baltimore, Departement of Pathology and Bacteriology.) HÜCKEL.

**Jocelyn Patterson**, *Harnstoffbestimmung in kleinen Blutmengen.* 0,2—0,5 cem Blut werden in 1 cem einer 0,6% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. aufgefangen u. die Blutcapillarpipette mit der gleichen Lsg. nachgewaschen. 0,2 g feingepulvertes Sojabohnenmehl wird zugegeben u. 15 Min. auf 40° erhitzt. — Man fügt 4 cem gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. 2 g fester Pottasche, einige Tropfen Caprylalkohol hinzu u. vertreibt 1 Stde. lang NH<sub>3</sub> dnreh Luftstrom in 5 cem <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (bei 0,5 cem Blut), die sich in Jenaer Glasröhrchen befinden (oder in 2 cem + 2 cem dest. W. bei 2 cem Blut) über. Indicator: 3—4 Tropfen einer 0,02%ig. Lsg. von Methylrot mit 30 cem einer 0,1%ig. Lsg. von Methylenblau auf 100 cem der ersten. Man titriert mit <sup>1</sup>/<sub>100</sub>-n. NaOH aus Mikrobürette. — Aichung mit einer Harnstofflg., die 20—100 mg-% enthält. — Genauigkeit: etwa ± 5%. (Biochemical Journ. 19. 601—03. 1925. CHARING CROSS Hosp., London.) MÜLLER.

**Glenn E. Cullen und Einar Biilmann**, *Die Anwendung der Chinhydronelektrode für die Wasserstoffkonzentrationsbestimmung in Serum.* Es wird die Anwendbarkeit der Chinhydronelektrode an Stelle der H-Elektrode bei der potentiometr. Messung der [H] von CO<sub>2</sub>-haltigen Fl. (Serum u. Blut) geprüft. Nach Erörterung verschiedener Einwände, die sich gegen ihren Gebrauch machen lassen, wird gezeigt, daß sie für Blut nicht, für Serum bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln wohl anwendbar ist. Vergleichsbestst. wurden mit einer H-Elektrode ausgeführt u. lieferten übereinstimmende Werte für p<sub>H</sub> mit einer Abweichung von höchstens 0,02. Die Aichung des Systems erfolgte mit einer Phosphatlg. von bekanntem p<sub>H</sub>. Die Capillarelektrode von BILMANN wurde in etwas veränderter Form angewendet. Da die Ggw. von oxydierenden u. reduzierenden Enzymen das Potential des Systems beeinflussen, so sind nur die ersten Messungen unmittelbar nach Zugabe des Chinhydrone für die p<sub>H</sub>-Best. zu verwenden. (Journ. Biol. Chem. 64. 727—38. 1925. Kopenhagen, Univ.) SCHUSTER.



**D. Raquet und M. Paget, Bemerkung zu einer Harnanalyse.** Bei einer Best. der Xanthinbasen und der Harnsäure nach HAYCRAFT-DENIGES werden 1,84 g/l Purinbasen gefunden, nach Ausfällung des angesäuerten Urins mit  $\text{AgNO}_3$  nur 0,59 g/l. Ursache der Differenz wahrscheinlich Jodide (aus Arzneimitteln), vielleicht auch Bromide. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 258. 1925. Lille, Faculté libre de médecine et de pharmacie.)

GROSZFELD.

**S. A. Holbøll, Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Natriumthiosulfats im Urin mit besonderem Bezug auf die Anwendung des Stoffes als Nierenfunktionsprobe.** Die von NYIRI angegebene Technik (Wien. klin. Wchschr. 35. 582; C. 1922. IV. 534) zur Best. des Thiosulfats im Urin läßt sich nur dann anwenden, wenn bei saurer Rk. titriert wird, wenn das angewandte Präparat des Carbo animalis das Thiosulfat nicht absorbiert, wenn der Urin frisch ist u. keine patholog. Bestandteile (besonders keine Colibakterien u. Leukocyten) enthält. Die Thiosulfatprobe ist keine spezif. Nierenfunktionsprobe, da die ausgeschiedene Menge nicht allein von dem Ausscheidungsvermögen der Niere, sondern auch von der Oxydation des Stoffes im Organismus abhängig ist, die bei Patienten mit gesteigertem Basalstoffwechsel erhöht ist. (Klin. Wchschr. 4. 1636—40. 1925. Kopenhagen, Medizin. Klinik.)

HÜCKEL.

**Maurice Walter Goldblatt, Die Bestimmung von Acetessigsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure im Harn.** 4 ccm Harn, 4 ccm dest. W., 4 ccm Bleizuckerlsg. u. 2 ccm  $\text{NH}_3$ . (Bei wenig Zucker weniger Bleizuckerlsg. u. mehr dest. W.) Die 14 ccm nach 5 Min. klar filtrieren. 3,5 ccm des Filtrats (= 1 ccm Harn) mit 40 ccm dest. W. u. 5 ccm 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Kjeldahlkolben. Vorlage: 10 ccm  $\frac{1}{50}$ -n. J-Lsg., 2 ccm 25%ig. nitritfreie  $\text{NaOH}$ , 40 ccm dest. W. Luftdurchleitung bei schwacher Erwärmung. (Nach 30 Min. soll noch 15—20 ccm Rest im 250 ccm Kjeldahlkolben sein.) Nachwaschen, Zusatz von 5 ccm 20%ig. Cl-freie  $\text{HCl}$  in Vorlage u. mit 1%ig. Stärkelsg. u.  $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfat titrieren. (Vergleich mit Kontrollbest. ohne Harn.) — Rest im Kjeldahlkolben auf 400 ccm mit dest. W. auffüllen, u. gleiche Vorlage nochmals vorlegen. Zusatz von 20 ccm einer Lsg. von 2 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 20 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ad 100 dest. W. (1 Tropfen alle 2—3 Sek.). 30 Min. schwach erhitzen. Titration wie zuvor. 1 ccm  $\frac{1}{50}$ -n. J-Lsg. = 0,193 mg. Aceton = 0,5 g  $\beta$ -Oxybuttersäure. (70% Ausbeute.) Herstellung der Blei-Lsg.: 180 g Bleiacetat in 500 dest. W. l., Kochen, 110 g PbO allmählich bis zur klaren Lsg. zusetzen. Auffüllen auf 1 l. (Biochemical Journ. 19. 626—32. 1925. St. THOMAS Hosp.)

MÜLLER.

**F. Raue, Über den Gallensäurestoffwechsel. I. Eine neue Methode zur quantitativen Schätzung der Gallensäuren.** Die Methode des Vf. beruht auf der Fluoreszenzreaktion gallensaurer Salze mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch die auch sehr kleine Mengen von Gallensäuren nachzuweisen sind. Mucin u. Eiweiß von 2 ccm Duodenalsaft werden mit Alkohol gefällt, abfiltriert u. das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in 4 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel. u. die Lsg. 24 Stdn. stehen gelassen. Dann Aufstellung einer Verdünnungsreihe zur Feststellung der Fluoreszenzgrenze. Verdünnungsfl. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zuerst wird die Fluoreszenzgrenze in großen Zwischenräumen 1:10, 1:100 Verdünnung usw. aufgesucht, dann bestimmen von Zwischenwerten. (Ztschr. f. klin. Med. 102. 79—85. 1925. Dortmund, Städt. Krankenanstalten.)

HÜCKEL.

**Fritz Lippich, Leichenverbrennung und forensischer Giftnachweis. III. Mitt. Organsterilisation.** (II. vgl. Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 1. 217; C. 1922. IV. 115.) Vf. hat in den bisherigen Verss. gezeigt, daß die Sterilisation, u. zwar besonders die Hitzesterilisation zur Konservierung von Giften bei Ggw. eines großen Überschusses an organ. Material besonders geeignet ist. Vf. berichtet nunmehr über eine Versuchsserie, bei der menschliche Mägen zur Verwendung kamen, in die post mortem das Gift eingeführt wurde. Es wurden nur medizinale

Dosen nicht oder nur wenig überschreitende Mengen angewandt. Bei Alkaloiden ergab sich, daß, wenn zwischen der Sterilisation u. der Isolierung keine zu lange Zeit verläuft, die wiedergefundene Menge im allgemeinen von derselben Größenordnung ist wie die zugesetzte. Genaue Beschreibung u. zahlenmäßige Belege. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 6. 269—93. 1925. Prag, Inst. f. physiolog. Chemie.) HÜCKEL.

**F. Haffner und T. Komiyama**, *Untersuchungen zur pharmakologischen Wertbestimmung der Schilddrüsenpräparate*. Zur vergleichenden Wertbest. von Schilddrüsenpräparaten eignet sich nicht die Methode der Sensibilisierung von Sympathicus oder Parasympathicus (Herzvagus, Adrenalinblutdruckkurve) u. die Beschleunigung der Metamorphose von Froschlaven oder Axolotl. Geprüft wurde die Beeinflussung des Stoffwechsels u. die Resistenzhöhung gegen *Acetonitril*. — Weißen Mäusen wurde das Schilddrüsenprod. in Gummiemulsion durch Schlundsonde beigebracht. Es erfolgt nach 8—14 Tagen durch 0,1 ccm einer 10%ig. Suspension bei wirksamen Präparaten eine Gewichtsabnahme von 10%. Differenzen in den Dosen, die um das 4-fache auseinander liegen, lassen sich noch mit Sicherheit erweisen (10 bis 15% bei 0,1; 20—30% bei 0,4 ccm). Prüfungen bei Mäusen, denen die Schilddrüse extirpiert war, waren nicht feiner. — Die Steigerung der CO<sub>2</sub>-Produktion ist bei subcutaner Zufuhr ungleich, nach Eingabe per os ein ebenso scharfer Index wie die Gewichtsabnahme. Auch hier waren Unterschiede in der Dosis um 200% noch nicht sicher nachweisbar u. thyreoidektomierte Tiere reagierten nicht schärfer als n. — Bei Schlundsondenfütterung erhöhte eine einmalige Gabe von Schilddrüsen-substanz die Resistenz gegen 0,01 ccm = 0,9 mg Acetonitril pro g n. Maus um 100%, während NaJ u. andere Organpräparate ohne Wrkg. waren. Der Schutz beginnt sich bei 5 oder 10%ig. Suspensionen der Schilddrüsen-substanz nach 3 Stdn. zu entwickeln, erreicht nach 12 Stdn. sein Maximum u. hält 48 Stdn. an. Man soll die Resistenzprüfung zwischen 18—24 Stdn. nach peroraler Eingabe vornehmen. — Die 2½-fache letale Dosis wurde meist ertragen bei 4,5—5%ig. Suspensionen. — Von der völlig schützenden Dosis war die um 33% geringere sicher zu unterscheiden. Man soll pro 20 g Gewicht 0,2 ccm dieser um 30% fallenden Konz. in wss. Aufschwemmung je 6 Mäusen geben, die Gewichte nach 4 Stdn. Hungern best. u. Acetonitril intravenös injizieren. — Als Einheit wird die Dosis vorgeschlagen, von der 0,2 ccm-Suspension alle Mäuse 24 Stdn. geschützt hat u. von der höchstens bei der nächstniedrigen die ⅓ Dosis, bei der niedrigsten die ⅔ Dosis noch schützten. Von getrockneten Schilddrüsenpräparaten sollen 0,2 ccm einer 5%ig. Suspension einer Einheit entsprechen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 107. 69—127. 1925. München.) MÜLLER.

**B. Zondek und H. Bernhardt**, *Biologische Prüfung von Ovarialpräparaten*. Bei sorgfältiger Behandlung der Eierstöcke ist die wirksame Substanz auch im Trockenpräparat enthalten; es sind nur solche Trockenpräparate brauchbar, welche bei Kastraten eine Erhöhung des O<sub>2</sub>-Verbrauches bewirken. (Klin. Wchschr. 4. 2001—02. 1925. Berlin, Frauenklinik der Charité.) HÜCKEL.

**O. Martienssen und Ges. für Nautische Instrumente**, Werk Ravensberg, Kiel, *Vorrichtung zur Prüfung von Ga gemischen auf explosive Bestandteile*. Die obere u. untere Öffnung eines senkrecht angeordneten Glaszylinders sind durch hochporige Platten verschlossen. Innerhalb des Hohlraumes befindet sich ein aus einem Metall der Platingruppe bestehender Faden oder Band, auf dem mehrere punktförmige Beläge eines fein verteilten Metalles derselben Gruppe dadurch erzeugt worden sind, daß Tropfen der Lsg. eines Salzes des Metalles auf dem Faden bzw. Band zur Trockne verdampft u. weiter erhitzt worden sind. Der Faden bzw. Band ist von einer gelochten Glaskugel umgeben; er wird mittels elektr.

Stromes bis zum eben sichtbaren Glühen erhitzt. Beim Durchleiten eines explosive Bestandteile enthaltenden Gasgemisches geraten die Beläge ins Glühen; die Helligkeit des Glühens bildet das Maß für die Größe des Gehalts an explosiven Stoffen. (E. P. 237970 vom 5/5. 1924, ausg. 28/8. 1925.) KÜHLING.

S. Kubota, Tokyo, *Ampulle zur Ausführung chemischer Untersuchungen*. Der Boden der Ampulle, welche ein geeignetes Reagens enthält, wird von einem engen, bis etwa in die Mitte des Hohlraumes der Ampulle reichenden Rohr durchsetzt, das sich außerhalb der Ampulle pipettenartig fortsetzt u. bei Nichtgebrauch zugeschmolzen ist. Vom Kopf der Ampulle geht ein zweites kurzes Rohr nach außen, das bei Nichtgebrauch ebenfalls zugeschmolzen ist. Die unteren Teile dieses Rohrs sind verdickt, so daß ein Gummiball darüber gezogen werden kann. Zum Gebrauch werden die Rohre geöffnet, der Gummiball übergezogen, das längere Rohr in die zu untersuchende Fl., z. B. *Harn*, getaucht, die Ampulle durch Zusammendrücken des Balles teilweise entlüftet, u. durch Aufheben des Druckes die zu untersuchende Fl. eingesaugt. (E. P. 233227 vom 30/9. 1924, ausg. 28/5. 1924.) KÜHLING.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

v. Bezold, *Massenbewegung in Industriebetrieben*. Zusammenfassende Besprechung der Transportmittel. (Chem.-Ztg. 49. 833—4. 855—56. 1925.) JUNG.

—, *Zerstäubungsdüse für schwierige Bedingungen*. Die zur Zerstäubung von korrodierendem und leicht verstopfendem Material bestimmte Düse besteht aus einem Konus, der mittels eines angeschweißten Bogens dem Rohrende gegenübergestellt ist. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 758. 1925.) JUNG.

—, *Eine neue Anwendung des Elektromagnetismus in der Zerkleinerungstechnik: Elektromagnetisches Mahlverfahren*. Bei dem Walzwerk Bauart ULLRICH (Krupp-Grusonwerk) wird der Mahldruck durch Elektromagnete an Stelle von Federn erzeugt. (Chem.-Ztg. 49. 836—37. 1925.) JUNG.

—, *Zentrifugen zum Klären von Lacken und Ölen*. Zum Klären von Lacken u. Ölen eignet sich besonders die verbesserte Zentrifuge der Firma KRUPP mit einer Zweikammertrommel u. mit einer Düsentrommel, bei der die stark mit Schmutz durchsetzten Schichten abströmen. Für besonders schwer zu reinigende Fl. verwendet man die Däsentrommel im Anschluß an eine Zweikammertrommelzentrifuge. (Gewerbefleiß 104. 195—98. 1925.) JUNG.

Noel Cunningham, *Ein verbessertes Schlammfilter für chemische Zwecke*. Das neue Schlammfilter („thickener-filter“) besteht aus einem Absetztank mit Überlauf, auf dessen Boden sich ein Sandfilter befindet. Der abgesetzte Nd. wird durch einen sich langsam drehenden spiralförmigen Feger in eine zentrale Abflußöffnung befördert. (Chem. Metallurg. Engineering. 32. 750—52. 1925. York [Pa.] JUNG.

Richard Blochmann, *Wiedergewinnung nach System Brégeat*. Das Verf. zur Wiedergewinnung von Lösungsm. beruht auf der Absorption desselben durch *Kresol*. Ein Nachteil des Verf. ist die Zunahme des Kraftbedarfs u. das Sinken der Ausbeute durch Verharzen des *Kresols*. (Chem. Ztg. 49. 835—36. 1925.) JUNG.

Dr. Heinr. Traun & Söhne vorm. Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zum Auskleiden von Kesseln und anderen Gefäßen mit Kautschuk oder ähnlichen chemikalienfesten Massen* unter Benutzung des Kessels als Vulkanisierungsapp., 1. dad. gek., daß die mit Kautschukmischung belegte Auflagerfläche des Kesselflansches während der Vulkanisierung ganz oder teilweise frei von der Berührung mit dem Deckel durch Einfügung eines gleichzeitig abschließenden

Zwischenkörpers oder durch Verringerung der Deckelauflagerfläche gehalten wird. — 2. Einrichtung bestehend aus einem zwischen die mit Kautschuk belegte Auflagerfläche des Flansches eines auch an der Innenwandung mit Kautschuk ausgekleideten Kessels u. dem gegebenenfalls auch mit Kautschuk belegten Kesseldeckel einzufügenden Zwischenkörper, der Deckel u. Flansch voneinander in Abstand u. die beiderseitigen Auflagerflächen dieser Teile ganz oder teilweise außer Berührung hält sowie gleichzeitig zum dichten Abschluß des Kessels dient. — 3. bestehend aus einem zwischen der mit Kautschuk bekleideten Auflagerfläche des Kesselflansches u. dem ebenfalls mit Kautschuk belegten Deckel dicht einzufügenden ringförmigen Zwischenkörper, der am äußeren Rand von Flansch u. Deckel u. außerhalb der entsprechend verlängerten Verbindungsschrauben liegt. — 4. Verf. dad. gek., daß auf die mit Kautschuk belegte Auflagerfläche des Flansches eines auch an der Innenwandung mit Kautschuk ausgekleideten Kessels ein Deckel dicht aufgesetzt wird, dessen Rand so ausgebildet ist, daß er die Auflagerfläche des Flansches teilweise oder ganz frei läßt. — 5. dad. gek., daß auf die mit Kautschuk ausgekleidete Auflagerfläche des Kesselflansches ein nicht mit Kautschuk belegter Hilfsdeckel dicht aufgeschraubt wird, dessen Rand nur auf den äußeren Teil der Flanschauflagerfläche aufsitzt, der ohne Kautschukbelag sein kann. (D. R. P. 419363 Kl. 12f vom 28/11. 1924, ausg. 28/9. 1925.) KAUSCH.

**General Chemical Co., New York, übert. von: Roy Mackay Meiklejohn,** *Passivmachen einer Säuretrommel gegen Flußsäure.* Man füllt die Trommel bis zu 90% ihres Vol. mit HF (58%), läßt sie 48 Stdn. bei etwa 80° F. u. sodann bei etwa 140° stehen u. zwar unter Atmosphärendruck. (A. P. 1553321 vom 5/10. 1923, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, Herstellung äußerst fein verteilter fester Stoffe,** 1. dad. gek., daß man feste Stoffe, welche sich sublimieren oder verdampfen lassen, bis zur Verdampfung erhitzt u. sie in einer Kolloidmühle, System Plauson, oder ähnlich wirkenden schnelllaufenden Schlagmühlen, in Anwesenheit von Gasen oder Dämpfen als Dispersions- bzw. Kühlmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren dispersionsbeschleunigend wirkenden Mitteln, am besten bei Unterdruck bearbeitet. — 2. dad. gek., daß das Dispersionsmittel auf den zu dispergierenden Stoff nicht chem. einwirkt. — 3. dad. gek., daß gleichzeitig mit der Dispergierung eine chem. Einw. des Dispersionsmittels auf den zu dispergierenden Stoff stattfindet. — In der Patentschrift sind Beispiele für die Dispergierung von Al, Cd, Cu, Sn, Ni, Fe, Bi, As, S, Naphthalin, Phthalsäureanhydrid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. J sowie für die Herst. von dispersem  $\text{ZnO}$  u. eines Lithopon ähnlichen Präparats aus Zinkdampf gegeben. (D. R. P. 419758 Kl. 12g vom 7/1. 1923, ausg. 7/10. 1925.) KAUSCH.

**T. Weickel, Weinsheimer-Zollhaus b. Worms a. Rh., Vorrichtung zum Zerstäuben und Vergasen von Flüssigkeiten** in einem Luft- oder Gasstrom. (D. R. P. 419520 Kl. 12g vom 2/8. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KAUSCH.

**Hans Koop, Hamburg, Rühr- und Mischvorrichtung** mit eingebauten Abstreifleisten, die in bestimmter Tiefe in die Fl. eintauchen, 1. dad. gek., daß die Abstreifleisten schraubenförmig um die Hohlwelle frei drehbar sind, so daß sie durch die Bewegungskräfte des umlaufenden Gutes selbsttätig in gewünschte u. zweckentsprechende Höhe gehoben werden. — 2. dad. gek., daß durch Änderung der Stellung der Abstreifleisten zur Stromrichtung oder durch Änderung des Gewichtes oder des Steigungswinkels der Führungsleisten bei verschiedenen Umlaufgeschwindigkeiten oder bei Mischungen verschiedenen spezif. Gewichtes die zweckmäßige Einstellung erreicht wird. (D. R. P. 419663 Kl. 12e vom 11/7. 1924, ausg. 3/10. 1925.) KAUSCH.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm, *Flüssigkeitstrennschleuder mit Tellereinsätzen und Zuführung einer Trägerflüssigkeit zum Ausspülen der festen Stoffe*. Die Schleuder, bei welcher die festen Stoffe mit Hilfe einer durch ein mittleres Rohr zugeführten, nach dem Trommelumfang durch eine Ablenkplatte abgeleiteten Trägerflüssigkeit von höherem spez. Gew. als die zu scheidende Fl. ausgespült werden u. das Schleudergut durch ein das mittlere Zuführungsrohr umgebendes Rohr zugeleitet wird, ist dadurch ausgezeichnet, daß beide Zuführungsrohre mit der Schleuder unlaufen u. das äußere Rohr in mehrere Kanäle unterteilt ist, die in unbekannter Weise zwischen Trommelmitte u. Trommelumfang vorgesehene Löcher der Einsatzteller münden. — Sowohl die Trägerflüssigkeit, als auch das Schleudergut gelangen möglichst störungsfrei in die für sie bestimmten Zonen. (D. R. P. 418604 Kl. 82b vom 30/5. 1922, ausg. 15/9. 1925. A. Prior. 15/7. 1921.) OELKER.

**Paul Graefe**, Schwanheim a. M., *Vorrichtung zum Scheiden von Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes*, bestehend aus einem mit mehreren konzentr., abwechselnd unten u. oben offenen Einsatzgefäßen versehenen Behälter, dad. gek., daß die Einsatzgefäße mit einem an sich bekannten, im oberen Behälterteil angeordneten u. abwechselnd durch hohe u. niedrige Zwischenwände unterteilten Sammelraum in Verb. stehen, wobei zweckmäßig die Einsatzgefäße derart mit radikalen Rippen oder Stegen versehen sind, daß durch diese ein von außen auf die Behälterwand ausgeübter Überdruck oder Stoß auf die Einsatzgefäße übertragen wird. (D. R. P. 419360 Kl. 12d vom 12/9. 1922, ausg. 28/9. 1925.) KAUSCH.

**Frank Pink**, Portsmouth, Engl., *Vorrichtung zum ununterbrochenen Trennen von Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes*, bestehend aus einem wagenrecht gelagerten, an der Oberseite geschlossenen u. mit Zwischenwänden versehenen Behälter, dad. gek., daß dieser eine verhältnismäßig große Längenausdehnung besitzt, wobei die Eintrittsöffnung für das zu zerlegende Flüssigkeitsgemisch u. die Austrittsöffnung für die abgetrennte spez. schwerere Fl. an möglichst weit voneinander entfernt gelegenen Stellen angeordnet sind, u. über der Eintrittsöffnung an der Decke des Behälters ein mit diesem in Verb. stehendes Sammelgefäß für die spez. leichtere Fl. angebracht ist, dessen Auslaß mit einem Ventil versehen ist, welches in an sich bekannter Weise mittels eines Schwimmers, mit Hilfe elektr. Kontakte o. dgl. selbsttätig geöffnet oder geschlossen werden kann. (D. R. P. 419361 Kl. 12d vom 7/2. 1924, ausg. 28/9. 1925. E. Prior. 9/6. 1923.) KAUSCH.

**Martin Sperling**, Essen, Ruhr, *Trennen von aus Flüssigkeiten oder Gasen miteinander verschiedenen spezifischen Gewichten bestehenden Gemengen*, 1. dad. gek., daß man die Gemenge der Behandlung in einem Raum unterwirft, welcher durch den Abstand zweier nahe aneinanderliegenden Flächen gebildet wird, von denen die eine ruht, die andere dagegen sich ständig bewegt. — 2. Vorr. dad. gek., daß die beiden Flächen durch den Außen- u. Innenmantel zweier ineinandergelagerter, die gleiche Achse besitzender Zylinder oder Kegel, von welchen der eine drehbar ist oder aber durch die Oberflächen zweier zueinander parallel angeordneter gleichachsiger Scheiben gebildet werden, von denen die eine ebenfalls in Umdrehung versetzt werden kann, wobei die Zylinder- oder Kegelmäntel bzw. Scheibenoberflächen an den einander gegenüberliegenden Seiten zwecks Abführung der abgetrennten Bestandteile mit Rillen u. Leitlöchern versehen sind. (D. R. P. 419362 Kl. 12d vom 31/10. 1922, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

**Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén**, Stockholm, *Verfahren zum absatzweisen Filtrieren*, dad. gek., daß zwecks Sortierens der in der Rohfl. enthaltenen festen Stoffe während des Füllens der Filterbehälter mit Rohfl. diese in Bewegung gesetzt wird, z. B. durch Einblasen von Luft unter dem Filterboden. (D. R. P. 419284 Kl. 12d vom 29/5. 1923, ausg. 26/9. 1925. Schwed. Prior. 28/5. 1922.) KAUSCH.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Georg Henninger), Höchst a. M., *Entnahme von Inhaltsteilen aus geschlossenen Vakuum- oder Druckgefäßen*, insbesondere Autoklaven, auch während der Arbeitsperiode, 1. dad. gek., daß ein dem betreffenden Betriebsgefäß luftdicht nach außen abgeschlossen vorgelagerter Hohlkörper je nach dem im Betriebsgefäß herrschenden Druckzustand entweder evakuiert oder mit Hilfe von Dampf- oder Druckluft oder einem gepreßten Gase unter Druck gesetzt u. so mit diesen Medien oder mit einer Fl. gefüllt in das Betriebsgefäß eingeführt, mit dessen Gefäßinhalt gefüllt, ausgeführt u. wiederum mit Vakuum, Dampf, Druckluft, einem gespannten Gase oder einer Fl. in ein offenes, geschlossenes oder unter Vakuum oder Druck stehendes Auffanggefäß entleert wird. — 2. dad. gek., daß der in das Betriebsgefäß einzuführende Hohlkörper je nach Erfordernis des Fabrikationsvorganges vorher geheizt oder gekühlt wird. — 3. dad. gek., daß zwecks Füllung des Hohlkörpers sowohl zum Druck als auch zum Temperatenausgleich zwischen ihm u. dem geschlossenen Gefäß das Gas oder der Dampf, welcher in diesem selbst vorhanden ist, verwendet wird. (D. R. P. 419063 Kl. 12 g vom 27/6. 1922, ausg. 19/9. 1925.) KAUSCH.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Gustav Rath**, Barmen, *Gasabsorptionsapparat*, bestehend aus einem Mischgefäß mit Vorr., um einen Strom fl. Teilchen in diesem Gefäß erzeugen zu können, Vorr. zur Zirkulation einer Fl. in dem Gefäß, Vorr. über dem Niveau der Fl. zum Sammeln von Flüssigkeitsteilchen, einer Leitung für die gesammelte Fl. in den Aufbewahrungsbehälter, sowie endlich einer Flüssigkeitsleitung von dem letzteren nach einem Punkt unterhalb des Spiegels der Sammelvorr. (A. P. 1553718 vom 15/10. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**John Allingham**, Los Angeles, Californ., *Konzentrieren von Gasen in Gasgemischen*. Ionisierte Gasgemische, die Bestandteile von geringer magnet. Durchdringbarkeit besitzen, werden der Wrkg. eines magnet. Feldes ausgesetzt, wobei das Prod. mit der höheren magnet. Durchdringbarkeit konz. u. alsdann abgetrennt wird. (A. P. 1553737 vom 31/7. 1923, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Gesellschaft für chemische und metallurgische Produktion m. b. H.**, Deutschland, *Absorption von Gasen oder Dämpfen*. Man verwendet hierbei Kohle, die in Ggw. von Alkalisalzen aktiviert worden ist. (F. P. 594261 vom 28/2. 1925, ausg. 9/9. 1925. D. Prior. 25/3. 1924.) KAUSCH.

**Rudolf Scheuble**, Steinabrüekl, Niederösterr., *Gewinnung von in Gasen enthaltenen Dämpfen flüchtiger Stoffe*. Man verwendet Cl-Deriv. des Naphthalins am besten das durch direkte Chlorierung erhältliche techn. Prod. als Absorptionsmittel. (Oe. P. 101042 vom 14/6. 1924, ausg. 25/9. 1925.) KAUSCH.

**G. A. Schütz**, Maschinenfabrik und Eisengießerei, Deutschland, *Gasabsorption und -reinigung*. Man läßt das Gas in einen mit Fl. u. Koks, Glasperlen u. dgl. bis zu einer bestimmten Höhe beschickten Behälter eintreten u. zerteilt es durch eine Kammer im unteren Teil des Behälters. (F. P. 594488 vom 4/3. 1925, ausg. 14/9. 1925.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Betrieb von Staubabscheidern*, die aus einer Filterwand mit längsseitig ineinandergreifenden Rohrsegmenten bestehen, 1. dad. gek., daß die Rohrsegmente in an sich bei Filterwänden bekannter Art quer durch den Gasstrom bewegt u. beim oder nach Verlassen des Gasstromes in Richtung ihrer Längsachse mit Fl. durchspült werden. — Staubabscheider, bei dem die Filterwand umläuft u. an der einen Umkehrstelle in ein Flüssigkeitsbad taucht, 2. dad. gek., daß das Flüssigkeitsbad als Spülrinne ausgebildet ist, die zusammen mit den eintauchenden Rohrsegmenten von der Fl. in der Längsrichtung durchströmt werden kann. — 3. dad. gek., daß die Spülrinne sich über mehrere nebeneinanderliegende Gaskanäle mit darin umlaufen-

den Rohrsegmentwänden erstreckt. — 4. Verf., dad. gek., daß die Rohrsegmente unter Benützung einer für Füllkörper an sich bekannten Querschnittsform, bei der die Längsöffnung jedes Segments unter Belassung von Mulden von der Mantelfläche des Rohres weniger als die Hälfte wegnimmt, beim Umlauf der Rohrsegmentwand als Schöpfbehälter dienen. (D. R. P. 419558 Kl. 12e vom 23/10. 1923, ausg. 3/10. 1925.) KAUSCH.

Emil Metzger, Frankfurt a. M., *Trocknen oder Anfeuchten von Stoffen in Kandleen mittels mehrerer Luftströmungen*, von denen die eine den das Arbeitsgut durchwandernden Hauptkanal ganz, mehrere andere hingegen nur Abschnitte von diesem mit Hilfe von abgezweigten Nebenkanälen durchziehen, dad. gek., daß die nur Abschnitte des Hauptkanals durchziehenden Zweigströme durch das Zusammenwirken von zwei oder mehreren Nebenkanälen an mehreren Stellen des Abschnittes den Hauptkanal durchziehen. — 2. dad. gek., daß der den ganzen Hauptkanal durchfließende Hauptstrom zusammen mit den nur Abschnitte des Hauptkanals durchziehenden Zweigströmen durch die Nebenkanäle, die den Zweigströmen ihre Bewegung geben, in teils vor-, teils rückschreitendem Sinne hindurchgeleitet wird. (D. R. P. 417566 Kl. 82a vom 29/3. 1923, ausg. 12/8. 1925.) OELKER.

Ernst Knüttel, Temmels b. Trier, *Trockentrommel mit Streubechern im Inneren zur Erziehung von Rieselschleiern*. Die in an sich bekannter Weise an der Innenseite der Trommel angeordneten Schaufelbecher o. dgl., die beim Drehen der Trommel das Gut mit in die Höhe nehmen u. in Strömen frei durch den Trommelquerschnitt fallen lassen, sind mit Streubechern versehen, auf die sich der Becherinhalt beim Drehen der Trommel entleert u. zwischen denen quer zur Trommelachse verlaufende Schlitzlöcher zur B. der Rieselschleier angeordnet sind. (D. R. P. 417889 Kl. 82a vom 13/6. 1919, ausg. 20/8. 1925.) OELKER.

Pilade Barducci, Neapel, *Lüftungsvorrichtung für Trockenanlagen* mit in dem zu belüftenden Raum fahrbarem Kasten, in welchem die Lüfter angebracht sind, dad. gek., daß die Kasten am Boden mit einer oder mehreren Öffnungen oder Durchbrechungen versehen sind, in denen die Lüfter sitzen. — Die Vorr. zeichnet sich durch große Einfachheit u. kleine Abmessungen bei guter Wrkg. aus. (D. R. P. 419050 Kl. 82a vom 21/12. 1922, ausg. 26/9. 1925.) OELKER.

Rheinische Maschinenfabrik G. m. b. H., Neuß, *Tellerrockner mit stillstehenden und umlaufenden Tellerböden*, auf denen das Trockengut durch Streicher abwechselnd von außen nach innen u. von innen nach außen stufenförmig fortbewegt wird, dad. gek., daß die Achse der umlaufenden Böden u. damit diese selbst verstellbar sind. — Die Dauer der Trocknung u. damit die Leistung des Trockners kann nach Belieben geregelt werden. (D. R. P. 419051 Kl. 82a vom 22/1. 1924, ausg. 26/9. 1925.) OELKER.

Wilhelm Vogelbusch, Ratingen b. Düsseldorf, *Vorrichtung zur selbsttätigen Beschickung von Verdampfapparaten*, insbesondere der einzelnen Körper eines nach Art von Kolonnen übereinander angeordneten Mehrkörper-Verdampfapp., 1. dad. gek., daß ein um eine Achse schwingendes Gefäß entsprechender Form leer mit dem von einem Verdampfelement kommenden Ablaufstutzen kommuniziert u. nach Erreichung einer gewissen Füllhöhe sich so weit um seine Achse dreht, daß es sich nunmehr durch den Zulaufstutzen des nächsten Verdampfkörpers nach diesem hin entleert. — 2. dad. gek., daß ein durch einen Schwimmer gesteuerter Arretierstift das Gefäß in Füll- bzw. Entleerungsstellung so lange festhält, bis der Flüssigkeitsstand im Gefäß seine maximale Höhe erreicht bzw. das letztere sich entleert hat. (D. R. P. 419359 Kl. 12a vom 23/11. 1923, ausg. 26/9. 1925.) KAUSCH.

International Sugar and Alcohol Company Limited, London, *Abscheidung flüchtiger Säuren aus wässrigen Gemischen durch Verdampfung* mittels fl. Wärme-

träger, z. B. Öl, 1. dad. gek., daß das zu behandelnde Gemisch in fein zerstäubter Form mit einer sich ständig erneuernden fließenden Schicht des h. Wärmeträgers in Berührung gebracht wird. — 2. dad. gek., daß der fl. Wärmeträger in Form eines Schleiers angewendet wird. — Man erreicht so eine fast augenblickliche Austreibung der HCl aus salzsäurehaltiger Zuckerslg. von der Verzuckerung des Holzes unter Vermeidung der Zuckerzersetzung. (D. R. P. 419433 Kl. 12a vom 16/5. 1924, ausg. 6/10. 1925.) KAUSCH.

**Troy J. Snider und Ward E. Marshall**, Terrell, Texas, V. St. A., *Masse zum Imprägnieren von Gewebetriebriemen*. Man trinkt die Triebriemen mit einem h. Gemisch von etwa 75 Teilen Talg, 12,5 Teilen Vaseline u. 12,5 Teilen Ricinusöl. (A. P. 1541598 vom 27/9. 1923, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

**Aktiebolaget Separator**, Stockholm, übertragen von: **F. H. Berty**, Poughkeepsie, N. J., *Reaktion zwischen Flüssigkeiten*. Man mischt die Fl. unter äußerst geringem Rühren, trennt u. wiederholt die Operation, bis die gewünschte Rk. vollendet ist. (E. P. 238541 vom 7/8. 1925, Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 16/8. 1924.) KAUSCH.

**Louis René Bailly-Salin und Charles Fernand Pierre Roux**, Frankreich, *Exotherme Reaktionen auf trockenem Wege*. Man gibt zu den Reaktionsgemischen Stoffe, die die zum Schmelzen des Gemisches erforderliche Wärmemenge herabsetzen. (E. P. 593883 vom 18/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

**Richard C. Tolman**, Trustec, übert. von: **Alfred T. Larson**, Washington, Columbia, *Katalytisches Material*. Man formt ein Bett aus dem Material, aus dem der Katalysator erzeugt werden soll, u. führt ihm alsdann Hitze zu, so daß ein Teil des Bettes zum Schmelzen kommt. (A. P. 1554008 vom 25/4. 1923, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**E. A. Prudhomme**, Neuilly-sur-Seine, *Katalysatoren*. Katalyt., mit S verunreinigte Metalle wie Ni werden durch Dämpfe von HCOOH oder CH<sub>3</sub>COOH, die durch das abgekühlte Reaktionsrohr geleitet werden, regeneriert u. das gebildete NaHCO<sub>2</sub> oder NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> wird im Rohr selbst durch Steigerung der Temp. zersetzt. (E. P. 238805 vom 23/5. 1924, ausg. 11/9. 1925.) KAUSCH.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**G. Just**, *Verfahren zur Herstellung destillierten Zusatzwassers für die Dampfkesselspeisung*. Es wird ein Verf. beschrieben, um Zusatz-Kesselspeisewasser durch Dest. zu erzeugen. Das Kennzeichnende des Verf. ist, daß ein Luftstrom im Gegenstrom zum Rohwasser bewegt wird. Die Luft sättigt sich an feinstherabrieselndem, heißem Rohwasser mit Dampf u. gibt in einem Wärmeaustauschapp. seine Wärme an das kalte Rohwasser ab. Auf diese Weise wird nur wenig Zusatzdampf von 1,3 at. Spannung zur Aufrechterhaltung des Prozesses gebraucht. (Die Wärme 48. 491—92. 1925.) NEIDHARDT.

**L. Heuser und H. Kanzler**, *Versuche an einer Kühlwasserverdunstungsanlage*. Zur Gewinnung von Destillat als Kesselspeisewasser kann mit Vorteil das Kühlwasser der Hauptkondensation verwendet werden. Die im Kühlwasser vorhandene Wärme wird dann nutzbar gemacht. Eine von der Maschinenbau-A.-G. BALCKE in Bochum ausgeführte Versuchsanlage wird beschrieben u. deren Betriebsergebnisse (therm. Wirkungsgrad usw.) mitgeteilt. (Die Wärme 48. 355—58. 1925.) NEIDH.

**B. Caillo**, *Der Schutz gegen Kesselstein und Korrosion in Dampfkesseln*. (Chaleur et Ind. 6. 357—62. 419—24. 469—74. 1925.) BÜRNSTEIN.

**Karl Braungard**, *Neuere Erfahrungen bei der Aufbereitung von Kesselspeisewasser*. Vf. schildert die neueren Abänderungen des Kalksodaverf. durch die Firmen REISERT u. STEINMÜLLER, das Permutitverf., die Bedeutung hochwertigen



Stahls für die Turbinenschaufeln, bisher nicht befriedigende Ergebnisse mit der elektr. Kesselspeiswasserreinigung, die Wichtigkeit völliger Entgasung u. die ungenügende Wrkg. von Eisenspanfiltern. (Die Wärme 48. 467—71. 1925. Charlottenburg.) SPLITZGERBER.

**Sheppard T. Powell** und **John H. Wolfe**, *Behandlung von Kesselspeiswasser mit einem Zeolithweichungssystem*. Bericht über vergleichende Verss. mit den verschiedensten Weichmachungsmitteln. Von allen hat sich das Zeolithverf. am besten bewährt. Nähere Angaben über Anlage u. Rentabilität im Original. (Ind. and Engin. Chem. 17. 584—85. 1925. Baltimore [Md.]) GRIMME.

**P. Wiegleb**, *Die Enthärtung des Kesselspeisewassers*. (Chem.-Ztg. 49. 835. 856—57. 1925. — C. 1925. II. 1376.) JUNG.

**Edward Taylor**, *Bemerkungen über die Chlorierung des Trinkwassers von Manila*. Die Behandlung des für die Stadt Manila bestimmten Trinkwassers mit Cl findet seit 1914 statt. Das Cl wird in Form von Hypochlorit in je nach der Zus. des W. wechselnder Menge zugesetzt, derart, daß das W. stets 0,05—0,1 Teil wirksames Cl auf 1 Million Teile überschüssig enthält. Zum Nachweise dieses freien Cl dient die o-Tolidinprobe von ELLMS u. HAUSER (Journ. Ind. and Engin. Chem. 5. 915; C. 1914. I. 72). Geprüft wird das W. zur Feststellung der Wirksamkeit der Behandlung durch Best. des überschüssigen Cl, durch Keimzählung, durch Feststellung der Ggw. von Bacillus coli u. des Trübungsgrades. In den Jahren 1923 u. 1924 betrug die Menge des zugesetzten Cl höchstens 1,4 Teile akt. Cl u. die Trübung höchstens 50 Teile auf 1 Million; die Keimzahlen lagen in der Mehrzahl der Fälle unter 1000 in 1 ccm; bac. coli war nur in einigen wenigen Fällen vorhanden. (Philippine Journ. of Science 27. 297—313. 1925. Manila.) RÜHLE.

**Sierp**, *Die Abwasserbeseitigung im rheinisch-westfälischen Industriegebiet*. Zusammenhängende Darst. mit Abbildungen, Zeichnungen u. Kartenskizzen. In Anwendung kommen in genanntem Gebiete hauptsächlich: 1. Zweistöckige Absetzbrunnen, als deren Hauptvertreter der Emscherbrunnen. 2. Sickerbecken. 3. Lüftungsbecken für belebten Schlamm. Besonders störend wirken bei diesen Anlagen Giftstoffe, vor allem Phenole, die fernzuhalten sind. Zur Entgeruchung u. Entkeimung von Flußwasser für Trinkwasserzwecke erwies sich besonders eine Behandlung des W. mit genau dosierten Mengen von freiem Cl<sub>2</sub> als geeignet. Für die Beseitigung von Phenolen aus gewerblichen Abwässern kommen die Extraktion mit dampfförmigem Bzl. nach HILGENSTOCK-POYT, wobei etwa 60% Phenol entfernt werden, u. die Entphenolungsanlage nach BACH mittels belebten Schlammes besonders in Frage, die zum Teil in Großbetrieben ausprobiert werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 50. 53—66. 1925. Essen, Ruhrverband.) GROSZP.

**Bernhard Bürger** und **Erhard Nehring**, *Die Abwasserbeseitigung der Stadt Neumünster in Holstein unter besonderer Berücksichtigung der dortigen Gerbereiabwässer nebst Bericht über unsere in Neumünster zwecks Nachprüfung der Anwendbarkeit des Mannesschen Bodenfilterprojektes ausgeführten Filterversuche, unsere Untersuchungen über das Vorkommen von Milzbrandsporen in Wildhautgerbereien und unsere Nachprüfung der für milzbrandverdächtige Häute und Felle empfohlenen Desinfektionsverfahren*. Nach kurzer Besprechung der Vorgeschichte werden die angestellten Unterss. eingehend nach Ausführung u. Ergebnissen besprochen. 1. Filterverss. zwecks Nachprüfung der Anwendbarkeit des Mannesschen Bodenfilterprojektes. Beschreibung des Versuchsfilters, des Abwassers u. der Ausführung der Filterverss. Sie ergeben, daß ein auch nur kurze Zeit fortgesetztes Aufbringen von nicht ausreichend gereinigtem Gerbereiabwasser genügte, um das Filter durch Verschlammung fast undurchlässig zu machen, daß aber auch bei sorgfältiger Vorreinigung bereits nach fünfmaliger Berieselung die zum Einsickern des Abwassers

in den Untergrund erforderliche Zeit so lang werden kann, daß unter Umständen dem Filter nicht mehr genügend Zeit bleibt, um bis zur nächsten Berieselung (nach 16—20 Tagen) die aus dem Abwasser aufgenommenen Stoffe abzubauen. Bei geordnetem Betriebe bewirken die Filter mit ihrer 30 m breiten nicht berieselten Umgebungszone eine prakt. ausreichende Zurückhaltung der Milzbrandsporen. — 2. *Unterss. über das V. von Milzbrandsporen in Wildhautgerbereien.* Nach den serolog. Unterss. mittels der Ascolischen Probe an hunderten trockner Wildhäute ist es wenig wahrscheinlich, daß auf diesem Wege eine Scheidung der trocknen Wildhäute in milzbrandfreie u. milzbrandinfizierte vor der Verarbeitung in den Gerbereien durchgeführt werden kann. Mittels bakteriolog. Nachweises wäre dieses noch schwieriger. Eine Unterscheidung der Abwässer der einzelnen Herstellungsstufen der Wildhautgerbereien in milzbrandverdächtige u. unverdächtige war mit genügender Sicherheit wissenschaftlich nicht zu begründen. — 3. *Nachprüfung der zur Abtötung der Milzbrandsporen an u. in trocknen Wildhäuten prakt. in Betracht kommenden Desinfektionsverff.* Die untersuchten Verff.: das Pickelverf. I u. II, das Natronlaugeverf. I u. II u. das Ara-Äscherverf. der Firma RÖHM u. HAAS genügten hinsichtlich ihrer abtötenden Wrkg. auf Milzbrandsporen, zeigten aber in ledertechn. Hinsicht erhebliche Mängel, so daß zur Zeit noch keines der Verff. reif zur Einführung in den prakt. Großbetrieb ist. — 4. *Vorschläge der Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene betr. die Beseitigung der Abwässer von Neumünster.* Für die Behandlung der Abwässer der Wildhautgerbereien kommt zur Zeit nur die Bodenfiltration in Frage. Der hierfür vorliegende Mannesche Entwurf, der zum Teil bereits ausgeführt worden ist, ist soweit irgend möglich beizubehalten, nur sind die Ergebnisse der angestellten Rieselverss. bei der weiteren Ausführung des Manneschen Entwurfs zu berücksichtigen. Wegen allen Einzelheiten vgl. das Original. Wenn die weitgehende Reinigung der Gerbereiabwässer, mit dem Ziele der Ausscheidung der Milzbrandsporen, der Neumünsterischen Gerbereiindustrie wirtschaftlich nicht ausführbar erscheint, so wäre es ratsam für diese Industrie, auf jede Einfuhr stark milzbrandverdächtigter Rohware aus dem Auslande ein für alle Male zu verzichten. (Mitt. Landesanst. f. Wasserhyg. 1925. Nr. 29. 135—94. 1925; Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Medizinalverwaltung 19. 1—60. Berlin-Dahlem.) RÖHLE.

H. Kapeller, *Über einen gelungenen Nachweis von Paratyphus B-Bacillen im Leitungswasser.* Der Nachweis gelang im Leitungsw. eines Ortes, in dem in den letzten Jahren keine Fälle von Typhus-Paratyphus oder darauf verdächtige aufgetreten waren, mit den gewöhnlichen Methoden ohne Fällung oder Filtration größerer Mengen des W. Veranlassung zur Unters. hatte die durch geringe Trübung augenscheinliche Verunreinigung des Leitungsw. durch Hochwasser gegeben. Es fand sich auf der Endoagarplatte aus dem Zentrifugat von 10 ccm W. unter 200 bis 250 Kolonien eine von Paratyphus B, offenbar ein Zufallsbefund. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Aht. 96. 8—11. 1925. Marburg, Univ.) SPIEGEL.

Otto Schöbl und José Ramirez, *Die Unzuverlässigkeit der Probe auf Lactosevergärer als ein Indicator auf Verunreinigung von Wasser durch Fäkalien.* Die Probe ist zu diesem Nachweise nicht geeignet wegen der weiten Verbreitung von B. coliarten. Wahrer B. coli kann als ein Zeichen fäkaler Verunreinigung dienen, da er in der Regel auf den menschlichen u. tier. Körper beschränkt ist. Eine Unterscheidung zwischen menschlichem u. tier. B. coli ist nicht bekannt; wohl aber unterscheidet sich wahrer B. coli von den übrigen Gliedern der Gruppe durch die Art seines Wachstums auf einer Eosin-Methylenblau-Lactose-Agarplatte. (Phillipine Journ. of Science 27. 317—24. 1925. Manila.) RÖHLE.

August Thienemann, *Ein empfindlicher Indicator für Veränderungen im Chemismus der Binnengewässer.* Entgegen vielfacher Annahme ist der Wasserstohkrebis,

*Gammarus pulex*, kein Leitorganismus für reines W., sondern findet sich auch in solchen Gewässern, in denen eine starke Wucherung von Abwasserpilzen eine kräftige Verunreinigung anzeigt. Wichtig ist aber, daß auf den Kiemenblättchen des Flohkrebses zwei festsitzende Protozoen, *Spirochona gemmipara* Stein u. *Dendrocometes paradoxus* Stein, überaus regelmäßig dann vorhanden sind, wenn das W. wirklich zur reinen Zone gehört, aber dann fehlen, wenn das W. entweder organ. verunreinigt oder stark versalzen ist. (Naturwissenschaften 13. 868—69. 1925. Plön i. Holstein, Hydrobiol. Anst. der Kaiser WILHELM-Ges.) SPLITTGERBER.

**Jean Urruty**, Frankreich (Var.), *Kesselsteinmittel*. In dem im Hauptpat. beschriebenen Kesselsteinmittel, welches aus HCl, CuSO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KCN u. W. zusammengesetzt ist, wird das NaHCO<sub>3</sub> durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. das KCN durch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ersetzt. (F. P. 29284 vom 9/2. 1924, ausg. 10/7. 1925. Zus. zu F. P. 488084.) OELKER.

**Arno Krüger**, Worms, *Einrichtung zur Enthärtung von Rohwasser mittels Chemikalien*, dad. gek., daß zwecks gleichzeitiger u. plötzlicher voller Öffnung der Ventile bei Erreichung des zulässig niedrigsten Wasserstandes im Reinigungskessel ein außerhalb des Reinigungskessels befindliches u. kommunizierend mit diesem verbundenes Gefäß durch sein Wassergewicht Zulaufventile in an sich bekannter Weise öffnet. — Es kann in jedem Augenblick ein gleichmäßiger Zulauf von Rohwasser u. Fällungsmittel u. ein gleichmäßiges Mischungsverhältnis erzielt werden. (D. R. P. 418409 Kl. 85b vom 26/9. 1924, ausg. 5/9. 1925.) OELKER.

**A. R. Burnette Corp.**, New Jersey, übert. von: **Algernon B. Burnette**, New York, *Weichmachen von Wasser*. Das W. wird bei hohem Druck einer Leitung zugeführt, gesammelt, erhitzt bis zum Sieden unter diesem Druck, dann bei dieser Temp. u. diesem Druck filtriert u. schließlich zum Vorwärmen von W. in genannter Leitung verwendet. (A. P. 1553067 vom 17/4. 1922, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

**United Water Softeners, Ltd.**, und **S. V. H. Lassen**, London, *Reinigen von Wasser*. Bei der Regenerierung von basenaustauschendem Material in Wasserreinigungsapp., in denen ein Teil der Regenerierungslsg. für den Wiedergebrauch gesammelt wird, läßt man die Lsg. in jedem Stadium des Prozesses in derselben Richtung durch das Bett des basenaustauschenden Materials strömen u. verdrängt schließlich den Rest der Lsg. daraus durch ebenfalls in der gleichen Richtung strömendes W. (E. P. 228259 vom 31/10. 1923, ausg. 26/2. 1925.) OELKER.

**Paul Martiny**, Dresden, *Reinigung von Wasser zum Speisen von Dampfkesseln*, dad. gek., daß die Härtbildner in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer geeigneten Säure in ll. Verb. übergeführt werden u. dem so behandelten W. in einem besonderen Entgasungsapp. die im W. gel. CO<sub>2</sub>, der O, u. unter Umständen andere schädliche Gase entzogen werden, wobei das aus dem Entgasungsapp. austretende Speisewasser durch einen Wärmeaustauschapp. geführt wird, in welchem es durch ständig abgeführtes Kesselwasser auf eine entsprechende Temp. gebracht wird, wodurch zu gleicher Zeit die Konzentration des Kesselwassers selbst entsprechend niedrig gehalten wird. (D. R. P. 419272 Kl. 85b vom 4/3. 1924, ausg. 24/9. 1925.) OELKER.

**George Elliot Perry**, Chicago, *Anlage zur Reinigung von Abwässern unter mehrmaliger Belüftung derselben* in von ihnen abwechselnd von oben nach unten oder von unten nach oben durchflossenen Abteilungen eines Klärraumes, dad. gek., daß die Belüftungseinrichtung aus übereinandergestellten, einzeln an die Luftzuleitung angeschlossenen länglichen Hohlkörpern besteht, die dachförmig gestaltet u. nach unten hin offen sind. (D. R. P. 418410 Kl. 85c vom 9/10. 1923, ausg. 5/9. 1925.) OELKER.

**Maclachlan Reduction Process Co.**, New York, übert. von: **Augus Maclachlan**, Perth Amboy, *Behandlung von Kloakenwässern* zwecks Gewinnung brauchbarer

Prodd. (Dünger). Der Schlamm wird abgetrennt, sterilisiert u. sodann das W. auf einem Sieb abgedrückt. (A. P. 1543939 vom 11/3. 1922, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

**Gaston Albert Duret**, Paris, *Verwertung der bei der Zuckerfabrikation entstehenden Abwässer*. Man konz. die Abwässer bis zur Sirupkonsistenz durch Verdampfen unter Anwendung von Temp. zwischen 105 u. 140°. Das erhaltene Prod. wird in Mischung mit Häcksel, Ölkuchen u. dgl. als Futtermittel verwendet. (A. P. 1552737 vom 31/3. 1921, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

## V. Anorganische Industrie.

—, *Die katalytische Erzeugung von Schwefeltrioxyd*. Aus den Verss., deren Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt sind, folgt: Bei der Verwendung der *Kiesabbrände* als Katalysator werden die noch darin enthaltenen Sulfide zu  $\text{SO}_2$  geröstet u. beträchtliche Mengen Sulfat gebildet. Die B. des  $\text{SO}_3$  beruht auf der abwechselnden Entstehung u. Zers. von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Feuchtigkeit schadet in mäßigen Mengen nicht; sie begünstigt die Spaltung des  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Absorption von As beruht auf der B. von  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5$ . Die Ggw. von As erfordert höhere Temp. (Chem. Age 13. 320—21. 1925.) JUNG.

**W. Heyer**, *Die Entwicklung der Schwefelsäureherstellung aus Bleiröstgasen auf der Friedrichshütte O.-S.* Nach Einführung des Huntington-Heberleinverf. zwecks Abröstung der Bleierze wurde trotz großer Bedenken eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Fabrik errichtet, die die beim Verblasen freiwerdende  $\text{SO}_2$  unschädlich machen sollte. Die Röstgase hatten beim Eintritt in den Glover 290—320° u. waren wie folgt zusammengesetzt: 5,00—7,50 Vol.-%  $\text{SO}_2$ , 0,85—6,00 Vol.-%  $\text{SO}_3$ , 15,40—18,00 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 0,04—3,50 Vol.-%  $\text{CO}_2$  u. je cbm 53—136 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Bleikammerverf., für das man sich entschied, wurde für vorliegenden Zweck mit einer besonderen Erhitzungskammer versehen, in der die Gase durch glühende Eisenrohre geführt u. auf durchschnittlich 525° erhitzt wurden. Die wesentlichsten Schwierigkeiten der ersten Betriebsjahre werden beschrieben. (Metall u. Erz 22. 439—52. 1925. Eisleben.) WILKE.

**F. Lamey**, *Synthetisches Ammoniak, seine Verwendung und die Fabrikationsverfahren*. Beschreibung der Verf. nach HABER-BOSCH, FAUSER, CLAUDE u. CASALE. (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 91. 410—31. 1925.) JUNG.

**Peter Krassa**, *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der chilenischen Salpeterindustrie*. Bericht über die wirtschaftliche Lage u. Stand der Technik. (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 921—25. 1925. Santiago [Chile].) JUNG.

**Gg. Illert**, *Die Knochenverkohlung*. Beschreibung der Herst. von Knochenkohle nach dem System OTTO RUF, München. (Chem.-Ztg. 49. 881. 1925.) JUNG.

**E. Belani**, *Bayrische Bleicherde*. Allgemeines über die bayrischen Erden. Sie sind den Fullererden vier- bis fünffach überlegen. Angaben der verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Tonsilerde. (Petroleum 21. 1832—34. 1925. Villach.) HELLER.

**Ozon-Technik A.-G.**, Berlin, *Einrichtung zur Erzeugung von Ozon auf elektrischem Wege*. (D. R. P. 418946 Kl. 12i vom 30/3. 1923, ausg. 21/9. 1925. — C. 1924. II. 1384.) KAUSCH.

**W. F. Sutherst**, River Side, Kalifornien, und **H. Philipp**, Keyport, N. J., *Schwefel*. Man behandelt Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- oder Ammoniumpoly-sulfide mit  $\text{SO}_2$  bei unter 60°. (E. P. 238385 vom 5/9. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KAU.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.** (Erfinder: **Herbert Gorke**), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Sulfurylchlorid* aus  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{SO}_2$  in Ggw. von Kohle, dad. gek., daß die Vereinigung von  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{SO}_2$  in Ggw. von Graphit durchgeführt wird. (D. R. P. 419521 Kl. 12i vom 10/1. 1924, ausg. 1/10. 1925.) KA.

**René Moritz**, Frankreich, *Schwefelsäure*. Man zerstäubt an Stelle von W. verd. HNO<sub>3</sub> von geringer Dampfspannung in den Bleikanmern. (F. P. 593 627 vom 19/1. 1925, ausg. 28/8. 1925. Belg. Prior. 30/1. 1924.) KAUSCH.

**Paul Verola**, Frankreich, *Schwefelsäure*. Man leitet ein Gemisch von SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. inertem Gas über Katalysatoren, wie Pyritabbrände oder andere Metallsalze, u. entfernt das nicht umgesetzte SO<sub>2</sub> durch Kohle oder ein anderes Absorptionsmittel. Das SO<sub>2</sub> wird in das Verf. zurückgeschickt. (F. P. 594 078 vom 14/5. 1924, ausg. 5/9. 1925.) KAUSCH.

**Nobel's Explosives Co., Ltd., J. W. Mc David**, Stevenston, Ayrshire, und **E. Williams**, London, *Wiedergewinnung von Salpeter- und Schwefelsäure*. Organ. Stoffe enthaltende Nitrierabfallsäure wird mit verd. HNO<sub>3</sub> gemischt u. mit Dampf in einem Denitrierturm behandelt. (E. P. 237 937 vom 11/2. 1924, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Elektrolytische Zelle zur Herstellung von Chloraten* nach dem direkten elektrolyt. Verf., 1. gek. durch nebeneinanderliegende versenkte Elektroden mit darüber ruhender hoher Flüssigkeitsschicht. — 2. dad. gek., daß die Stromzuführung weder zu den Kathoden noch zu den Anoden innerhalb der Zelle durch die Flüssigkeitsschicht hindurchgeht. — 3. dad. gek., daß die Stromzuführung zu den Anoden innerhalb der Flüssigkeitsmasse verläuft, die Stromzuführung zu den Kathoden außerhalb der Zelle angeschlossen wird, oder umgekehrt. — 4. dad. gek., daß die leitende Verb. von Graphitanoden innerhalb der Zelle durch ihnen unterlegte oder aufgelagerte Graphitkörper hergestellt wird. (D. R. P. 418 945 Kl. 12i vom 8/10. 1923, ausg. 19/9. 1925.) KAUSCH.

**Charles Millberg**, Frankreich, *Kieselfluorwasserstoffsäure*. Man bringt einen Teil der Abgase der Superphosphatherst., die NaF enthalten, mit W. zusammen. (F. P. 594 590 vom 27/5. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfstoffaktieselskab**, Oslo, *Ammoniak*. CNH u. H<sub>2</sub> enthaltenden Gasen, aus welchen mittels Katalysatoren NH<sub>3</sub> u. CO hergestellt werden soll, wird zwecks Erzeugung des zu dieser Umsetzung erforderlichen W. ein Gas beigemischt, welches O<sub>2</sub> enthält. Das Erzeugnis wird nach der Absorption des NH<sub>3</sub> mit KW-stoff u. H<sub>2</sub> vermischt durch den Lichtbogen geleitet, um von neuem CNH zu bilden. (E. P. 231 134 vom 21/1. 1925, Auszug veröff. 13/5. 1925. Prior. 21/3. 1924.) KÜHLING.

**L. Casale**, Rom, *Ammoniaksynthese*. Das zu katalysierende Frischgasgemisch wird mit einer Menge von gasförmigem NH<sub>3</sub> behandelt, welche die zur Umwandlung des im Frischgas vorhandenen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Stickstoffoxyd o. dgl. in feste Verb. erforderliche Menge übersteigt. Zweckmäßig mischt man das Frischgas dem aus dem Katalysatorraum kommenden Gasgemisch bei. Die entstehenden Verb. lösen sich dann in dem im Verdichtungsraum ausgeschiedenen NH<sub>3</sub> u. fließen mit ihm ab, das gereinigte Gas wird durch eine Umlaufpumpe zum Kontaktraum gefördert. (E. P. 231 417 vom 11/8. 1924, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 29/3. 1924.) KÜH.

**Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue**, Paris, *Ammoniaksynthese*. Koksofen-, Leuchtgas o. dgl. wird mit einem geringen Überschuß von Luft verbrannt. Der Überschuß an O<sub>2</sub> wird mittels H<sub>2</sub> in W. verwandelt, die im Gemisch vorhandene CO<sub>2</sub> in einer wss. Lsg. von NH<sub>3</sub> absorbiert, H<sub>2</sub> in der zur Synthese von NH<sub>3</sub> erforderlichen Menge zugefügt u. das Gemenge katalysiert. Die bei der Absorption der CO<sub>2</sub> durch Ammoniaklsg. entstandene Lsg. wird auf (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Harnstoff verarbeitet. (E. P. 232 185 vom 6/3. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 14/4. 1924.) KÜHLING.

**L'Air Liquide-Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris (Erfinder: G. Claude), *Reinigung der für die Ammoniak-*

*synthese bestimmten Gase.* (Schwed. P. 57736 vom 18/3. 1922, ausg. 28/10. 1924, F. Prior. 25/3. 1921. — C. 1923. II. 238 [F. P. 543199].) KÜHLING.

Dr. Holsboer & Co., Zürich, *Ausführung chemischer Reaktionen und physikalischer Prozesse bei hohen Temperaturen*, 1. dad. gek., daß das zu behandelnde Material der Einwirkung strahlender Wärme in einem Flammofen unter Zwischenschaltung einer gasförmigen Schicht ausgesetzt wird, welche die Rk. oder den Prozeß nicht stört oder diese fördert u. die Flammgase von der Beschickung fernhält. — 2. dad. gek., daß die verhältnismäßig k. Heizgase oberhalb der Beschickung zugeführt u. wenigstens vom Teil durch Lufterleitung im übrigen Raum des Ofens zur Verbrennung gebracht werden. — 3. dad. gek., daß an Stelle der k. Heizgase unmittelbar über die Beschickung Gase beliebiger chem. Natur zugeleitet u. die zur Heizung nötigen Gase weiter oberhalb dem Ofenraum zugeführt werden. — 4. Zur Herst. von CN-Verbb. oder zur Erhitzung reduzierbarer Verbb. anderer in der Hitze flüchtiger Metalle mit kohlehaltigen Stoffen, wobei z. B. außer den Heizgasen der erforderliche  $N_2$  der Beschickung zugeführt wird. — 5. dad. gek., daß die flüchtigen Reaktionsprodd. durch den durchlässigen Herd nach unten abgeführt werden. — 6. dad. gek., daß man mit einem dauernden Kohleüberschuß arbeitet u. die zur Durchführung der Rk. erforderliche Menge  $Na_2CO_3$  sowie die zur Aufrechterhaltung des Kohleüberschusses notwendige Kohlenmenge der in Glut gebrachten Kohlebeschickung des Herdes period. oder dauernd zubringt. — 7. Herst. von Wassergas u. anderen brennbaren Gasen, wobei unmittelbar über der aus Kohle bestehenden Beschickung bei Bedarf Wasserdampf zugeleitet wird. — 8. Zum Brennen von Kalk u. zur Führung anderer Dissoziationen, wobei über die aus Kalk bestehende Beschickung unmittelbar Wasserdampf zugeleitet werden kann. — 9. Ofen, dad. gek., daß der Flammenraum als ein im Verhältnis zur Querschnittsfläche der Beheizungsstelle möglichst großer Raum, vorzugsweise als eine im Verhältnis zur Breite hohe Kuppel, ausgebildet ist. — 10. Ofen, dad. gek., daß unter der Beschickung eine durchlässige Sohle, z. B. ein Rost u. darunter ein regelbarer Abzug für die Abführung der flüchtigen Reaktionsprodd., angeordnet ist. — 11. dad. gek., daß in dem Ofengewölbe Einbauten, z. B. Querwände oder Säulen oder Röhren, vorgesehen sind, durch die Luft oder Gas zugeführt wird u. die mit Öffnungen an ihrer Oberfläche versehen sind. Weitere 4 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Ofens u. eine Kondensationsvorr. — Das Heizverf. bietet besondere Vorteile beim Kalkbrennen u. bei der Herst. von Natriumcyanid nach der Gleichung:  $Na_2CO_3 + 4C + N_2 = 2NaCN + 3CO$ . (D. R. P. 407724 Kl. 12g vom 7/4. 1920, ausg. 30/9. 1925.) KAUSCH.

Dr. Holsboer & Co., Zürich, Schweiz, *Flammofen*, nach D. R. P. 407724, 1. dad. gek., daß in dem Ofengewölbe die durch mehrteilige Roste gebildeten Beschickungswände senkrecht angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die mehrteiligen senkrechten Roste in Vielecks- oder Zylinderform angeordnet u. innerhalb dieses Vielecks oder Zylinders die Zuführungsöffnungen für die Luft u. die Gase sowie die Auslässe für die Verbrennungsgase vorgesehen sind, während die Abzugsöffnungen für die flüchtigen Prodd. außerhalb des Vielecks oder Zylinders in der Ofenwand angebracht sind. (D. R. P. 418866 Kl. 12g vom 3/12. 1921, ausg. 21/9. 1925. Zvs. zu D. R. P. 407724; vorst. Ref.) KAUSCH.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: Franz Vorländer und Hermann Weber, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Verfahren zur Entarsenierung von Röstgasen*, durch Behandlung im elektr. Hochspannungsfeld, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Berieselung mit dünner  $H_2SO_4$ , dad. gek., daß man für die inneren Teile der Gasreinigungskammer solche Stoffe in verbleitem oder unverbleitem Zustande verwendet, die mit  $H_2SO_4$  keinen  $H_2$  entwickeln. (D. R. P. 419064 Kl. 12i vom 1/11. 1923, ausg. 19/9. 1925.) KAUSCH.

**Société Chimique des Usines du Rhône**, Paris, *Erdalkaliarseniate*. (D. R. P. 418783 Kl. 12i vom 6/2. 1924, ausg. 12/9. 1925. Französ. Prior. 3/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 416136; C. 1925. II. 1626. — C. 1925. I. 2334.) KAUSCH.

**Ernst Friederich**, Charlottenburg, *Überführung von schwer aufschließbaren Nitriden, wie Siliciumnitriden, in eine leichter aufschließbare Form oder Verbindung*. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in eine leichter aufschließbare Form oder Verb., 1. dad. gek., daß sie mit den Oxyden oder anderen Verbb. der Erdalkalien oder ähnlich wirkenden Stoffen nach der Herst. in einem zweiten Arbeitsgange geglüht werden. — 2. dad. gek., daß Mischungen von Siliciumnitrid mit Oxyden oder anderen Nitriden, insbesondere AlN verwendet werden, wie solche aus natürlichen Silicaten, z. B. aus Ton mit Kohle, im N<sub>2</sub>-Strom erhalten werden. — 3. dad. gek., daß pulverförmiges Siliciumnitrid oder gemischte Nitride u. ein Überschuß an pulverförmigem CaO oder CaCO<sub>3</sub> miteinander gemischt u. in losem oder gepreßtem Zustande im Vakuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre sehr hoch, zweckmäßig über 1000°, erhitzt werden. — 4. dad. gek., daß dem CaO CaCl<sub>2</sub> oder CaF<sub>2</sub> oder andere die Einwirkungstemp. erniedrigende Verbb. zugesetzt werden. (D. R. P. 419211 Kl. 12i vom 15/8. 1924, ausg. 26/9. 1925.) KAUSCH.

**E. L. Fleming**, Exmouth, Devon, und **Atlantic Chemical Co., Ltd.**, Liverpool, *Borsäure*. Rohes Calciumborat (Boronatrocalcit) wird mit W. angerührt, erhitzt bis zum Kp. u. mit h. SO<sub>2</sub> behandelt. (E. P. 238428 vom 22/11. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KAUSCH.

**E. L. Fleming**, Exmouth, Devon, und **Atlantic Chemical Co., Ltd.**, Liverpool, *Borsäure*. Man behandelt ein Gemisch von rohem Calciumborat (Boronatrocalcit) mit h. SO<sub>2</sub> in einer Sättigungspfanne, entfernt den Sand, Kalk u. Gips in einem Vakuumfilter u. krystallisiert die H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in einer Kühlvorr. (E. P. 238429 vom 22/11. 1924, ausg. 4/9. 1925.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Aktive Kohle*. Harthölzer oder harte Schalen, wie Kakaonuß- oder Wallnußschalen werden nach Imprägnierung mit ZnCl<sub>2</sub> verkohlt. (E. P. 238889 vom 20/8. 1925, Auszug veröff. 14/10. 1925. Prior. 20/8. 1924.) KAUSCH.

**L'Air Liquide, Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Wasserstoff*. Komprimierte, H<sub>2</sub> enthaltende Gase werden mit fl. u. auf -200° gekühlten N<sub>2</sub>, der zum Schmieren der Expansionsmaschine bestimmt ist, zum Schluß gewaschen. (F. P. 594530 vom 15/5. 1924, ausg. 14/9. 1925.) KAUSCH.

**Maschinenbau-Anstalt Humboldt**, Köln-Kalk, *Darstellung von Kolloiden aus molekularen Lsgg. auf dem Wege der Kondensation*, dad. gek., daß die B. der Kolloide in An- oder Abwesenheit von geeigneten Dispersatoren oder Schutzkolloiden in einer Kolloidmühle, System Plauson, oder einer schnellaufenden Dimembrator- oder Schlagmühle oder einer ähnlich wirkenden Apparatur ausgeführt wird u. die so hergestellten Kolloide in Ultrafilterpressen, System Plauson, ausgewaschen u. konz. werden. — In den Beispielen ist die Darst. von kolloidalem Ag, Kupferoleat, Tricalciumphosphat u. NiS erläutert. (D. R. P. 416062 Kl. 12g vom 17/6. 1921, ausg. 23/9. 1925.) KAUSCH.

**Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung kolloidaler Metalle oder deren Verbindungen*, dad. gek., daß man diese Metalle oder deren Verbb. aus ihren Lsgg. bei Ggw. solcher Prodd., welche bei der Behandlung von Sulfitablauge mit Halogen oder Halogen entwickelnden Mitteln gewonnen werden, zur Abscheidung bringt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von kolloidalem Cu, eines in W. l. dunkelbraunen Wismutpräparats mit 45—47% Bi aus BiCl<sub>3</sub> u. von ll. Kupferhydroxyd. (D. R. P. 419364 Kl. 12g vom 2/3. 1923, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

**Julius Kersten**, Bensheim a. d. Bergstraße, *Verfahren und Vorrichtung zum Zersetzen der Alkalichloride durch Wasserdampf in Gegenwart von Silicaten im Schmelzfluß.* (D. R. P. 419716 Kl. 12i vom 7/10. 1923, ausg. 7/10. 1925. — C. 1925. I. 2648.) KAUSCH.

**Paul Léon Hulin**, Grenoble, *Herstellung von Natrium durch Elektrolyse.* (D. R. P. 419309 Kl. 40c vom 15/12. 1923, ausg. 25/9. 1925. F. Prior. 16/12. 1922. — C. 1924. II. 2077.) KÜHLING.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G.**, Aachen (Erfinder: **Hans Mendheim**, Mannheim-Käfertal), *Nutzbarmachung von Rückständen der Schwefelnatriumfabrikation*, 1. dad. gek., daß man in durch Auflösen der Rückstände erhaltenen Laugen elementaren S in solchen Mengen löst, daß bei der nachfolgenden Behandlung dieser Laugen mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$  das alkal. reagierende Na in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  übergeht. — 2. dad. gek., daß man die Lsg. der Schwefelnatriumrückstände durch solche Mengen W. oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -haltige Laugen bewirkt, daß bei der nachfolgenden Behandlung der erhaltenen, mit S versetzten Laugen mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NaHSO}_3$  unmittelbar krystallisierfähige  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Laugen erhalten werden. (D. R. P. 419285 Kl. 12i vom 16/8. 1924, ausg. 24/9. 1925.) KAUSCH.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Johannes Fahrenheit**, **Robert Griessbach** und **Fritz Sander**), Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von Strontiumcarbonat.* Anwendung des Verf. gemäß D. R. P. 336767 zur Gewinnung von  $\text{SrCO}_3$  aus  $\text{SrSO}_4$ . (D. R. P. 419717 Kl. 12m vom 16/10. 1923, ausg. 7/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 336767; C. 1921. IV. 180.) KAUSCH.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig, Elbe, *Bariumchlorid und Alkalisulphhydrat.* Man löst  $\text{BaS}$  in der Hälfte der zur Rk. erforderlichen Menge  $\text{HCl}$  u. behandelt die Lsg. mit einem Alkalichlorid. Das ausgefallene  $\text{BaCl}_2$  wird von der Alkalisulphhydratlsg. getrennt. (F. P. 593629 vom 21/1. 1925, ausg. 28/8. 1925. Tschechoslow. Prior. 21/1. 1924.) KAUSCH.

**William W. Dittmar**, übert. von: **Arthur Dutton Camp**, Williamsport, V. St. A., *Plastische Massen.* Stoffe pflanzlicher u. tier. Herkunft werden mit  $\text{MgO}$  oder zwischen  $500$  u.  $815^\circ$  gebranntem Dolomit sowie mit einer Fl. gemischt, welche mit dem  $\text{MgO}$  bezw. dem gebrannten Dolomit abbindet, das Erzeugnis einer Höchsttemp. von  $200^\circ$  u. einem Höchstdruck von 25 Pfund je  $\square$ -Zoll ausgesetzt u. unter Aufrechterhaltung des Druckes erkalten gelassen. (Can. PP. 244264 u. 244265 vom 13/10. 1922, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

**Dr. Hoffmann & Co. G. m. b. H.**, Dresden, *Herstellung von Gußformen aus Magnesiumsilicat* nach Pat. 416961, die für hohle Gußkörper bestimmt sind, dad. gek., daß für geradlinig verlaufende Hohlräume des Gußkörpers Kerne in geglühtem Zustande, u. für bogenförmig oder winklig verlaufende Hohlräume des Gußkörpers Kerne in ungeglühtem Zustande verwendet werden. — Weil die Kerne in Preßformen gepreßt werden, wird durch die Erfindung ermöglicht, Kerne von verwickelter Gestaltung u. auch solche mit Gewinde herzustellen, so daß Gußstücke von entsprechender Form erhalten werden. (D. R. P. 418338 Kl. 31c vom 17/7. 1924, ausg. 31/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 416961; C. 1925. II. 2294.) OELKER.

**Dr. Hoffmann & Co. G. m. b. H.**, Dresden, *Herstellung von Gußformen aus Magnesiumsilicat* nach Pat. 416961, dad. gek., daß dem zu Gußformen zu pressenden Magnesiumsilicat in kleinstückiger oder pulverförmiger Gestalt ein Zusatz von keramischen Stoffen in gleicher Gestalt beigegeben wird. — Die fabrikmäßige Massenherst. der Formen wird erleichtert u. diese selbst werden in ihrer Beschaffenheit gleichmäßiger. (D. R. P. 419382 Kl. 31c vom 20/12. 1924, ausg. 28/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 416961; C. 1925. II. 2294.) OELKER.

**Salzwerk Heilbronn A.-G.**, **Theodor Lichtenberger** und **Konrad Flor**, Deutschland, *Zersetzung von Alkalichloriden.* Man läßt Wasserdampf bei etwa



500—600° auf ein Gemisch von 1 Teil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 6 Teil Alkalichlorid einwirken. (F. P. 593497 vom 18/2. 1925, ausg. 24/8. 1925. D. Prior. 19/3. 1924.) KAUSCH.

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Norwegen, *Trennung von Kalium- und Aluminiumverbindungen*. Man führt die Verb. in Nitrate über u. löst das  $\text{KNO}_3$  mit  $\text{HNO}_3$  heraus. (F. P. 593619 vom 6/1. 1925, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

**T. B. Haglund**, Stockholm, *Hochschmelzende Metalloxyde*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  o. dgl. enthaltende Rohstoffe, wie Bauxit, Ton, Feldspat usw. werden mit kohlenstoffhaltigen u. schwefelhaltigen Stoffen, wie Koks, Anthracit,  $\text{CaC}_2$ , Pyrit, Bleiglanz,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  o. dgl., mittels Lichtbogens verschmolzen, den das Gut bedeckt. Enthält die M. viel Schwefel, ist metall. Fe zuzugeben. Die reduzierbaren Metalle vereinigen sich mit vorhandenem Si zu Siliciden; bei Verwendung von Bauxit als Rohstoff entsteht z. B. Ti-haltiges (? d. Ref.) Eisensilicid. Die Schlacke wird abgekühlt, wobei die hochschmelzenden Oxyde krystallisieren, u. mit W., Alkali, Säure oder Dampf behandelt, um Beimengungen zu lösen oder mechan. zu entfernen. (E. P. 232549 vom 3/12. 1924, Auszug veröff. 17/6. 1925. Prior. 17/4. 1924.) KÜLLING.

**Consortium für NaB-Metallurgie**, Oker, Harz, *Bleichlorid*. Pb u. Sn enthaltende Erze werden mit einer freie HCl enthaltenden Chloridlsg. ( $\text{NaCl}$ ) behandelt; der Rückstand enthält das Sn. (E. P. 238205 vom 20/7. 1925, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 8/8. 1924.) KAUSCH.

**Hermann C. Starck, Kommanditgesellschaft auf Aktien**, Berlin, **Franz Klaus und Robert Basler**, Herzberg, Elster, *Herstellung praktisch eisenfreier Chromsulfatlösungen aus Lösungen von Ferrochrom in Schwefelsäure*, 1. dad. gek., daß diese Lsg. mit einem Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei atmosphär. Druck zweckmäßig unter Beimischung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder bei höherem Druck gekocht bzw. ungefähr auf Kochtemp. erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß man die nach Abscheidung des unl. Ferrind. erhaltene Lsg. von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  zwecks Alaungewinnung in an sich bekannter Weise mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  versetzt u. gegebenenfalls in der Lsg. noch vorhandenes Eisenoxydsalz mit Hilfe von  $\text{SO}_2$  zu Ferrosalz reduziert. (D. R. P. 419365 Kl. 12m vom 12/8. 1923, ausg. 28/9. 1925.) KAUSCH.

**George O. Williams**, Denver, Colorado, *Gewinnung und Reinigen von Radiumverbindungen*. Man säuert eine alkalicarbonathaltige Ra-Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, setzt ein l. Ba-Salz zu, löst den erhaltenen Nd. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtriert u. setzt so lange W. zu, bis Radium-Bariumsulfat ausgefällt ist. (A. P. 1554056 vom 24/4. 1925, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

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

—, *Maschinelle Anlagen der Kunststein- und Zementröhrenfabrikation*. Vf. setzt die Vorteile der Anwendung von Preßluftwerkzeugen bei der Herst. von Formsteinen u. Zementröhren auseinander, bespricht die Kompressoren der Demag, Duisburg, den Demag-Gewichtsleistungsregler zur Regelung des Luftdrucks u. empfiehlt die Demag-Elektroflaschenzüge zum Heben u. Transport. (Gewerbefleiß 104. 187 bis 195. 1925.) JUNG.

**A. Pfaff und W. Rath**, *Versuche über Porzellanglasuren*. Durch empir. Unters. wird ermittelt, ob u. wie die an Porzellanglasuren auftretenden Glasurfehler von der Segerformel abhängen. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 63—83. 1925.) SALMANG.

**A. Otremba**, *Rötliche Verfärbung von Schmelzglasuren*. An Emailversätzen wurden rötliche Verfärbungen beobachtet. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 89—90. 1925.) SALMANG.

**H. Willmer**, *Der Wärmefuß in der Wandung keramischer Öfen*. Der Temp.-Verlauf in den Wandungen zweier Steingut-Rundöfen, eines Porzellanofens, eines

Steinzeugplattenrundofens u. eines Gaskammerofens wird mittels Thermosteuerung u. innerhalb des Ofens mittels Segerkegel festgestellt. Für die Eindringungstiefe  $s$  der Wärme in die Ofenwandung gilt die Formel  $s = A \cdot \sqrt{z}$ , wo  $z$  die Brenndauer in Stunden u.  $A$  einen Koeffizienten bedeutet, dessen Größe angegeben wird. Das gibt einen Anhalt für die Wahl der Wandstärke. Die bei Brandende von 1 qm aufgenommene Wärmemenge ist  $q = B \cdot T \cdot \sqrt{z}$ , wo  $T$  die Brandtemp. u.  $B$  einen Koeffizienten bedeutet, dessen Werte angegeben werden. Mit Hilfe dieser Formel werden die Wärmeverluste u. die Wärmeverteilung von Porzellanrundöfen ermittelt. Durch Isolierung wurden 7% Kohlenersparnis erzielt. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 49—62. 1925.) SALMANG.

**Hans Hecht**, *Über mechanische Festigkeitsprüfungen von elektrotechnischem Porzellan*. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 123. 1925.) SALMANG.

**M. Jacoby**, *Der Einfluß von Alkalien, Säuren und Salzen auf die Plastizität von Kaolinen*. Säuren, Alkalien, Salze u. Kolloide beeinflussen die Plastizität ähnlich wie die Dickflüssigkeit von Gießschlicker. Gleiche Ergebnisse wurden erzielt durch Messung der Plastizität, der Schwindung u. der Trockenfestigkeit. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 97—111. 1925.) SALMANG.

**E. Keyssner**, *Über das Vorkommen von Jod im Zementflugstaub*. Die Unters. des Vf. bestätigen die Angaben von KRAFFT (Chem.-Ztg. 48. 49; C. 1924. I. 1500). Es besteht die Möglichkeit, daß das  $J$  aus der zum Brennen verwandten Kohle stammt. (Chem.-Ztg. 49. 821. 1925. Heidelberg.) JUNG.

**R. F. Geller und W. L. Pendergast**, *Laboratoriumsprüfungen von Schamotteerzeugnissen*. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 134—36. — C. 1925. II. 1380.) SALM.

**R. Rieke und E. Sembach**, *Zur Bestimmung der Plastizität von Kaolinen und Tonen*. Die Auffassung K. PFEFFERKORNS, daß die Menge des Anmachwassers der Plastizität proportional sei, wird widerlegt. (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 6. 111—22. 1925.) SALMANG.

**General Electric Co. Ltd., London**, übert. von: **Patent-Trenhand-Ges. für elektrische Glühlampen**, Berlin, *Glas- und Emailsätze*. Die Erzeugnisse gemäß dem Hauptpatent werden gegen chem. Einww. widerstandsfähiger gemacht durch Vergrößerung des Gehalts an  $\text{SiO}_2$ , Verringerung des Gehalts an  $\text{H}_3\text{BO}_3$  u. teilweisen Ersatz der Alkali- oder Erdalkalioxyde durch Oxyde des Zn, Mg, Ca, Ba oder Li. Um die Emailen usw. undurchsichtig zu machen, werden Fluoride mitverschmolzen oder während des Pulverns der M. Metallsalze oder schwer schmelzbare Oxyde zugesetzt. (E. P. 233295 vom 14/10. 1924, ausg. 28/5. 1925. Zus. zu E. P. 223837; C. 1925. I. 888.) KÜHLING.

**Sebastian Gaum**, Tanna, Reuß, *Trockenanlage für Tonwaren*, welche aus mehreren nebeneinanderliegenden Trockenkammern besteht, von denen immer zwei derart miteinander verbunden werden können, daß die Trockenluft wechselweise in verschiedenen Richtungen durch sie geführt wird, um zu verhüten, daß sie nicht gleich auf frisches, nasses, sondern erst auf vorgetrocknetes Gut zur Wrkg. kommt. Dabei kann die Trockenluft in senkrechter u. absteigender oder auch in wagenrechter Richtung durch die h. Kammern hindurchstreichen. (D. R. P. 418787 Kl. 82a vom 4/10. 1921, ausg. 28/9. 1925.) OELKER.

**H. Oexmann**, Berlin-Lichterfelde, *Feuerfeste Massen*. Ton o. dgl. wird im Rohzustande oder geformt einem hohen, z. B. 300 Atm. betragenden Druck ausgesetzt. Als Druckvermittler dient ein Gas, eine Fl. oder das Pulver eines festen Stoffes. Sollen die Erzeugnisse wasserdicht sein, so wird der Ausgangsstoff mit etwas Öl, Fett oder Ceresin gemischt, oder die gepreßte M. wird mit einem Schellack- oder Kautschuküberzug versehen, z. B. auch dadurch, daß als Druckvermittler eine

Lsg. benutzt wird, die einen derartigen Überzug hinterläßt. (E. P. 231469 vom 14/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 27/3. 1924.) KÜHLING.

**Harry J. Kimmel** und **Lloyd A. Harris**, Cowell, Kalifornien, *Kunstmarmor*. MgO, Marmorstaub oder Sand, Portlandzement, Asbest, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> u. CaCl<sub>2</sub> werden unter Zusatz der erforderlichen Menge W. zum dünnen Brei gemischt, dieser in geölte Formen gegossen u. in üblicher Weise geädert. Die M. bleibt 24 Stdn. bei 28°, weitere 24 Stdn. bei 35° u. dann 36 Stdn. bei 50° stehen, wird hierauf aus der Form genommen, in eine sd., Leim, Harz u. Terpentin enthaltende wss. Lsg. getaucht, abtropfen gelassen, bei etwa 50° getrocknet, in eine Lacklsg. getaucht u. geglättet. (A. P. 1550 077 vom 17/5. 1923, ausg. 18/8. 1925.) KÜH.

**Marvle Products Ltd.** und **A. N. Svandalsflona**, London, *Kunstmarmor o. dgl.* Auf einer glatten Unterlage wird eine dünne Schicht aus Zement, Casein, W. u. gegebenenfalls Farbstoff bereitet u. auf dieser eine zweite Schicht angeordnet, welche außer den gleichen Bestandteilen noch Sand oder einen anderen Füllstoff enthält. Die zweite Schicht kann anders gefärbt sein als die erste u. die Dicke der ersten Schicht so gering sein, daß die zweite durchscheint; die erste Schicht kann auch Lücken aufweisen, welche von Teilen der zweiten Schicht ausgefüllt werden. Als Hinterfüllung dient Steinklein o. dgl. Die Oberfläche der Erzeugnisse kann mit einem wasserdichten Stoff überzogen werden. (E. P. 233446 vom 14/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) KÜHLING.

**René Louis Ernest Schnebelin**, Paris, *Plastische Masse*, bestehend aus 85 bis 90% Glaspulver, 15—10% Gelatine, 3—6% einer Mineralfarbe, wie Zinkweiß, Bleiweiß oder Ocker, sowie eines Bindemittels u. gegebenenfalls fäulniswidrigen oder wasserabstoßenden Mitteln. — Die in der Hitze halbf. M. läßt sich in Formen gießen u. zu Gegenständen aller Art, wie Statuen, Puppenköpfen verarbeiten. In der Kälte kann man die gelatinöse M. zu Messer- oder Schirmgriffen oder Gefäßen verpressen. (E. P. 594542 vom 17/5. 1924, ausg. 14/9. 1925.) SCHOTTLANDER.

**Ira Judson Coe**, Oakland, Kalifornien, *Herstellung von weißem Zement*. Etwa 75 Teile Kalkstein werden mit etwa 25 Teilen Labradorit, einem Aluminium-Calcium-Natriumsilicat gemischt, die Mischung auf Sintertemp. erhitzt u. gemahlen. Während des Sinterns entweicht das vorhandene Na. (A. P. 1547365 vom 4/9. 1923, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

**James B. Gocke**, Los Angeles, übert. von: **Charles A. Wilson**, Torrance, Kalifornien, *Zementmischung zum Fassen von Ölquellen*, bestehend aus Portlandzement, Natronwasserglas u. so viel W., daß die Mischung pumpbar ist. Die M. erhärtet je nach der Menge ihrer Bestandteile innerhalb einiger Minn. bis zu mehreren Tagen. (A. P. 1547189 vom 17/4. 1924, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

**Claude H. Hunsaker**, St. Louis, V. St. A., *Zementgegenstände*. Der Gehalt der zur Herst. des Zementes, aus dem die Gegenstände geformt werden sollen, benutzten Asche, Schlacke, des Ziegelmehls usw. an bas. bzw. sauren Stoffen wird bestimmt u. die ihm äquivalente Menge Säure bzw. Base dem Rohstoff beigemischt. Die Erzeugnisse sind wesentlich widerstandsfähiger gegen Luftbestandteile, als aus nicht neutralisierten Rohstoffen hergestellte MM. (A. P. 1549552 vom 11/5. 1925, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

**Soc. Lap.**, übert. von: **S. Seailles**, Paris, *Bindemittel*. Eine Schicht Aluminiumzement oder -mörtel wird mit einer Schicht gewöhnlichen Zements bedeckt u. beide gleichzeitig abbinden gelassen. Es kann auch Aluminiumzement mit hydraul. CaO trocken gemischt, die Mischung geformt u. gepreßt u. dann zum Abbinden gebracht werden. Zur Regelung der Abbindezeit kann CaCl<sub>2</sub> zugefügt werden. (E. P. 231867 vom 31/3. 1925, Auszug veröff. 4/6. 1925. Prior. 1/4. 1924.) KÜHLING.

**William H. Graveman**, Kenilworth, und **Solomon Pelletier**, Elizabeth, V. St. A., *Baustoffe*. 25—40 Teile Pech werden mit 60—85 Teilen Asche oder

Schlacke gemischt, die Mischung gemahlen, gesiebt, in einem Behälter unter Auflegen eines schweren Deckels auf etwa 100° erhitzt u. dann unter hydraul. Druck, gegebenenfalls unter Erhitzen geformt. Die geformten Gegenstände werden in Kokspulver verpackt, etwa 20 Stdn. lang bei 450°, u. dann allmählich auf 1100° erhitzt. Gegebenenfalls können die erhaltenen porigen MM. in bis zur Dünnpfl. erhitzten Asphalt getaucht werden, von dem sie etwa 5% aufnehmen. (A. P. 1549867 vom 7/6. 1924, ausg. 18/8. 1925.)  
KÜHLING.

Albert A. Alles, Pittsburgh, V. St. A., *Zusatz zu Mörtel*. Fein verteilter Koks wird mit etwa der gleichen Menge CaCl<sub>2</sub> u. einem Verdünnungsmittel, z. B. Kohlenasche, zweckmäßig auch noch etwas Holzkohlenpulver u. gegebenenfalls Ca(OH)<sub>2</sub> innig gemischt u. der Mischung Mörtel zugefügt. Die M. erhärtet stärker u. in dickerer Schicht als zusatzfreier Mörtel. (A. P. 1547713 vom 30/12. 1924, ausg. 28/7. 1925.)  
KÜHLING.

P. J. F. Kestner, Boulogne-sur-Seine, *Feuerfestes Bindemittel*. 1—10 Teile Bauxit werden mit 2 Teilen Aluminiumzement u. gegebenenfalls anderen feuerfesten Stoffen vermischt. Die Erzeugnisse werden zur Herst. u. Ausbesserung von Öfen, Ziegeln u. dgl. verwendet. Sollen porige MM. erzeugt werden, so setzt man Brennstoff zu u. glüht. (E. P. 231141 vom 11/2. 1925, Auszug veröff. 13/5. 1925. Prior. 21/3. 1924.)  
KÜHLING.

C. Swan, Los Angeles, Kalifornien, *Straßenbelag*. Den üblichen Mischungen von bituminösen u. steinigen Stoffen wird Diatomeenerde zugefügt. Z. B. werden 55—85 Teile Asphalt, 5—10 Teile Rohpetroleum, 10—35 Teile Diatomeenerde u. eine passende Menge von Steinen geeigneter Größe oder Sand gemischt. An Stelle von Sand können auch zerschnittene Haare treten. (E. P. 238219 vom 27/7. 1925, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 8/8. 1924.)  
KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. Werchowsky, *Das rechnerische Verhältnis zwischen Rohphosphatabbau und Superphosphaterzeugung*. Aufstellung einer einfachen Formel hierfür. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 452. 1925. Leningrad.)  
HEIMANN.

Chas. O. Brown, *Das Stickstoffproblem*. Ein Rückblick u. Ausblick in der Stickstofffrage. Die Möglichkeiten der Bewältigung der Forderungen der Landwirtschaft werden erörtert u. der Wunsch nach billigeren, konzentrierten Stickstoffdüngemitteln ausgesprochen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 48. 8 Seiten. 1925. Sep. New York.)  
HAASE.

Julius Stoklasa, *Läßt sich der Chilesalpeter durch andere stickstoffhaltige Düngemittel ersetzen?* Es wurden Chilesalpeter, Kaliammonsalpeter, Ammonsulfat-salpeter u. Ammoniumsulfat zu Vegetationsverss. (Gefäße aus glasiertem Ton, jedes mit 18 kg Lehm Boden [23% W.; in der Trockensubstanz 0,103% Gesamt-N u. 3,28% organ. Substanzen] gefüllt) mit Hafer u. Zuckerrüben verwendet. Es ergab sich, daß Chilesalpeter entschieden das beste N-haltige Düngemittel ist, das namentlich bei der Zuckerrübe überhaupt nicht ersetzt werden kann. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 17—21. 25—29. 1925. Prag.)  
RÜHLE.

Curt Hornemann, *Über den Einfluß der Phosphatdüngung auf die Bildung von Vitamin „B“ in der Pflanze*. Aus vorgenommenen Fütterungsverss. mit Kartoffeln, Hafer u. Klee ergab sich, daß in der verfütterten Menge, sowohl von der einen wie von der anderen Düngung, fast gleiche Vitamin B-Mengen erzeugt waren. Bei Vergleich der Ernteerträge war aber die absolute Menge Vitamin B bei P-N-K-Düngung, auf eine bestimmte Fläche Boden berechnet, gegenüber N-K-Düngung eine höhere u. deckte sich ungefähr mit dem Ernteergebnisse selbst. (Konserven-Ind. 12. 501—02. 1925. Hamburg, Univ.)  
GROSZFELD.

**O. C. Magistad**, *Der Aluminiumgehalt der Bodenlösung und seine Beziehung zur Bodenreaktion und zum Pflanzenwachstum*. Die giftige Wrkg. von l. Al-Salzen auf die Entwicklung von Gerste, Roggen, Mais, Hafer, Sojabohne, Rotklee u. Luzerne wird an Vegetationsverss. in Quarzsandkulturen mit u. ohne Zusatz von l. Al nachgewiesen. Die Löslichkeit des Al — sowohl in Nährlsgg. als auch in der natürlichen Bodenlsg. — hängt von der Rk. des Mediums ab; sie ist am kleinsten bei neutraler Rk. u. nimmt sowohl mit zunehmender saurer Rk. (von  $p_{\text{H}}$  5 an) als auch mit zunehmender alkal. Rk. (von  $p_{\text{H}}$  8,5 an) stark zu; Al fällt als Phosphat bei  $p_{\text{H}}$  5 vollständig aus, während Ca in Lsg. bleibt. — Bei starker Acidität — unter  $p_{\text{H}}$  5 — ging Luzerne in beiden Versuchsreihen ein u. die übrigen Versuchspflanzen zeigten sich sowohl durch Al als auch durch die große  $[\text{H}^+]$  stark geschädigt. Bei geringer Acidität — zwischen  $p_{\text{H}}$  5 bis 6 — wurden Gerste, Mais, u. Sojabohnen durch Al im Wachstum gehemmt, Luzerne, Rotklee, Roggen u. Hafer dagegen nicht; dagegen wirkte die oben gekennzeichnete geringe Acidität stark schädigend auf Luzerne u. Rotklee ein, weniger auf Sojabohnen u. am geringsten auf Gerste, Mais, Roggen u. Hafer. — Da auch in alkal. Böden (über  $p_{\text{H}}$  9) erhebliche Mengen von l. Al festgestellt wurden, wird der schädigende Einfluß alkal. Rk. ebenfalls auf die Ggw. von l. Al zurückgeführt. (Soil Science 20. 181—211. 1925. Univ. of Wisconsin.)

TRÉNEL.

**E. H. Reinau**, *Der Anteil der bodenbürtigen und der atmosphärischen Kohlensäure im Ackerbau*. Berichtigung von Druckfehlern u. Klarstellung umstrittener Begriffe sowie experimenteller Unterlagen in ihrer Bedeutung für die „Kohlensäurefrage“. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 5. 393—95. 1925.)

TRÉNEL.

**H. Niklas und F. Vogel**, *Sind die sogenannten sauren Düngemittel allein schuld an den ungünstigen Veränderungen der Bodenreaktion?* Unter Verneinung der Frage wird auf die Bedeutung des Basengehalts der Böden, die durch ihre geolog. Herkunft bedingt ist, hingewiesen. „Urgesteinböden“ zeigen als basenarme Böden saure Rk. zwischen  $p_{\text{H}}$  4,0 bis etwa  $p_{\text{H}}$  5,5, „Liasböden“ dagegen neutrale bis schwachalkal. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 375—81. 1925.)

TRÉNEL.

**E. Bobko und D. Druschinin**, *Einfluß einzelner Faktoren auf die Reaktion der Bodenlösung*. Vff. untersuchen die Faktoren, die die Rk. wss. Bodenlsgg. beeinflussen, indem sie die  $[\text{H}^+]$  wss. Bodenauszüge mit der von Bodenlsgg. vergleichen, die nach der Verdrängungsmethode von SCHLÖSING erhalten werden. 1. Die  $[\text{H}^+]$  der wss. Bodenauszüge ist prakt. vom Verhältnis Boden: W. unabhängig. 2. Die  $[\text{H}^+]$  der Bodenlsgg. gekalkter Böden ist kleiner als die  $[\text{H}^+]$  der Wasserextrakte, ungekalkte Böden zeigen das Gegenteil. 3. Titrationsalkalinität u.  $[\text{H}^+]$  der Extrakte sind proportionale Größen. 4. Die experimentell bestimmte u. berechnete  $[\text{H}^+]$  der Wasserextrakte gekalkter Böden erweist die Abhängigkeit der  $[\text{H}^+]$  vom Puffersystem  $[\text{CO}_2]/[\text{HCO}_3^-]$ ; durch Austreiben der  $\text{CO}_2$  wird dieses Puffersystem in die 2. Dissoziationsstufe der  $\text{H}_2\text{CO}_3$  verschoben u. die  $[\text{H}^+]$  entsprechend verringert. 5. Aus der Tatsache, daß ungekalkte Podsolböden, Torf, Rohhumus u. auch gekalkte humusreiche Böden eine größere  $[\text{H}^+]$  zeigen als die aus dem Puffersystem berechnete, wird auf die Anwesenheit stärkerer organ. Säuren geschlossen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 5. 345—67. 1925. [Lab. v. Prjanischnikow-Moskau].)

TRÉNEL.

**H. Niklas und A. Hock**, *Zur Frage der Austauschacidität der Böden und des Zusammenhanges zwischen Titrations- und aktueller Acidität*. Vff. verwenden die von BJERRUM u. GJALDBÆK vorgeschlagene elektrometr. Titration von Böden zur Kennzeichnung ihrer sauren Natur. Der Verlauf der Titrationskurven von KCl-haltigen Bodenauszügen entspricht der einer reinen  $\text{AlCl}_3$ -Lsg. u. bestätigt die diesbezgl. Auffassung von DAIKUHARA u. KAPPEN über die Säurenatur solcher

Böden. Mit Hilfe der Titrationskurve einer  $AlCl_3$ -Lsg. wird gezeigt, daß die  $[H]$  u. die Titrationsacidität „austauschsaurer“ Mineralböden voneinander abhängige Größen sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 5. 370—92. 1925. [Agr.-chem. Inst. Weihenstephan].) TRÉNEL.

M. M. McCool und A. W. Weidemann, *Über Bodenfeuchtigkeit*. (Vgl. Soil Science 18. 99; C. 1925. II. 851.) Vf. bringen verschiedene Böden in Kontakt mit einer molaren Zuckerlsg. u. bestimmen aus ihrer Konz.-Erhöhung die Wassermenge, die der Boden der Zuckerlsg. entzogen hat. (Soil Science 20. 243—46. 1925. Michigan Ag. Exp. Stat.) TRÉNEL.

P. L. Hibbard, *Was hat mit alkalihaltigen Böden zu geschehen?* (Vgl. S. 214.) Die Betrachtung wird zu Ende geführt. (Sugar 27. 443—44. 1925.) RÜHLE.

L. Greve, *Versuche zur Bekämpfung der Dasselfliegenplage mittels Arzneimittel*. Verss. mit Schwefelkalklösung, Hypol, Naphthalinsalbe verliefen nicht befriedigend. Die Dassellarven können erst nach stundenlanger, direkter Einw. der Präparate abgetötet werden. „Hypocotine“, ein Nikotinpräparat, das mit W. zusammen als Brei eingerieben wird, hatte guten Erfolg, ist aber wegen des Eintrocknens zu einer harten Kruste für die Praxis nicht zu empfehlen. (Dtsch. tierärztl. Wechr. 33. 677—80. 1925. Oldenburg.) HÜCKEL.

J. Wilhelmi und M. Bayer, *Über die Wirksamkeit von Salvinol bei der Bekämpfung der Stechmückenbrut*. Salvinol ist eine öartige Fl., die sich, in feiner Verteilung auf W. gebracht, zu einer dünnen, gleichmäßigen Schicht ausbreitet. Diese Schicht verhindert die Stechmückenbrut, sowie alle anderen auf atmosphär. Luft angewiesenen Wasserinsekten an der Atmung in erster Linie durch Verstopfung der Atemröhren, so daß diese absterben. 20 ccm Salvinol auf den qm Wasseroberfläche vernichten die Brut schon in 1—2 Stdn. Nicht auf atmosphär. Luft angewiesene makro- u. mikroskop. Lebewesen wurden durch Salvinol beim prakt. Vers. im Freien nicht angegriffen. Eine spez. Giftwrkg. des Salvinols ist mit Sicherheit nicht erwiesen. Im Vergleich mit Petroleum ist Salvinol wirksamer als dieses. (Mitt. Landesanst. f. Wasserhyg. 1925. Nr. 29. 21—24. 1925. Berlin-Dahlem.) RÜHLE.

Spieckermann, *Die Zeliopräparate, ein neues Mittel zur Vertilgung von Mäusen und Ratten*. Zeliopräparate (BAYER & Co., Leverkusen), enthalten als giftiges Prinzip Thalliumsulfat aus Abfällen der Industrie; es wirkt nicht nur im Laboratoriumsvers., sondern auch in großen Feldverss. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 546—47. 1925. Münster, Anst. f. Pflanzenschutz.) DIETZE.

Eugen Neumark, *Zur Frage der Rattenbekämpfung mit Ratin*. Auf Grund von Laboratoriumsverss. u. von prakt. Verss. im großen können Ratin u. Ratinin als wirksame Mittel zur Rattenvertilgung bezeichnet werden. Gesundheitsschädigungen bei Menschen u. Haustieren durch die beiden Mittel wurden nicht beobachtet. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 377—78. 1925. Berlin.) RÜHLE.

Alexander Luszitig, *Zur Bekämpfung der Rattenplage. Die Prüfung des Rattengiftes*. (Vgl. Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 225; C. 1925. II. 425.) Die Giftwertbest. eines Rattenvertilgungsmittels erfolgt in der Weise, daß 3—4 weiße Ratten, möglichst von gleichem Gewicht, nach 12-std. Hungern mittels eines geeigneten Köders genau dosierte, steigende Giftmengen verfüttert bekommen. Den  $\frac{1}{100}$  Teil der Giftmenge, die eine 100 g schwere weiße Ratte binnen 24 Stdn. zu töten vermag, bezeichnet Vf. als Rattengifteinheit, u. er verlangt von einem gut wirksamen Rattengift, daß es in fl. Zustande pro ccm 100 solche Einheiten (RgE.) besitze. Das von der Gesellschaft für Seuchenbekämpfung in Frankfurt a. M. hergestellte Scillapräparat Rattoxin enthält in gebrauchsfertigem Zustande pro ccm 100, in konz. Zustande 500 bezw. 1000 RgE. u. ist 1 Jahr lang wirksam.

Es wird auch ein keimhaltiges Präparat, ebenfalls mit 100 RgE. pro ccm, abgegeben, das eine Reinkultur hochvirulenter Rattenschädlinge darstellt. Da diese nach Laboratoriumsverss. in dem durch das Gift geschwächten Organismus ihre Virulenz hochgradig steigern, ist das keimhaltige Gift nur für von Menschen nicht bewohnte u. von Haustieren nicht besuchte Örtlichkeiten zu verwenden. Über die Vergiftungserscheinungen bei Ratten nach Rattoxin u. die durch dieses bewirkten patholog.-anatom. Veränderungen wird eingehend berichtet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 65. 307—10. 2 Tafeln. 1925. Frankfurt a. M.) SPIEGEL.

**Friedrich Pichler**, *Eine Methode zur Überprüfung von Trocken-(Staub-)Beizmitteln im Laboratorium*. Vf. beschreibt ein Verf., das sich schon bei Unters. von Naßbeizmitteln bewährt hat. Es wird das Auskeimen der Brandsporen auf dem infizierten u. gebeizten Saatgut in der Erde beobachtet. Mittels eines engmaschigen Gitters aus Glasstäben kann die Erdschicht über den in Holzkistchen ausgesäten Proben abgehoben werden. (Chem.-Ztg. 49. 879—80. 1925.) JUNG.

**Kurt Gerson**, Berlin, *Trennung von Mischgut, das sich aus faserigen und zersplitterbaren, spröden Bestandteilen zusammensetzt*. Das Mischgut wird der Wrkg. einer schnelllaufenden Zerkleinerungsvorr., wie z. B. einer Schlagmühle, eines Desintegrators o. dgl. ausgesetzt, wodurch die faserigen Bestandteile des Mischgutes in sich miteinander verfilztes Fasermaterial (Müllwolle) umgewandelt werden, während die zersplitterbaren, spröden Bestandteile des Mischgutes gleichzeitig zu einem Pulver von derartiger Korngröße zerkleinert werden, daß dieses Pulver sich leicht von der Müllwolle trennen läßt. (D. R. P. 411270 Kl. 1a vom 7/5. 1924, ausg. 15/7. 1925.) OELKER.

**Kurt Gerson**, Berlin, *Trennung von Mischgut, das sich aus faserigen und zersplitterbaren, spröden Bestandteilen zusammensetzt*. Die Verarbeitung des Mischgutes nach dem Hauptpat. wird in der Weise ausgeführt, daß die Zerkleinerung des Gutes in einer schnelllaufenden Mühle o. dgl. so weit getrieben wird, daß sich eine Müllwolle ergibt, die, ohne geholländert zu werden, auf Rohpappe verarbeitet werden kann, indem sie unmittelbar der Zeugbütte zugeführt wird. — Die hierbei entfallenden zersplitterbaren spröden Bestandteile des Gutes zerfallen in ein so feines Pulver, daß es in einem Wasserstrom schwebend bleibt. Es kann daher mit Vorteil einer Kanalisation zugeführt werden, in der es durch die Abwässer infolge seiner Feinheit mitgerissen wird, u. in der es sich mit den Fäkalien mischt u. einen Gemengedünger bildet. (D. R. P. 412750 Kl. 1a vom 12/6. 1924, ausg. 27/4. 1925. Zus. zu D. R. P. 411270; vorst. Ref.) OELKER.

**J. S. G. Telfer**, London, *Düngemittel*. Es wird eine wss. Lsg. hergestellt, welche Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ , Kainit,  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthält. (E. P. 231021 vom 3/5. 1924, ausg. 16/4. 1925.) KÜH.

**Albert Widdis**, Tawas City, V. St. A., *Bodenverbesserung für Pflanzanzüchtungszwecke*. Dem Boden wird ein wasserbindender hochkolloider Stoff, vorzugsweise gemahlener Bentonit, zugesetzt. (Can. P. 244187 vom 26/5. 1924, ausg. 4/11. 1924.) KÜHLING.

**The Quaker Oats Company**, übert. von: **Carl Shelley Miner**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Verfahren zum Beizen von Saatgut*. Das Saatgut oder andere pflanzliche Stoffe werden mit wss. Furfurolsgg. behandelt. — Z. B. werden Weizenkörner 1—3 Stdn. in einer wss. 0,05—0,1%ig. Furfurolsg. geweicht, das Saatgut alsdann abtropfen gelassen u. zum Trocknen ausgebreitet; oder man taucht das Saatgut während 5 Min. in eine 7%ig. Furfurolsg. u. behandelt es wie vorher weiter. Das Saatgut ist alsdann völlig frei von lebenden Pilzsporen ohne Einbuße der Keimfähigkeit. Gegenüber der Verwendung einer wss.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg. bietet diejenige des nicht flüchtigen Furfurols den Vorteil einer schnelleren Wrkg. in ge-

ringeren Konz., andererseits zerstört z. B. ein 6-st. Weichen von Weizen in einer 0,5%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg. vollkommen die Keimfähigkeit des Getreides (hierzu vgl. auch E. P. 203692, F. P. 570532; C. 1925. I. 1833). (E. P. 218616 vom 11/2. 1924, ausg. 27/8. 1925. A. Prior. 5/7. 1923. F. P. 576301 vom 24/1. 1924, ausg. 14/8. 1924. A. Prior. 5/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Mittel zur Schädlingsbekämpfung*, gek. durch die Verwendung des von der Red. von Nitroverbb. abfallenden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schlammes als solchen, bezw. in getrocknetem Zustande, u. zwar für sich allein oder mit Stoffen, welche insekticid oder fungicid oder die Haftfähigkeit erhöhend wirken, oder nach seiner Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu pulverigem Fe-Sulfat oder seine Verwendung bei der Herst. von arsen- oder arsenigsauren Salzen. — Die mit dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schlamm auf Pflanzenteilen hergestellten Spritzflecken sind gut sichtbar, u. die Brühe läßt sich gut verspritzen. Der getrocknete feine schwarze Staub läßt sich leicht verstäuben u. kann auch mit W. oder Benetzungsmitteln, wie Sulfitech- oder Harzsaltzlg., verspritzt werden. Ferner lassen sich die bekannten Insekticide u. Fungicide, wie S, Cu, Cu-Verbb., As-Verbb., Teeröle, Petroleumöle oder -rückstände durch den  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schlamm vorteilhaft strecken, an Stelle von Kieselgur,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Tonerde. Mischungen von Salzen der  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  oder  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  u. Eisenschlamm verbrennen in keiner Weise die Pflanzenteile, da die gegebenenfalls frei werdenden Säuren durch das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebunden werden. Durch Mischung von Schweinfurtergrün mit dem Schlamm erfolgt eine Unschädlichmachung gegebenenfalls frei werdender  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Auch als Unterlage für ein Mittel zur *Unkrautbekämpfung* (HEDERICH) kann der Schlamm benutzt werden; so durch Mischung mit  $\text{FeSO}_4$  oder dessen Lsgg. oder noch besser durch Umwandlung in ein trockenes pulveriges Fe-Salz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch Verkochen des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schlammes mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  erhält man pastenförmige Prodd., die entweder unmittelbar verwendet werden, oder nach Absaugen von der Mutterlauge u. Trocknen, als Verstäubungsmittel dienen können. (D. R. P. 419461 Kl. 451 vom 5/7. 1924, ausg. 29/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung von Verstäubungspulvern mit insekticider Wirkung*. (D. R. P. 419462 Kl. 451 vom 22/6. 1922, ausg. 29/9. 1925. — C. 1925. II. 426 [A. P. 1532631 u. F. P. 563661].) SCHOTTLÄNDER.

**James Wright van Meter**, San Francisco, California, V. St. A., *Verfahren zur Erzeugung giftiger Gase*. Zu dem Ref. nach F. P. 545209: C. 1923. II. 393 ist folgendes nachzutragen: Die gelochte Kapsel (Patrone) enthält außer den Metallteilchen u. feuchten Sägespänen auch noch  $\text{CN}$ -Salze u. Öl. Durch die Einw. von  $\text{Cl}_2$  wird außer Wärme u.  $\text{AsCl}_3$  auch  $\text{CNCl}$  entwickelt, während die Ggw. von Öl zur Erzeugung der Rauchwolke dient, die überschüssiges  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{CNCl}$  aufnimmt. Die mit Öl u. etwas W. getränkten Sägespäne verteilen die Metallteilchen in gleichmäßiger M. in der Patrone u. verhindern eine Ansammlung der schweren Teilchen an dem einen Patronenende. Die dichte Rauchwolke zeigt außerdem die Bekämpfungsstelle der Schädlinge deutlich an, so daß unberechtigte Personen fern bleiben. (D. R. P. 419323 Kl. 451 vom 20/12. 1921, ausg. 29/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Charles Dickens**, Oakland, California, *Herstellung eines Parasitenvertilgungsmittels*. Kurzes Ref. nach A. P. 1536379; C. 1925. II. 492. Nachzutragen ist folgendes: Zur Herst. des *Bariumsulfoselenids* bezw. *Bariumsulfotellurids* trägt man das bezügliche Metalloid in eine gesätt. wss. Lsg. von  $\text{BaS}$  ein. Die Prodd. finden als Parasitenvertilgungsmittel aller Art Verwendung, so gegen *Obstbaumschädlinge* oder gegen *Bohrmuscheln* u. andere im Meerwasser lebende Parasiten, die sich an den unter W. befindlichen Holzteilen ansetzen. In Holzpfähle werden die Lsgg.



der Prodd. unter Druck eingepreßt. (F. P. 594151 vom 26/2. 1925, ausg. 8/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Ruric C. Roark**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus feingepulvertem As. Reines metall. As oder As-haltiges Erz wird für sich oder mit Sand, Ton, Quarz, Kalkstein oder anderen inerten Stoffen, die als Zusätze zu insekticiden Mitteln Verwendung finden, zu einem feinen Pulver vermahlen. Es findet wie Pb-Arseniat zum Bestäuben oder Bespritzen von Pflanzenteilen Verwendung u. tötet die Schädlinge ab, ohne den Pflanzenwuchs zu benachteiligen. Man kann es auch mit S, Bordeauxbrühe oder Nicotinsgg. zusammen benutzen. (A. P. 1553112 vom 16/7. 1923, ausg. 8/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Charles O. Nelson, John F. Mc. Dermott, Thomas W. Lanigan, Greeley**, Nebraska, und **Arthur F. Mullen**, Omaha, Nebraska, V. St. A., *Mittel zum Abhalten von Insekten von Vieh jeglicher Art*, bestehend aus einem Gemisch von NaCl, S u. Ca(OH)<sub>2</sub>. — Das Mittel wird dem Viehfutter beigemischt u. bewirkt während des Gebrauches unangenehm riechende Ausdünstungen durch die Hautporen von Kühen, Pferden u. anderem Vieh, die schädliche Fliegen u. andere Insekten verhindern, sich an den Tieren festzusetzen. Es wirkt außerdem günstig auf die Verdauung u. ist ohne schädliche Wrkg. auf die Milch von Kühen. (A. P. 1553002 vom 16/2. 1924, ausg. 8/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Herstellung fein verteilter, schleimiger Kupferbrühen* für die Schädlingsbekämpfung, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 416899 den Cu-Brühen Sulfurierungsprodd. von pech- u. harzartigen aromat. bezw. hydroaromat. Körpern hinzufügt. — Geeignete pech- oder harzartige aromat. oder hydroaromat. Körper sind z. B. *Naphtholpech*, *Cumaronharz*, *synthet. Harze aus Phenolen u. Aldehyden*, *Kolophonium* u. andere *Naturharze*, ferner *Harze u. Pech des Urteers*. Die *Sulfonierungsprodd.* dieser Stoffe zeigen gegenüber den Salzen aromat. Sulfosäuren den Vorteil, daß sie in teilweise erheblich niedrigerem %-Gehalt den Cu-Brühen zugesetzt werden können u. eine noch feinere Verteilung des Cu-Nd. bewirken. Die mit ihnen gewonnenen schleimigen, fein verteilten Cu-Brühen können auch für andere techn. Zwecke, wie in der *Färberei* oder in der *Desinfektionstechnik*, Verwendung finden, u. zwar sowohl in neutraler oder schwach saurer oder schwach alkal. Lsg. Für die *Schädlingsbekämpfung* können ihnen noch andere Fungicide u. Insekticide, wie As-Verbb. oder S bezw. S-haltige Verb., einverleibt werden. Beispiele für die Herst. von *Cu-Brühen* unter Verwendung von CuSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> u. *anthracenpechsulfosaurem* bezw. *naphtholpechsulfosaurem Ca* sind angegeben (hierzu vgl. auch F. P. 531796 u. Schwz. P. 92047; C. 1922. II. 796). (D. R. P. 419460 Kl. 451 vom 21/5. 1921, ausg. 29/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 416899; C. 1925. II. 2087.)

SCHOTTLÄNDER.

**H. Weil**, München, *Mittel zur Schädlingsbekämpfung*, dad. gek., daß man *Dichlordiphenylmethane*, u. zwar entweder die einzelnen Isomeren oder Gemenge dieser entweder mit anderen wirksamen oder indifferenten Zusätzen oder ohne diese in gasförmiger, fl. oder fester Form verwendet. — Die durch Kondensation von CH<sub>2</sub>O mit Chlorbenzol oder durch Chlorieren von *Diphenylmethan* oder durch *Red.* der entsprechenden *Benzophenone* darstellbaren *Dichlordiphenylmethane* sind entweder fest oder bilden dicke, über 300° sd. Öle. Bei 15° sind sie nicht flüchtig, riechen, namentlich in der Verd., nicht unangenehm u. bilden für sich oder im Gemisch mit anderen wirksamen oder indifferenten Stoffen ausgezeichnete Mittel zur Vernichtung von Schädlingen in allen Stadien des Generationswechsels. (D. R. P. 419324 Kl. 451 vom 9/8. 1923, ausg. 26/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)**, Berlin (Erfinder: **Karl Görnitz**, Berlin-Steglitz, und **Hans Goebel**, Berlin-Schöneberg), *Mittel gegen Pflanzen- und Tierschädlinge*, gek. durch die Verwendung von *Diricindsulfosäuren*

oder deren Salzen zur Erhöhung der Benetzungs- u. Haftfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln. — *Diricindisulfosturen* oder deren Salze (sogenannte *Turkonöle*) zeigen gegenüber dem gewöhnlichen *Türkischrotöl*, das zwar auch die Benetzungs- u. Haftfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln steigert (vgl. hierzu auch F. P. 577767 u. Schwz. P. 107551; C. 1925. II. 2087), den Vorteil, daß beim Gebrauch von Erdalkali- oder Schwermetallsalze enthaltenden Spritzfl., wie Cu-Ca-Brühen, As-Salzbrühen, BaCl<sub>2</sub>-Lsgg. oder Polysulfidbrühen keine Metallseifen u. andere Reaktionsprodd. gebildet werden, durch welche entweder die Spritzen verstopft oder starke Pflanzenschädigungen, besonders bei As-Salzbrühen infolge B. in W. l. As-Verbb., verursacht werden. Ferner können sich beim Ansetzen der Turkonöle enthaltenden Spritzfl. mit hartem W. keine flockigen Ausscheidungen von Ca-Seifen bilden. Die erforderliche Menge der Diricindisulfosturen liegt in der Regel nicht über 1%. Zur Herst. einer gut benetzenden u. haftenden *Schweinfurtergrün-Ca-Brühe* wird z. B. Schweinfurtergrün in W. aufgeschwemmt, frisch gelöschtes Ca(OH)<sub>2</sub> mit W. verührt u. Turkonöl in W. gel., worauf man die 3 Komponenten unter Umrühren zusammengießt. — In ähnlicher Weise erhält man aus CuSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> u. Turkonöl eine gut haftende *Cu-Ca-Brühe*. (D. R. P. 419390 Kl. 451 vom 18/5. 1924, ausg. 28/9. 1925.)  
SCHOTTLÄNDER.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Prentice Winchell, *Die Geschichte der Eisenbehandlung*. Die Abhandlung bringt Bilder von RÉAUMUR, R. F. MUSHET, D. TSCHERNOFF, A. MARTENS, H. C. SORBY, F. OSMOND, H. LE CHATELIER, Baron H. Freiherr JÜPTNER VON JONSTORFF, Sir W. ROBERTS-AUSTEN, J. E. STEAD, G. CHARPY, J. A. BRINELL, F. W. TAYLOR, M. WHITE, H. M. HOWE u. A. SAUVEUR. (Iron Age 116. 593 bis 604. 1925.)  
WILKE.

H. W. Gillett, *Emsige metallurgische Forschung*. Einige der bedeutenderen, laufenden Forschungsarbeiten des U. S. Bureau of Standards werden besprochen. Für militär. Zwecke wird die Abnutzung der Kanonen, die Anwendung der luftgehärteten Stähle u. die gespritzten Überzüge untersucht. Andere Themen sind u. a.: Schnelldrehstahl, Duralumin, Widerstand der Ag-Legierungen gegen Anlaufen, Chromierung, Korrosion, Eigenschaften von Metallen u. Legierungen bei hohen Temp., Gußeisen für Emaillierung, Gase in Metallen, Abschreckprobleme, reines Zn u. dessen Allotropie, reines Fe u. Legierungen, Abnutzung, metallograph. Ätzflüssigkeiten, Krystallstruktur, Wrkg. starker Kaltbearbeitung, „Kugelmachen“ von hoch C-haltigen Stählen, D. von Legierungsstählen usw. (Iron Age 116. 536 bis 542. 1925. Bureau of Standards.)  
WILKE.

R. S. Handy, *Erztrübedichtigkeitsmesser geeignet beim Flotationsverfahren*. Es wird ein einfacher, aber zuverlässiger App. beschrieben zur quantitativen Messung von Erztrübedichtigkeiten in Anlehnung an FAHRENWALDS Flotationsapp. (Chem. Metallurg. Engineering 19. 77; C. 1919. II. 571. 841.) (Engin. Mining Journ.-Press 120. 536. 1925.)

—, *Erztrübeverteiler für Flotationszellen*. Ein Verteiler wird beschrieben, bei dem die Erztrübe durch eine zentrale Pfeife emporsteigt, die mit vier vertikal angeordneten u. jeder Zelle gegenüberliegenden Öffnungen versehen ist. Die Verteilung bleibt auch gleichmäßig bei wechselndem Zufuß. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 536. 1925.)  
SITTIG.

Konrad Hofmann, *Mafnahmen zur Begünstigung der indirekten Reduktion im Hochofen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 31. 172; Ztschr. f. angew. Ch. 38. 715; C. 1925. II. 1591. 2021.) Vf. erläutert die Einflüsse, die der indirekten Reduktion des Fe im Hochofen entgegenwirken, nämlich Verschlackung, Sinterung, Ver-

schweißung u. Gasdiffusion; ferner wird auf die Vorteile der Verhüttung von Fein-  
erzen hingewiesen. (Stahl u. Eisen 45. 1709—11. 1925. Breslau.) LÜDER.

**Rudolf Schenck**, *Die Verwendung von Sauerstoff und sauerstoffreicher Luft bei den Frischverfahren*. Die theoret. Betrachtungen ermutigen zu weiteren prakt. Verss. bei den metallurg. Verff. zur Fe- u. Stahlerzeugung. (Stahl u. Eisen 45. 1596—1602. 1925. Münster in W.) WILKE.

**G. Bulle**, *Siemens-Martin-Ofen mit Wärmegleichgewicht*. Vf. beschreibt einen Siemens-Martin-Ofen nach der Bauart ISLEY. (Stahl u. Eisen 45. 1711—12. 1925. Düsseldorf.) LÜDER.

**Jacques Guyot**, *Dissoziation des Generatorgases durch die Wärmespeicher des Martinofens*. Durch die Unterss. wird das Vorhandensein einer Veränderung des Generatorgases beim Durchgang durch den Wärmespeicher nachgewiesen. Dieser Vorgang wird durch die verschiedenen Arten Metalloxydstaub, der sich in den Kammern niedersetzt, beeinflusst. Der Einfluß steigt mit der Höhe der Temp., der Länge des Aufenthaltes in den Speichern u. dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen. Eine Verminderung der Kohlenwasserstoffe u. des Methans (besonders bei 600—900°), aber eine Vergrößerung des Gehaltes an CO<sub>2</sub> konnte festgestellt werden. Doch lassen diese u. weitere Ergebnisse noch ein Teil Fragen ungelöst. (Rev. de Métallurgie 22. 515—20. 1925.) WILKE.

**Rudolf Hennecke**, *Dampfgewinnung für Gaserzeuger unter Ausnutzung des Ofenkühlwassers*. Bei inniger Durchmischung von Wasserdampf u. Luft werden die besten Ergebnisse erzielt, dabei ist der Dampfzusatz durch Anfeuchter unter Ausnutzung des Ofenkühlwassers besonders empfehlenswert wegen guter Betriebsergebnisse u. einfacher Betriebsüberwachung. (Stahl u. Eisen 45. 1602—04. 1925. Brandenburg a. d. Havel.) WILKE.

**E. Faust**, **E. Piwowarsky** und **F. Meyer**, *Die wärmewirtschaftliche Einstellung des Kuppelofens*. (Vgl. Stahl u. Eisen 45. 1017; C. 1925. II. 1307.) Eine Erörterung zu dem von den beiden letzten Vff. unter gleichem Titel veröffentlichten Aufsatz. (Stahl u. Eisen 45. 1670—72. 1925. Clausthal i. H., Aachen, Winterthur.) LÜDER.

**Viktor Zsák**, *Der Moore-Rapid-Elektroofen*. Der Ofen gehört zu den neueren Konstruktionen, die durch kurze Einschmelzzeit die Wärmeverluste verringern wollen. Der Ofen, der amerikan. Ursprungs ist, wird beschrieben u. die Schmelzresultate eines 4t-Ofens mitgeteilt. Die Elektrizitätszentrale wird in der ersten Hälfte der Charge fast doppelt so hoch wie in der 2. Hälfte belastet, worauf man bei der Entwerfung einer solchen Elektroanlage Rücksicht nehmen muß. (Gießereiztg. 22. 589—94. 1925. La Felguera, Spanien.) WILKE.

**Hans Nathusius**, *Elektrische Öfen zur Wärmebehandlung von Eisen und Stahl in Amerika*. Elektr. beheizte Zementieröfen mit rotierendem Herd, wie sie in der Nash Motor Co. in Kenosha vom Vf. besichtigt wurden, werden beschrieben. Sie bestehen aus gewöhnlichem Mauerwerk, das mit Flußeisenblechen u. Trägern bewehrt ist. Zwischen dem Mauerwerk u. dem Eisenblech ist eine 25,4 cm starke Schicht Isoliersteine aus Infusorienerde eingebaut, so daß die Öfen sehr wenig Wärme ausstrahlen. Die Öfen weisen folgende Vorteile auf: Gleichmäßige Temp., vollständiges Durchglühen des Gutes, automat. Temperaturkontrolle, Fehlen der Verbrennungsgase, gute Abdichtung gegen umgebende Luft, event. kann im Vakuum oder unter Druck geglüht werden; Raumersparnis, da keine Verbrennungskammern erforderlich sind; hoher therm. Nutzeffekt usw. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 29. 459—64. 1925. Berlin.) WILKE.

**J. S. G. P.**, *Perlit in Gußeisen*. Nach kurzer Erwähnung des Schrifttums u. der allgemeinen Struktur u. Erscheinung des Perlits unter dem Mkr., werden die verschiedenen Perlitformen für sich u. in Beziehung mit anderen Bestandteilen be-

sprochen. Die Ausführungen, die reich illustriert u. mit prakt. Beispielen versehen sind, zeigen vor allem den großen Einfluß, den Unterschiede in rein mechan. Verteilung auf die Struktur haben u. wie diese Unterschiede durch chem. oder wärmetechn. Bedingungen entstanden sind. (Metal Ind. [London] 27. 189—92. 219—21. 315—18. 1925.)

WILKE.

**Henry D. Hibbard**, *Oberflächenrisse in gewalztem Eisen*. 9 verschiedene Arten der Risse unterscheidet Vf., die er einzeln bespricht u. deren Kennzeichen er gegeneinander abzugrenzen sucht. Die Entstehungsursachen spielen dabei eine bedeutende Rolle. (Iron Age 115. 1837. 1879—80. 116. 77. 124—25. 1925. Plainfield, N. Y.)

WILKE.

**Mich. Kornatschewsky**, *Die Bedingungen der regelmäßigen Wärmebehandlung des Schnelldrehstahls*. Der Stahl muß zur Erzeugung eines gleichmäßigen Martensitgefüges bis etwa 1000° u. zur Erzeugung eines polyedr. bis etwa 1150° erhitzt werden, wobei die Art des Abschreckens von geringer Bedeutung ist. Die Polyederstruktur ist in der Praxis stets anzustreben. Die Anlaßtemp. darf bei Martensitgefüge 550° nicht überschreiten u. soll bei polyedr. Aufbau bei rund 600° liegen. Beim Ausglühen muß bis zur Umwandlungtemp. (840—850°) erwärmt u. dann sehr langsam abgekühlt werden. (Stahl u. Eisen 45. 1569—70. 1925. PUTILOW-Werke, Petersburg.)

WILKE.

**Henning Flodin**, *Ein neues direktes Verfahren zur Herstellung von Stahl*. Eine Mischung von schwed. Hämatit-Fe., engl. Steinkohle u. schwed. Holzkohle werden in einem elektr. Ofen zusammengeschmolzen. Keine Entfernung des P u. S ist in besonderen Öfen nötig; diese Bestandteile gehen ohne weiteres in die Schlacke. Das gewonnene Eisen hat einen geringen C-Gehalt (0,02%). Es ist ähnlichem Eisen nach angestellten Unterss. überlegen, vermutlich durch die Abwesenheit von Gasen u. kleinen Schlackenteilchen. (Metal Ind. [London] 27. 269—71. 1925. Stockholm.)

WIL.

**Erich Heymann**, *Untersuchungen über die Längenänderungen an Kohlenstoffstählen*. Die Arbeit von L. E. DAWEKE (Stahl u. Eisen 45. 786; C. 1925. II. 981) stellt die Bestätigung einer früher vom Vf. ausgesprochenen Anschauung dar. Auf Grund der Dichteänderungen war er — wenigstens für die Umwandlung bei niedriger Temp. — zur Überzeugung gekommen, daß die Rk. Austenit → Perlit über den Martensit geht. (Stahl u. Eisen 45. 1639—40. 1925. Frankfurt a. M.)

WILKE.

**H. J. French und O. Z. Klopsch**, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens der Kohlenstoffstähle beim Abschrecken*. Der durch rasche Abschreckung herabgedrückte Umwandlungspunkt liegt bei normaler Härtetemp. zwischen 375 u. 435°. Die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit bei Stählen mit 0,85% C ist 160°/sek. Sie steigt sowohl durch Erhöhung als auch durch Verminderung des C-Gehaltes u. ist z. B. bei 0,40 u. 1,25% C 250°/sek. Die Wirksamkeit der Abschreckfl. liegt in folgender Reihenfolge: 5%ig. NaOH bei 20°, 10%ig. NaCl-Lsg. bei 20°, 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20°, W. bei 20°, W. bei 60—100°. Die Öle liegen in dieser Reihenfolge zwischen W. von 40 u. 90°. (Stahl u. Eisen 45. 1571—72. 1925.)

WILKE.

**P. Niclau**, *Einfluß des Härtens und des Anlassens auf die elektromotorisch-thermoelektrische Kraft einiger Stähle*. Die Kurven, deren Abszissen die elektromotorisch-thermoelktr. Kraft in Millivolt u. die Anlaßtemp. sind, bestehen aus 2 Geraden die sich in einem stumpfen Winkel schneiden. Der über 250—300° liegende Teil der Kurve ist horizontal, während der andere unter 250° liegende Teil mehr oder weniger geneigt ist. Der Schnittpunkt der beiden Geraden stimmt genau mit der Änderung der Festigkeitskurve überein, weshalb es naheliegend ist, für beide Erscheinungen dieselbe Ursache anzunehmen, nämlich den Austenit. (Rev. de Métallurgie 22. 539—44. 1925.)

WILKE.

**F. Johnson**, *Einige Beobachtungen über Sauerstoff in Kupfer*. Es werden die Vorteile u. Nachteile von „zähem“, d. h. noch kleine Mengen O<sub>2</sub> enthaltendem u.

von desoxydiertem Cu besprochen. Danach scheint Cu mit einem geringen Gehalt an O<sub>2</sub> besser als reines Cu sich zu Zwecken zu eignen, in denen hohe elektr. Leitfähigkeit verlangt wird. Auch zu Legierungszwecken ist diese Art Cu durchaus brauchbar, ebenfalls für die meisten Konstruktionsteile; immerhin kann nicht ge-  
leugnet werden, daß es desoxydiertem Cu unterlegen ist, wo reduzierende Gase bei hohen Temp. einwirken, wo große mechan. Beanspruchungen stattfinden u. auch beim Schweißen. (Metal Ind. [London] 27. 205—09. 1925. Municip. Techn. School, Birmingham.) WILKE.

**Georg Eger**, *Die Anwendung des elektrischen Stromes bei der Kupfergewinnung*. Der elektr. Strom wird zur Kupfergewinnung angewendet entweder elektrolytisch unter Verwendung wss. Lsgg. (Raffinationsverf. mit Hilfe l. Anoden, Laugen mit unl. Anoden) oder elektrothermisch (elektrotherm. Kupfergewinnung aus Erzen, Umschmelzen des Kupfers u. seiner Legierungen). Die dazu nötigen Anlagen werden beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. (Apparatebau 36. 263—65. 277—78. 288—91. 1924.) NEIDHARDT.

**H. Hanemann**, *Darstellung der Rekrystallisationserscheinungen auf Grund der Korngrößenänderung bei Warmformung*. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 316—19. 1925. Berlin. — C. 1925. II. 1487.) LÜDER.

**Marcel Fourment**, *Die mineralischen Vorkommen der Erde. VI. Das Chrom*. (V. vgl. Rev. de Métallurgie 22. 170; C. 1925. I. 2465.) Vf. bespricht das Chrom u. zwar allgemeine Bemerkungen, Vorkommen, Gewinnung, Weltproduktion u. Bedeutung. (Rev. de Métallurgie 22. 302—9. 1925.) WILKE.

**Schulte**, *Der Einfluß des Cers auf Aluminium*. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Wrkg. des Cers ist ein außerordentlich großer. Die Verwendung eines Mischmetalles mit nur 45% Cer schließt die Erzielung zuverlässiger Resultate aus. Eine Bemerkung wird zur *N-Best.* in Al — Indicator Jodeosin — gemacht. (Metall u. Erz 22. 452. 1925.) WILKE.

**Leon P. Hills**, *Zeitweilige Bewegung und Dekantation*. Das beschriebene System eignet sich für kleine Cyanidwerke. Durch Eindringen von Luft in den unteren Teil des Systems wird ein zwangsmäßiger Umlauf der Cyanidlg. erhalten. Ist das gesamte Au oder Ag gelöst, so läßt man absitzen u. kann leicht dekantieren. (Engin. Mining Journ.-Press 120. 378. 1925.) WILKE.

**J. H. Andrew und Robert Hay**, *Kolloidale Abscheidungen in Legierungen*. Ein Kolloid wird allgemein als ein mit Elektrizität geladenes Teilchen angesehen. Da Vf. annimmt, daß der  $\gamma$ -Bestandteil als atom. oder molekulares Dispersoid vorhanden ist, so müßte elektr. Entladung der Teilchen unter dem Mik. beobachtbare Veränderungen hervorrufen. Es zeigte sich auch, nachdem ein Stück  $\beta$ -Legierung bei 450° einige Zeit Wechselstrom ausgesetzt war, ein harter grauer Bestandteil, der sich nach längerer Zeit so stark vergrößerte, daß er photographiert werden konnte. Der  $\gamma$ -Bestandteil zeigte sich in Form von Kügelchen, die den Eindruck erweckten, daß sie sich um bestimmte Zentren innerhalb der Masse gebildet hätten. (Metal Ind. [London] 27. 212. 1925.) WILKE.

**J. W. Donaldson**, *Thermische Leitfähigkeit von industriellen Nichteisenlegierungen*. Die Legierungen im gegossenen Zustande haben im Vergleich zum Cu eine niedrige therm. Leitfähigkeit. Die Werte schwanken von 0,067 beim Monel-Metal bis zu 0,242 beim 70:30 Messing. Allgemein wächst die Leitfähigkeit der verschiedenen Legierungen mit wachsender Temp. Sn-Cu-Legierungen haben eine geringere therm. Leitfähigkeit als Zn-Cu-Legierungen, während sie bei Zn-Sn-Cu-Legierungen mit dem relativen Anteil von Zn u. Sn sich ändert. Ni in größerer Menge bewirkt in jeder Legierung eine starke Verschlechterung der therm. Leitfähigkeit. (Metal Ind. [London] 27. 216. 1925.) WILKE.

**Harry Hyman**, *Die Eigenschaften einiger Aluminiumlegierungen*. Sandguß-aluminiumlegierungen, die für Konstruktionsteile verwendet werden, besitzen allgemein eine niedrige Zähigkeit u. werden außerdem sehr leicht durch Korrosion zerstört, wenn sie als Teile von App. auf Schiffen benutzt werden. Gute Legierungen müssen mindestens folgende Eigenschaften haben: 5 t Streckgrenze, 10 t pro 6,4 qcm Bruchfestigkeit u. 5% Dehnung, außerdem muß der Salzwasservers. ohne großen Gewichtsverlust bestanden werden. Die Legierung B. S. 7, die Cu, Ni, Fe u. Mg enthält, ergab die besten Resultate. Sie kann wiederholt ohne besondere Änderung ihrer Eigenschaften geschmolzen werden. Wird der Mg-Gehalt erhöht, so resultiert eine Legierung, die eine um 50° höhere Wärmebehandlung verträgt, als sonst üblich ist u. deren Erhitzungsdauer dementsprechend beträchtlich vermindert werden kann, was von Vorteil ist. (Metal Ind. [London] 27. 213—15. 238—41. 1925.)

WILKE.

**W. Guertler und T. Liepus**, *Chemische Beständigkeit einer Anzahl Metalle und Legierungen besonders mit Molybdängehalten*. Vf. haben eine Reihe von Mo-haltigen Legierungen auf ihre Beständigkeit in den verschiedensten Lsgg. — anorgan. u. organ. Säuren, Alkalien, S-Alkalien, einigen Chloriden — geprüft. Folgende Legierungen wurden nicht angegriffen: Ni-Cr-Co u. Ni-Cr-Mo von HNO<sub>3</sub>; Ni-Si-Mo, Ni-Co-Mo u. Co-Mn-Mo von HCl. Seewasserbeständig sind eine Reihe von Legierungen. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 310—15. 1925. Berlin.)

LÜDER.

**W. G. Johnson**, *Wachstum in Spritzgußlegierungen mit Zink als Hauptbestandteil*. Bemerkungen über Spritzgußlegierung: 92 Zink, 5 Aluminium, 3 Kupfer. Von der Legierung mit 2,92% Cu u. 4,87% Al wurde die Abkühlungskurve aufgenommen u. Zugstäbe bei Temp. von 466—482° gegossen. Die Zugstäbe wurden zum Teil in Dampf von 93 ± 2,8° aufbewahrt u. jede 50 Stdn., zum Teil bei 93 bis 102° in einem Ofen aufbewahrt u. davon jede 25 Stdn. einige untersucht. Die Probestäbe für Wachstum- u. Gewichtsunterss. wurden in W. u. Paraffin bei 100° u. in Paraffin u. Dampf behandelt. Die Zugverss. lassen erkennen, daß nach etwa 150 Stdn. die Zugfestigkeit des feuchtbehandelten Metalls im Vergleich zum trocken behandelten schnell nachläßt. Auch die Resultate über die Zähigkeit sind interessant. Sehr brüchige Stücke wurden längere Zeit über 258°, dem Transformationspunkt, gehalten u. dann abgeschreckt, worauf die Brüchigkeit verschwunden war. Eine Gewichtszunahme wird durch O<sub>2</sub> u. nicht konstitutionelle Änderungen hervorgerufen. Das Wachstum wird durch Oxydation u. Vergrößerung der Korngröße bewirkt. Kleine Zusätze von Ni u. Mg zu den beschriebenen Legierungen vermindern das Wachstum stark u. beeinflussen auch die Zugfestigkeit günstig. (Metal Ind. [New York] 23. 322—23. 362—63. 1925. Precision Castings Co., Inc., Syracuse [N. Y.]

WILKE.

**F. Ostermann**, *Über die Gleichgewichte im flüssigen System Fe-Cu-Mn bei wechselnden geringen C-Gehalten*. Vf. betrachtet die in der Literatur vorhandenen Widersprüche bezüglich des Systems Fe-Cu u. stellt die vollkommene Mischbarkeit beider im fl. Zustande fest. Sobald jedoch C hinzutritt, fließen beide Stoffe in 2 Schichten auseinander. Setzt man nun Mn hinzu, so schließt sich die Lücke wieder. Die erhaltenen Werte sind in einem Diagramm vereinigt. Der Arbeit sind einige Schließbilder beigegeben. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 278—82. 1925. Berlin.)

LÜDER.

**C. H. M. Jenkins**, *Die physikalischen Eigenschaften von Kupfer-Cadmiumlegierungen, die reich an Cadmium sind*. Die mechan. Eigenschaften werden untersucht an Legierungen bis zu 5% Cu, sowohl in gegossenem, gewalztem als auch in angelassenem Zustande. Die Wrkg. auch kleiner Zusätze von Cu zum Cd besteht in der B. eines 2. Bestandteiles CuCd<sub>3</sub>, wodurch die Zugfestigkeit u. Brinell-

härte der Legierung ansteigt u. das Kornwachstum des Cd beim Anlassen verhindert wird. Die Brinellhärtezahl steigt von ungefähr 25 auf 50 durch Zusatz von 4,8 Gew.-% Cu, sowohl bei gegossenen wie angelassenen Legierungen. Gleichzeitig hebt sich bei Gußmaterial die Zugfestigkeit von 5,4 t/sq. in. auf 9,8 t/sq. in. u. fällt die Dehnung von 52 auf 0%. Angelassenes Cd zeigt eine Zugfestigkeit von 4,35 t/sq. in., die bei 2,90% Cu-Zusatz auf 9,05 t/sq. in. steigt, während die Dehnung von 57 auf 24% fällt. Zusatz von mehr als 3% Cu verbessert die mechan. Eigenschaften des Cd nicht, da ein zu großer Anteil eines brüchigen Bestandteiles dann vorhanden ist. (Metal Ind. [London] 27. 209. 1925.) WILKE.

**D. Stockdale**, *Die  $\alpha$ -Phasengrenze im Kupfer-Zinnsystem*. Die Unterss. zeigen, daß das  $\alpha$ -Gebiet breiter ist als früher gefunden wurde; es reicht bis zu 16% Sn, bei gewöhnlicher Temp. Die früheren Autoren haben nicht die sehr langsame Diffusion der betreffenden Legierungen berücksichtigt. Dieses Ergebnis ist ohne Einfluß auf den Gießbetrieb, denn das Material besteht, wenn es in üblicher Weise gegossen wird, aus  $\alpha$ - u.  $\delta$ -Teilen u. der harte  $\delta$ -Teil hat keine Neigung, sich bei tiefen Temp. im weichen  $\alpha$ -Bestandteil zu lösen. Eine Transformation im  $\beta$ -Feld, die auf einer polymorphen Änderung beruht, konnte bestätigt werden. (Metal Ind. [London] 27. 262—63. 1925.) WILKE.

**Marie L. V. Gayler**, *Über die Konstitution von Zink-Kupfer-Legierungen, die 47—65% Kupfer enthalten*. Das auf Grund mkr. Unterss. aufgestellte Diagramm zeigt die Transformations-Temp.-Kurve des  $\beta$ -Feldes nicht als Horizontale, da die Temp. auf der  $\gamma$ -Seite im Verhältnis höher ist als auf der  $\alpha$ -Seite. (Metal Ind. [London] 27. 212. 1925.) WILKE.

**J. L. Haughton und W. T. Griffiths**, *Die  $\beta$ -Transformation im Messing*. Über 55% Cu liegt die Transformationstemp. bei 453°, zwischen 55 u. 51% Cu steigt sie von 453° auf 470° u. bleibt bei einem Cu-Gehalt von 51—46% (weiter wurde nicht untersucht) auf 470° stehen. Die 2 Grenzen des  $\beta$ -Bereiches liegen bei Raumtemp. bei 50,0 u. 53,5% Cu. Die Ergebnisse wurden durch Messung des elektr. Widerstandes im Vergleich mit Temperaturänderung durchgeführt u. gaben keinen Anhalt für eine eutektoide Transformation. (Metal Ind. [London] 27. 211 bis 212. 1925.) WILKE.

**Hermann Wozelka**, *Die Warm- und Kaltknetbarkeit des Messings*. Vf. erörtert die Kalt- u. Warmknetbarkeit von Messing mit 60—72% Cu auf Grund des Zustandsdiagrammes. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 334—35. 1925. Berndorf [N.-Ö.]) LÜDER.

**W. H.**, *Antifriktions-Poro-Bronze*. Das Material, eine Cu-Sn-Legierung, soll eine eigenartige Struktur, richtige Härte, gute Druck- u. Zugfestigkeit u. Elastizität besitzen, außerdem ist es schwach magnet. (Das Metall 39. 169—70. 1925.) WI.

**O. W. Ellis**, *Über die Eigenschaften einiger Blei als Grundmetall enthaltender Lagermetalle*. Innerhalb der Untersuchungsgrenzen (80—85% Pb, 10—15% Sb, 5—3,5% Sn u. 0—1,5% Cu) erhöht die Ersetzung des Pb durch Sb den Widerstand gegen Druck. Die Härte dieser Legierungen nimmt ähnlich zu. Ebenso erhöht die Ersetzung des Sn durch Cu die Druckfestigkeit, aber die Härte wird kaum verändert. 2 Legierungen: 83,1% Pb, 2,1% Sb u. 4,8% Sn, sowie 82,5% Pb, 11,0% Sb, 5,5% Sn u. 1,0% Cu wurden bei 300—500° in 3 Stahlformen von 0°, 100° u. 200° vergossen. Dabei ergab sich folgendes: Die Temp. der Formen üben einen größeren Einfluß auf die Härte u. den Druckwiderstand aus als die Gießtemp. Der Cu-Zusatz hat eine starke Wrkg. auf die Struktur dieser Legierungen u. scheint die Saigerung zu vermindern. Erhöhung der Gießtemp. hat weniger Wrkg. auf die Saigerung als Erhöhung der Temp. der Formen. (Metal Ind. [London] 27. 242. 1925. Canada.) WILKE.

**Fr. Ehrmann**, *Herstellung und Verwendung von Spritzgussteilen*. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 329—33. 1925. Feuerbach-Stuttgart.) LÜDER.

**Erich Siebel**, *Kräfte und Materialfluß bei der bildsamen Formänderung*. Eine einfache Betrachtungsweise dieser Vorgänge wird durch Benutzung ebener Kraftfelder unter Berücksichtigung der Reibungseinflüsse durch Zusatzspannungen erzielt, so daß in einigen Fällen auch der Materialfluß bestimmt werden kann. (Stahl u. Eisen 45. 1563—66. 1925. Berlin.) WILKE.

**Hermann Kändler** und **E. H. Schulz**, *Ein neuer Weg zur Verminderung der Dauerbruchgefahr*. Da Kerben, auch feine u. feinste, sowie sie bei jeder mechan. Oberflächenbearbeitung als Bearbeitungsriefen entstehen, durch Säureätzung an ihrem Grunde ausgerundet werden, so kann durch zweckmäßige Ätzbehandlung die Sicherheit eines Konstruktionsteiles gegen Dauerbruch, die feinen Kerben sind in vielen Fällen der Ausgang der Dauerbrüche, erhöht werden. Der Betrag kann bis zu 50% betragen. (Stahl u. Eisen 45. 1589—96. 1925. Dortmund.) WILKE.

**Willi Claus**, *Die Desoxydationsvorgänge und die Desoxydationsmittel der Nicht-eisenmetallschmelzen*. Es werden die Legierungen eingeteilt in solche, die einer durchaus automat. Desoxydation im Tiegel unterliegen, u. solche, die erst durch Zusatzmittel oxydfrei gemacht werden können. Vor allem wird darauf aufmerksam gemacht, daß alle Schmelzen beim Ausgießen in einer gewissen Zone des Gußstrahles der Oxydation durch den Luft-O<sub>2</sub> unterliegen, so daß Legierungen, die keinen Bestandteil enthalten, der bei der Gießtemp. eine beträchtliche Dampfspannung besitzt, stets in Gefahr sind, infolge durch Adhäsion mitgerissener Oxydläute porös zu erstarren. Zum Schluß werden alle Desoxydationsmittel für Nicht-eisenmetalle besprochen. (Gießereiztg. 22. 557—65. 1925. Meerane i. Sa.) WILKE.

**L. Frommer**, *Der Spritzguß und seine Aufgaben für die Metallkunde*. Vf. stellt Sand- u. Spritzguß gegenüber u. erörtert die Festigkeitsbeanspruchungen des Spritzgußstückes während der Erstarrung u. beim Ausstoßen aus der Form. Es wird eine „Charakteristik“ aufgestellt, die den Verlauf der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Temp. zeigt. Dann erörtert Vf. die einwandfreie Prüfung von Legierungen auf ihre Eignung zum Spritzguß u. schlägt dahingehende Verff. vor. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 245—50. 289—93. 1925. Berlin.) LÜDER.

**Cyril S. Smith**, *Die Sauerstoff-Acetylen-Schweißung von Kupfer*. Cu kann ohne Oxydation geschweißt werden, wenn man Lötstäbe mit 1% Ag (nicht mehr!) benutzt. (Metal Ind. [New York] 23. 360—61. 1925.) WILKE.

**Franz Roberti**, *Aluminiumlötlung mit oder ohne Flußmittel?* Vf. bespricht das Löten von Al mit u. ohne Flußmittel u. empfiehlt das „Conti“-Al-Lot der Firma KONZELMANN u. SCHULZ, G. m. b. H., Charlottenburg 2. (Auto-Technik 14. Nr. 20. 28. 1925.) JUNG.

**Edgar L. Collis** und **H. M. Vernon**, *Die Herstellung von Zinnplatten: ein Vergleich des alten und neuen Verzimmungsprozesses*. Es werden die Vorzüge der „Melingriffithmaschine“ gegenüber der Arbeit am „Abercantopf“ in gesundheitlicher u. prakt. Hinsicht erörtert. (Journ. Ind. Hygiene 7. 171—83. 1925. London, Welsh National School of Medicine.) HÜCKEL.

**E. Maaß**, *Verbleiungsverfahren*. Die bekannten Verff. der Feuerbleiung mit reinem Pb u. mit Bleilegierungen, z. B. Pb u. Sn oder Zusätze von Sb u. Sn, mit Ternemetall u. die Verff. von Prof. MATUSCHEK, Dr. SCHLÖTTER, sowie die galvan. Verbleiung u. des Spritverf. nach SCHOOP u. nach MAUSER werden besprochen. (Korrosion u. Metallschutz 1. 76—80. 1925.) WILKE.

**George M. Enos**, *Bemerkungen über das Verchromen von Stahl*. (Metal Ind. [London] 27. 261—62. 1925. — C. 1925. II. 1629.) LÜDER.

**M. de Kay Thompson**, *Konzentrationsänderungen von elektrolytischen Verunreinigungen*. Eine mathemat. Analysis der vorkommenden Konzentrationsänderungen in



fabrikator. Elektrolyten — im vorliegenden Falle die Ni-Konzentration im Cu-Bad — wird gegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 700. 1925. Mass. Inst. Techn.) WILKE.

H. E. Haring, *Grundlagen und Betriebsbedingungen beim Chromieren*. Das Chromieren von Platten, wie sie beim Drucken benutzt werden, wird beschrieben. Die Oberflächen dieser Platten sind starker mechan. Abnutzung ausgesetzt, der bis jetzt chromierte Stahlplatten am besten widerstanden haben. Eine gute Badzus. ist 250 g CrO<sub>3</sub>, 3 g Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 7 g Cr<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf 1 l. Badtemp. ist etwa 45°, Stromstärke beim Stahlplatten 100 Amp./sq. ft. Damit eine Schicht von 0,005 mm Cr erhalten wird, die allgemein genügt, werden die Stahlplatten 60 Min. elektrolysiert. Man kann auch, ehe Cr aufgetragen wird, eine Ni-Schicht auf den Stahl legen. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 692—94. 1925. Bureau of Standards.) WILKE.

E. A. Beck, *Verchromen*. Zu den Mitteilungen von HARING (vgl. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daß beim Zusatz von CrO(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zum Bade mit der freien Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chromchromat entsteht u. daß die Erzeugung von Chromchromat durch Zusatz von Chromhydroxyd zum Elektrolyten durch A. P. 1496845 (C. 1925. II. 1630) geschützt ist. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 757. 1925.) JUNG.

A. E. Ollard, *Der Korrosionswiderstand von verchromtem Eisen*. Sowohl durch Unterss. im Laboratorium, sowie in „Industrie“-Atmosphären wurden die Eigenschaften festgestellt u. mit dem mit anderen Metallen plattiertem Fe verglichen. Vf. hält Chromierung besonders in den Fällen für geeignet, wo Gegenstände mit bleibendem Glanze ohne Reinigung verlangt werden. Außerdem widersteht das glänzende Cr der Korrosion besser als das nicht glänzend abgeschiedene. Da Cr porös ist, wenn es nur in dünnen Schichten niedergeschlagen wird, so legt man am besten erst eine Ni-Schicht über das Fe. Benutzt man an Stelle von Ni Cd, so erhält man einen gegen atmosphär. Korrosion sehr widerstandsfähigen Gegenstand, aber das Cr hat Neigung, vom Cd abzublättern; außerdem wird das Cr nicht glänzend. In dem Meinungsaustausch werden im Gegensatz zum Vf. schlechte Erfahrungen mit Ni-Cr plattiertem Fe mitgeteilt. (Metal Ind. [London] 27. 235—37; Metal Ind. [New York] 23. 454—56. 1925.) WILKE.

Yuhatirô Utida und Makoto Saitô, *Der Einfluß von Metallen auf die Korrosion von Eisen und Stahl*. Vf. untersuchte den Einfluß einiger Legierungszusätze auf die Korrosion von Fe. Ni u. Si veredeln das Fe erheblich gegenüber dem Angriff von Mineralsäuren; Cr-Fe-Legierungen sind erheblich beständig gegen HNO<sub>3</sub>, dagegen nicht gegen HCl. Cr u. Ni unterstützen sich gegenseitig in ihrer Wrkg. Auch gegen Säuregemisch sind Cr-Ni-Stähle mit einem geringen C-Gehalt sehr widerstandsfähig. (The science reports of the Tohoku imp. univ. 14. 295—312. 1925. Sendai [Japan].) LÜDER.

O. Bauer, O. Vogel und K. Zepf, *Das Verhalten von Eisen, Rotguß und Messing gegenüber den in Kaliabwässern enthaltenen Salzen und Salzgemischen bei gewöhnlicher Temperatur und bei den im Dampfkessel herrschenden Temperaturen und Drucken*. Die schon im Auszug erschienene Arbeit (vgl. Stahl u. Eisen 45. 1101; C. 1925. II. 2230) ist hier ausführlich wiedergegeben. Es sei besonders auf das tabellar. wiedergegebene Versuchsmaterial hingewiesen. (Mitt. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem 1925. Sonderheft. 1—62. 1925.) WILKE.

L. H. Callendar, *Widerstand der Hydroxydhaut bei der Korrosion von Aluminium-Legierungen*. Der normale Hydroxydüberzug, der sich auf Al u. seinen Leichtlegierungen bildet u. sie gegen viele korrodierende Einflüsse schützt, wird durch Chloride zerstört u. setzt das Metall der Korrosion wieder aus. Die Wrkg. eines W., das solchen Stoff enthält, kann durch die Ggw. von Carbonaten u. Bichromaten aufgehoben werden. Außerdem wird die B. des schützenden Überzuges durch oxy-

dierende Salze beschleunigt u. widerstandsfähiger gemacht. Bichromate sind besonders deshalb von Bedeutung, weil sie sowohl die B. des Überzuges beschleunigen als auch die schlechte Wrkg. der Chloride u. a. aufheben. (Metal Ind. [London] 27. 263—64. 1925.)  
WILKE.

**Clarence P. Byrnes**, Semickley, Pa., übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pa., *Konzentrieren von Erzen nach dem Schaumschwimmverfahren*. Man vermischt das gepulverte Erz mit einem schweren KW-stofföl u. unterwirft diese Mischung dem Flotationsprozeß unter Verwendung von Aldehydsäuren als Schaumerzeugungsmittel. (A. P. 1549316 vom 23/4. 1919, ausg. 11/8. 1925.) OELKER.

**Felix Cremer**, Santiago, Chile, *Flotationsprozeß*. Zwecks selektiver Trennung der metall. Bestandteile von Erzen versetzt man den Erzbrei mit einem Kolloid, das aus einem frisch gefüllten Sulfid desjenigen Metalles bereitet ist, welches aus dem Brei abgeschieden werden soll, u. unterwirft dann die Mischung dem Schaumschwimmverf. (A. P. 1550512 vom 28/1. 1921, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

**Minerals Separation North American Corp.**, Maryland, übert. von: **Harold Hardy Smith**, Sydney, Australien, *Erzkonzentration*. Erzbrei, der nichtflottierbare Metallanteile enthält, wird mit einem Gasgemisch, das H<sub>2</sub>S u. CO<sub>2</sub> enthält, behandelt u. der Schaumflotation unterworfen. (A. P. 1551588 vom 26/7. 1920, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

**Charles Kenneth Mc Arthur jr.**, Butte, Montana, *Konzentration von Erzen*. Man trennt Sulfiderze, indem man die Differential-Flotation-Verhinderungswrkg. des Flotationsmittels in dem mit einem Flotationsmittel vorbehandelten Prod. reduziert u. dann das Prod. einer Flotation unterwirft. (A. P. 1552936 vom 6/5. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

**Charles Kenneth Mc Arthur jr.**, Butte, Montana, *Konzentration von Erzen*. Man behandelt ein Sulfiderz mit einem freien Halogen u. einem Cyanid, dann unterwirft man das Gemisch der Flotation, wobei eine Trennung der Metallsulfide erfolgt. (A. P. 1552937 vom 7/5. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

**Metals Production Ltd.**, **W. H. Beasley** und **A. B. Middleton**, London, *Aufbereitung von Erzen*. Oxyd. Erze, besonders Kupfererze, werden bei unterhalb ihrer FF. liegenden Temp. mit reduzierenden Dämpfen, vorzugsweise solchen von KW-stoffen, wie Paraffinöl oder C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, behandelt u. die Erzeugnisse bei Ggw. von Luft oder O<sub>2</sub> mit ammoniakal. Fl. behandelt. (E. P. 237964 vom 1/5. 1924, ausg. 28/8. 1925.) KÜHLING.

**Robert D. Pike**, San Mateo, Kalifornien, *Verarbeitung von Schwefelerzen*. Schwer l. Schwefelerze, z. B. Chalkopyrit, werden mit schwammförmigem Fe vermischt u. die Mischung in einer gedrehten Trommel in sauerstofffreier Atmosphäre auf unterhalb des F. der Mischung liegende Temp. erhitzt. Die Reaktionstemp. beträgt in der Regel 500—800°, die Erhitzungsdauer 1—2 Stdn. Das Erz geht dabei unter B. von FeS u. gegebenenfalls Freiwerden von Schwefel in Verb. über, welche von Lsgg. von FeCl<sub>3</sub> leicht gel. werden. (A. P. 1548279 vom 8/7. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜHLING.

**Mathieson Alkali Works**, Manhattan, V. St. A., übert. von: **G. S. Evans**, Oak Parks, V. St. A., *Entschwefeln von Eisen*. Das Fe wird geschmolzen u. die Schmelze durch ein flaches Gefäß geleitet, in welchem von der Decke her eine Wand herabragt. Diese hält die auf der Oberfläche schwimmende Schlacke zurück. Dem von der Schlacke befreiten Metall wird in dem hinter der erwähnten Scheidewand gelegenen Teil des flachen Gefäßes ein Alkali- oder Erdalkalioxyd oder -carbonat für sich oder in Mischung mit CaCO<sub>3</sub> zugefügt u. es wird die mit diesem Zusatz gebildete Schlacke durch eine zweite Trennwand zurückgehalten. Die

Schlacken fließen durch seitliche, das gereinigte Fe durch eine Bodenöffnung ab. (E. P. 232963 vom 22/4. 1925, Auszug veröff. 24/6. 1925. Prior. 23/4. 1924.) KÜHLING.

John T. Pratt, New York, Daniel D. Jackson, Brooklyn, und Joseph D. Sears, Bloomfield, übert. von: Frederick Conlin, Westfield, V. St. A., *Entschwefeln von Eisen, Stahl und Eisenlegierungen*. (A. P. 1549313 vom 13/4. 1923, ausg. 11/8. 1925. — C. 1924. I. 104.) KÜHLING.

Norsk Aluminium Co., Oslo, übert. von: H. Pedersen, Trondhjem, *Schwefelarmes Eisen*. Eisenerz wird mit Kohle u. Stoffen zusammengeschmolzen, welche neben CaO u. SiO<sub>2</sub> eine große Menge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten. Die Stoffe bezw. Mengenverhältnisse sind so zu wählen, daß die entstehende Schlacke 30—50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weniger als 20% SiO<sub>2</sub> u. im übrigen vorzugsweise CaO enthält. Z. B. verschm. man Eisenerz, Kohle, CaO u. Bauxit, Diaspor u. dgl. im elektr. oder einem anderen geeigneten Ofen; statt ein Eisenerz u. Bauxit zu verwenden, kann auch eisenreicher Bauxit benutzt werden. Die Schlacke kann als Rohstoff zur Herst. von Portlandzement dienen oder auf Al(OH)<sub>3</sub> verarbeitet werden. (E. P. 232930 vom 13/3. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925. Prior. 23/4. 1924.) KÜHLING.

Heinrich Lanz, übert. von: Philipp August Diefenthaler, Heidelberg, und Karl Sipp, Mannheim, *Guß Eisen*. (Can. P. 246109 vom 14/1. 1924, ausg. 13/1. 1925. — C. 1925. II. 1310 [Schwz. P. 108752].) KÜHLING.

Henry T. Chandler, Detroit, V. St. A., *Verbesserung der Schmiedbarkeit des Eisens*. Das Metall wird schnell auf eine krit. Temp. erhitzt, bei welcher eine innere Rk. stattfindet, bei dieser Temp. bis zum Eintritt des Gleichgewichts erhalten, in eine Kühlkammer übergeführt u. in dieser in einem bestimmten Zeitmaß langsam abgekühlt. (Can. P. 246321 vom 12/6. 1924, ausg. 27/1. 1925.) KÜHLING.

Carl M. Loeb, übert. von: Alan Kissock, New York, *Molybdänstahl*. Dem zur Herst. von Stahl dienenden Bade wird FeMoO<sub>4</sub> bezw. MoO<sub>3</sub> beifügt. Die Zusätze werden von den im Bade vorhandenen Reduktionsmitteln zu metall. Mo u. gegebenenfalls Fe reduziert, welche sich mit dem Stahl legieren. (A. PP. 1547927 vom 21/5. 1924 u. 1547928 vom 12/11. 1924, ausg. 28/7. 1925.) KÜHLING.

California Cyanide Co., Inc., New York, übert. von: Howard B. Miner, Los Angeles, V. St. A., *Härten von Metallen, besonders Stahl*. Das zu härtende Metall wird in eine Mischung von Kohle, Alkalicyanid, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. gegebenenfalls NaOH eingebettet u. einige Zeit auf 900—950° erhitzt. Die Mischung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle, Cyanid, Soda u. gegebenenfalls NaOH bis zum Schmelzen der Alkaliverbb. u. Sättigung der Kohle mit der Schmelze oder durch Tränken der Kohle mit der wss. Lsg. der Verb. u. Trocknen oder durch Erhitzen einer Mischung von Kohle, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Strom von N<sub>2</sub> auf 1100°, wobei Cyanid synthet. entsteht. (A. P. 1549207 vom 15/2. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

Peter C. Reilly, übert. von: Ira H. Derby und Carleton B. Edwards, Indianapolis, V. St. A., *Härten von Stahl*. Der zu härtende Stahl wird mit einer feuchten Mischung von fein verteiltem Koks oder Cu u. einem Aktivator, wie BaCO<sub>3</sub>, bedeckt u. das Ganze mit fein verteiltem Pech o. dgl. umhüllt. Hierauf wird das Pech usw. durch Erhitzen auf 500—900° carbonisiert. (A. P. 1550952 vom 26/5. 1923, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

Louis Bouisson und Georges Prestat, Frankreich, *Reduktion von Metallerzen, besonders bei der Stahlfabrikation durch eine einzige direkte Schmelzung*. Man verwendet elektr. ionisierten H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel. (F. P. 28386 vom 7/11. 1923, ausg. 16/2. 1925. Zus. zu F. P. 531836; C. 1922. II. 802.) KAUSCH.

Electro Metallurgical Co., übert. von: Frederick M. Becket und Alexander L. Feild, New York, *Zirkonhaltige Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten

neben Fe etwa 0,4% Cr, 0,5% W, 0,05% V, 0,25% Mo, 1,5% Mn u. etwa 0,15% Zr. Sie sind sehr duktil u. besitzen eine Brinellhärte von mehr als 300. (A. P. 1550490 vom 5/1. 1925, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

**Louis F. Clark**, Jersey City, V. St. A., *Aufbereitung von Bleierzen*. Oxyd. oder carbonat. Bleierze werden mit Lsgg. behandelt, welche Ndd. auf den Teilchen der Erze erzeugen. Z. B. behandelt man mit einer wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , welche  $\text{PbCrO}_4$  erzeugt, oder mit einer Lsg. von  $\text{CuCr}_2\text{O}_7$  bezw. einer  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  neben  $\text{CuSO}_4$  enthaltenden wss. Lsg., welche auf  $\text{PbCO}_3$  enthaltenden Erzteilen ein Gemisch von  $\text{PbCrO}_4$  u.  $\text{CuCO}_3$  bilden, oder man behandelt mit einer sauerstoffübertragenden Lsg., wie Chlorkalk-,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - oder Ferricyanidlg., wobei  $\text{PbO}_2$  entsteht. Anschließend wird mit Anilin oder Anilinsalz, Leinöl, Kienöl o. dgl. behandelt, welche mit den gebildeten Verbb. unter Entstehung von Oxydationserzeugnissen reagieren, die nun ihrerseits an der Oberfläche der Erzteilen haften. Man kann auch cyanalkal. Lsgg. von  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  auf die Erze u. auf die entstandenen Ndd. von  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  u.  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  Acetylen wirken lassen, wobei Acetylid entsteht. Die so behandelten Erze können im Gegensatz zu den Ausgangsstoffen mittels des Schaumschwimmverf. aufgearbeitet werden. (A. P. 1548351 vom 23/4. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜH.

**C. Hennes**, Valparaiso, *Aufbereitung Blei und Silber enthaltender Erze*. Die Erze werden mit einem stickstoffhaltigen Oxydationsmittel, wie  $\text{NaNO}_3$  u. mit konz. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalichloriden, gegebenenfalls unter Zusatz einer Säure, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. behandelt. Man röstet z. B. das mit  $\text{NaNO}_3$  gemischte Erz oder wirkt mit Lsgg. auf die Erze ein, welche  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{NaCl}$  enthalten. Pb u. Ag werden als Chloride gel., aus der Lsg. wird Ag durch Cu, Pb durch Fe gefällt. (E. P. 237939 vom 5/3. 1924, ausg. 28/8. 1925.) KÜHLING.

**T. J. Taplin**, Stoke Newington, **W. G. Perkins** und **Metals Production Ltd.**, London, *Aufarbeiten von Kupfererzen*. Oxyd-Kupfererze werden in der Atm. eines reduzierenden Gases bei Temp. erhitzt, bei denen das Erz nicht schm. u. die Gangart nicht sintert. Das Erzeugnis besitzt porigen Bau. Es wird unter Aufrechterhaltung der reduzierenden oder in der Atm. eines inerten Gases, wie  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$ , auf unterhalb  $200^\circ$  liegende Temp. abgekühlt u. dann mit ammoniakal. Fl. ausgezogen. (E. P. 233029 vom 29/1. 1924, ausg. 28/5. 1925.) KÜHLING.

**Frank M. Darrow**, Jackson, V. St. A., *Aufarbeitung goldführender Erze*. Ein Gehalt der Gold führenden Erze an Kohle oder ähnlichen Stoffen beeinträchtigt das Ausziehen des Edelmetalls mittels Cyanalkalilsg. Dieser Einfluß wird dadurch beseitigt, daß die Erze vor oder während der Cyanidlaugerei mit einem wasserunlöslichen Öl u. einer wäßrigen Lsg. eines Emulgierungsmittels für das Öl, vorzugsweise Seife, behandelt werden. (A. P. 1549856 vom 22/11. 1922, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, übert. von: **Charles B. Jacobs**, Wilmington, V. St. A., *Legierungen*. (A. P. 1539260 vom 6/5. 1922, ausg. 26/5. 1925. — C. 1925. II. 2029.) KÜHLING.

**Valley Holding Corp.**, Brackenridge, übert. von: **Otho M. Otte**, Tarentum, V. St. A., *Behandlung von Eisen-Chromlegierungen*. Die Oberfläche von Eisen-Chromlegierungen mit einem Chromgehalt von 8–60% wird bei mechan. Kaltbearbeitung aufgeraut u. die Legierungen sind dann nicht ausreichend beständig gegen chem. wirkende zerstörende Einflüsse. Diesem Übelstand wird gemäß der Erfindung durch einige Minn. langes Eintauchen des Metalls in h., 12–15% wss. Lsgg. von  $\text{HNO}_3$  abgeholfen. (A. P. 1549022 vom 27/12. 1924, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

**Kemet Laboratories Company, Inc.**, New York, übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, V. St. A., *Legierungen*. (A. P. 1550509 vom 29/6. 1923, ausg. 18/8. 1925. — C. 1924. II. 543.) KÜHLING.

**Marburg Brothers, Inc., New York, und R. Stock & Co., Spiralbohrer-, Werkzeug- & Maschinenfabrik A.-G., Berlin-Marienfelde,** übertr. von: **Emil Maass, Berlin-Halensee, Legierungen,** bestehend aus Zn, Cu u. Al, wobei die Menge des Cu u. Al zwischen 6 u. 8,5% u. die jedes dieser Metalle etwa 3—5% von der Menge des Zn beträgt. Besonders günstige Eigenschaften besitzt eine aus 100 Teilen Zn, 3 Teilen Cu u. etwa 5 Teilen Al bestehende Legierung. Die Erzeugnisse sind durch Zug- u. Stoßfestigkeit ausgezeichnet. (A. P. 1550730 vom 3/9. 1921, ausg. 25/8. 1925.) KÜHLING.

**Metallbank und Metallurgische Ges. A.-G., Frankfurt a. M., Verbesserung der Eigenschaften von Aluminium-Siliciumlegierungen mit einem Gehalt von 1% und mehr-Silicium.** Die Legierungen, welche auch geringe Mengen von Zn, Cu, Cd, Sn, Sb oder Metallen der Eisengruppe enthalten können, werden vor oder nach der mechan. Bearbeitung auf mehr als 200° betragende Temp. erhitzt u. dann langsam abgekühlt; sie können auch längere Zeit Temp. von 100—200° ausgesetzt werden. (E. P. 231185 vom 19/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 19/3. 1924.) KÜHLING.

**J. Bertram, Düsseldorf, Legierungen,** bestehend aus bis zu 40% Fe, 5—40% Ni, 10—60% Cr, 5—50% W u. bis zu 3% C oder 0,2% B. W kann ganz durch Cr oder Mo, teilweise durch V, U oder Ta ersetzt werden. Die Legierungen sind besonders zur Herst. von Schneidewerkzeugen geeignet. (E. P. 232591 vom 9/4. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925. Prior. 15/4. 1924.) KÜHLING.

**Gelsenkirchener Bergwerks-Akt.-Ges. Abteilung Schalke, Gelsenkirchen, Behandlung von Formsand für nicht getrocknete Formen, dad. gek.,** daß dem Formsand staubförmiger Halbkoks zugesetzt wird. — Gegenüber der Verwendung von staubförmigem Koks ergibt sich der Vorteil, daß ein Zusatz von gashaltigen Stoffen, der bisher notwendig war, um die erforderliche isolierende Gasschicht zwischen Form u. Gußstück zu erzielen, sich wegen des Gasgehaltes des Halbkokes erübrigt. (D. R. P. 418061 Kl. 31c vom 16/10. 1924, ausg. 5/9. 1925.) OELKER.

**Charles L. Paulus, Dayton, V. St. A., Teilweises Überziehen von Metallen mit Messing.** Die durch Tauchen mit Messing zu überziehenden Metalle werden an den Teilen, welche nicht mit Messing überzogen werden sollen, mit einer Mischung von Alkalisilicatlg. u. Graphit, vorzugsweise einer Mischung von 4 Teilen Silicat u. 1 Teil Graphit bedeckt u. getrocknet. (A. P. 1550629 vom 6/6. 1924, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

**E. M. Baker, Ann Arbor, V. St. A., Metallüberzüge auf Metallen.** Die zu überziehenden Metalle, vornehmlich Stahl, werden bei der aufeinanderfolgenden Elektrolyse von Nickel-, Kupfer- u. wieder Nickellsgg. als Kathoden geschaltet. Als Anoden dienen Platten o. dgl. aus sehr reinem, vorzugsweise elektrolyt. Ni. Die Nickelbäder sollen NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub> u. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, die Kupferbäder CuSO<sub>4</sub> u. freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten. Elektrolysiert wird mit Stromdichten von 50—100 Amp. je Quadratfuß bei Temp. von 20—50° unter Rühren mittels Preßluft. (E. P. 233161 vom 26/5. 1924, ausg. 28/5. 1925.) KÜHLING.

**British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Paris, Metallüberzüge auf Metallen.** Die Herst. der Überzüge geschieht elektrolyt. Den Bädern wird Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder Chromalaun, vorzugsweise in der grünen Form u. gegebenenfalls etwas Gelose zugegeben. Zum Verzinken verwendet man z. B. eine wss. Lsg. von 200 g krystallisiertem ZnSO<sub>4</sub>, 150 g Kalichromalaun u. 2,5 g Gelose, zum Verkupfern eine Lsg. von 400 g krystallisiertem CuSO<sub>4</sub>, 50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° B<sup>e</sup>, 80 g krystallisiertem Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 2,5 g Gelose. Stromstärke 4 Amp. je qdem. (E. P. 233354 vom 1/5. 1925, Auszug veröff. 1/7. 1925. Prior. 2/5. 1924.) KÜHLING.

**Lorenzo Ciaffone**, Brooklyn, *Flußmittel für Lötzwecke*, bestehend aus 1 Teil tier. Fett, besonders Talg u. 2 Teilen pflanzlichem Öl, besonders Olivenöl. Das Flußmittel ist vorzugsweise beim Löten von Al brauchbar. (A. P. 1549573 vom 23/3. 1925, ausg. 11/8. 1925.) KÜHLING.

**Fred Post**, Peekskill, V. St. A., *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus einer Mischung von Kryolith, LiCl, NaCl, KCl u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (A. P. 1550280 vom 17/6. 1922, ausg. 18/8. 1925.) KÜHLING.

**Dominion Oxygen Co. Ltd.**, Toronto, übert. von: **Frederic M. Becket**, New York, *Lötstab*, welcher neben Fe als Hauptbestandteil 0,25—1,5% Cr, 0,1—0,75% Mo, 0,1—0,5% C, 0,25—1,25% Mn u. 0,1—0,75% Si enthält. (Can. P. 245594 vom 8/5. 1924, ausg. 23/12. 1924.) KÜHLING.

**Harold Davies**, übert. von: **Matthews Atkinson Adam**, London, *Entzinnen von Weißblech*. Die Entzinnung erfolgt mittels FeCl<sub>3</sub> u. Zinnchloride enthaltenden Lsgg., in welche Cl eingeleitet wird. (Can. P. 245637 vom 21/12. 1923, ausg. 23/12. 1924.) KÜHLING.

**Franz Halla**, Wien, *Ungiftige galvanische Bäder, Anreibepasten, Ansiedelflüssigkeiten u. dgl.* Man verwendet an Stelle der Cyanverbb. Verbb. des Cyanamids u. seiner Polymeren, die nötigenfalls durch Zusatz komplexbildender Ionen (Thiosulfat- u. Rhodanionen) in eine löslichere Form übergeführt werden. (Oe. P. 101016 vom 18/9. 1924, ausg. 25/9. 1925.) KAUSCH.

## IX. Organische Präparate.

**Eduard Jena**, München, *Reinigung bezw. Trennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen* aller Art in rohem, halbraffinierten oder destillierten Zustande durch Herauslösen, dad. gek., daß als Lösungsm. Chlorhydrine oder Phthalsäureester verwendet werden. — Es wird eine bessere Reinigung als mit A. oder organ. Säuren erzielt. (D. R. P. 419301 Kl. 23a vom 31/3. 1922, ausg. 24/9. 1925.) OELKER.

**John Nelson Burdick**, Clendenin, West Virginia, V. St. A., *Herstellung von Olefinoxyden*. Chlorhydrinlsgg. von einer niedrigeren Konz. als 40% werden mit Alkalihydroxyd behandelt u. die entstandenen Olefinoxyde durch Erhitzen des Reaktionsgemisches entfernt. — Z. B. wird eine 10%ig. Äthylenchlorhydrinlsg. in einem mit Rektifizierkolonne u. Rückflußkühler versehenen Kessel zum Kochen erhitzt u. eine Lsg. von NaOH andauernd zugegeben, bis eine starke Entw. von Äthylenoxyd einsetzt. Dieses geht mit dem Dampf in die Rektifizierkolonne, in der der Dampf kondensiert wird u. als W. in den Kessel zurückfließt. Das einen niedrigeren Kp. als W. besitzende Äthylenoxyd entweicht durch den Rückflußkühler dampfförmig u. wird in einem besonderen durch eine Kältemischung gekühlten Kondensator verflüssigt. Die Ausbeute an Äthylenoxyd beträgt mehr als 90%. — Analog erhält man aus Propylenchlorhydrin das Propylenoxyd. (E. P. 236379 vom 9/7. 1924, ausg. 20/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, New York, übert. von: **John Nelson Burdick**, Buffalo, New York, V. St. A., *Olefinoxyde*. (Can. P. 245153 vom 1/4. 1924, ausg. 9/12. 1924. — Vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

**Charles Laillet** und **Jean Dominique Giustiniani**, Frankreich, *Synthese eines Kohlenwasserstoffs*. Man führt CH<sub>4</sub> in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. dieses in CH<sub>4</sub> über, indem man es in eine poröse, durch ein elektr. Feld beherrschte capillare Kanäle aufweisende metall. M. leitet. In dieser M. wird es durch die magnet. Kraftlinien, durch Konvektionsströme u. Hochfrequenzströme beeinflusst. (F. P. 593626 vom 16/1. 1925, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

**Verein für chemische Industrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Walter**, Mainz-Mombach), *Regenerieren von Quecksilberschlamm*, dad. gek., daß man durch die verschlammte Katalysatorenensäure den Dampf einer geeigneten Fl.,

z. B. W.; bläst. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Regeneration des Katalysators für die Darst. von *Acetaldehyd* aus Acetylen u. einer Auflösung von HgO in 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei der entstandene Aldehyd durch den für die Regeneration eingeleiteten Wasserdampf als 5%ig. Lsg. übergetrieben wird. (D. B. P. 419435 Kl. 12n vom 22/3. 1924, ausg. 29/9. 1925.) KAUSCH.

**Standard Development Company**, New York, übert. von: **Charles August Kraus** und **Conral Cleo Callis**, Worcester, Massachusetts, V. St. A., *Herstellung organischer Metallverbindungen*. Man läßt *Alkylchloride* oder *-bromide* bei Temp. oberhalb ihres Kp. unter Druck, bei Ggw. oder Abwesenheit eines oder mehrerer Katalysatoren, auf *Alkali-* oder *Erdalkalimetallelegierungen* des Pb oder anderer Metalle der 2. oder 5. Gruppe des period. Systems einwirken. — Als Katalysatoren eignen sich metall. Zn, FeCl<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>. Z. B. wird eine auf Korngröße unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit zerkleinerte Legierung, enthaltend 86% Sn u. 14% Na, mit CH<sub>3</sub>Cl unter Druck 2 oder mehr Stdn. auf ca. 50° erwärmt. Nach beendeter Rk. läßt man abkühlen, dest. das überschüssige CH<sub>3</sub>Cl ab, kondensiert es zur Wiederbenutzung u. extrahiert das entstandene *Tetramethylzinn* entweder aus dem erkalteten Reaktionsgemisch oder treibt es durch Dest. mit Wasserdampf ab u. kondensiert es. — Erwärmt man eine fein zerkleinerte *Legierung*, enthaltend 90% Pb u. 10% Na unter Druck mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl bezw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br zunächst auf 35° u. dann auf 40—70°, so erhält man *Tetraäthylblei*. — Dieses entsteht auch beim Erwärmen einer *Legierung*, enthaltend 81,0% Pb u. 18,5% Na, unter Zusatz von 0,5% Zn, mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl unter Druck auf 35°, dann 50° u. zum Schluß auf 100°. (E. P. 214221 vom 22/3. 1924, Auszug veröff. 4/6. 1924. A. Prior. 13/4. 1923. F. P. 578858 vom 19/3. 1924, ausg. 6/10. 1924. A. Prior. 13/4. 1923. Schwed. P. 58069 vom 19/3. 1924, ausg. 7/1. 1925. A. Prior. 13/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Carbide & Carbon Chemicals Corporation**, New York, übert. von: **Henry R. Curme**, Niagara Falls, New York, V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Athan oder anderen gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen*. (Can. P. 243844 vom 1/4. 1924, ausg. 2/10. 1924. — C. 1925. I. 1805.) SCHOTTLÄNDER.

**Leon Maurice Hirschberg**, London, *Herstellung von in wässriger Lösung bestehenden Formaldehydpräparaten*. Man vermischt h. wss. Lsgg. von CH<sub>2</sub>O mit Na-Salzen hochmolekularer Fettsäuren u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH. — Z. B. wird eine 40%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. mit ca. 2% Na-Stearat u. 4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bezw. 1% Na-Stearat u. 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vermischt. Im ersten Falle entsteht ein *festes*, bei 30° schm. *Prod.*, im zweiten Fall eine *Lsg.*, die den CH<sub>2</sub>O in beständiger, nicht polymerisierbarer Form enthält u. für die verschiedenartigsten techn. Zwecke Verwendung finden kann. (E. P. 211943 vom 28/11. 1922, ausg. 27/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Eli Lilly & Company**, übert. von: **Horace A. Shonle** und **Perry Q. Row**, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Benzylestern hochmolekularer Fettsäuren*. Man verestert hochmolekulare Fettsäuren, wie *Laurin-*, *Caprin-*, *Palmitin-*, *Stearin-*, *Ölsäure* oder *Linolsäure*, mit *Benzylalkohol* nach den üblichen Methoden. — Z. B. wird *stearinsäures Na* mit *Benzylchlorid* in Ggw. von wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 170—180° unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach Entfernung von NaCl u. stearinsäurem Na durch W. u. des überschüssigen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl durch Dampfdest., trennt man den *Stearinsäurebenzylester* durch Umkrystallisieren aus A. von der freien Säure. Der Ester, Krystalle, F. 45,8°, D.<sup>20</sup> 0,9075, ist unl. in W., ll. in Ä., Chlf., Bzl., zll. in A., Essigester, Olivenöl u. Petroleum u. wird durch Alkalien leicht verseift. An Stelle der einheitlichen Fettsäuren kann man auch die durch Verseifung von Ölen, Fetten oder Wachsarten erhaltlichen Fettsäuregemische mit Benzylalkohol verestern. Die die bekannten Benzylester durch Reizlosigkeit, Geruch- u. Geschmackfreiheit übertreffenden Prodd. finden *therapeut.* Verwendung. (A. P. 1553271 vom 6/5. 1920, ausg. 8/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Blausäure und Cyanide*. (Teilref. nach F. P. 576392 s. C. 1925. I. 1242.) An Stelle des NH<sub>3</sub> oder der NH<sub>4</sub> enthaltenden Gase können zur Verdampfung des Formamids oder Ammoniumformiats auch N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, Wassergas, Generatorgas o. dgl. verwendet werden. (E. P. 233 080 vom 19/2. 1924, ausg. 28/5. 1925.) KÜHLING.

**H. Albert du Bois**, Peseux, Schweiz, *Herstellung von Cyaniden*. (Oe. P. 99 930 vom 10/4. 1924, ausg. 11/5. 1925. — C. 1925. I. 898 [D. R. P. 404 959].) KÜHL.

**Wargöns Aktiebolag und Johan Hjalmar Lidholm**, Wargön, Schweden, *Herstellung von feinkristallinischem Harnstoff*. Eine Harnstofflsg. wird bis auf einen Wassergehalt von höchstens 10% eingedampft, worauf die eine geschmolzene M. bildende hochkonz. Lsg. durch Abkühlung zum Erstarren gebracht wird. — Die geschmolzene M. kann entweder zu Blöcken gegossen oder als Tropfen in einer Gasatmosphäre solcher Temp. verteilt werden, daß die Tropfen während ihres Falles erstarrten. — Die Blöcke u. das auf geeignete Korngröße zerkleinerte Prod. halten sich bei der Lagerung trocken u. das zerkleinerte Prod. läßt sich leicht mit den gewöhnlichen Düngerstreumaschinen verteilen. (F. P. 586 025 vom 17/9. 1924, ausg. 13/3. 1925. Schwed. Prior. 29/10. 1923. Schwz. P. 110 748 vom 12/9. 1924, ausg. 1/7. 1925. Schwed. Prior. 29/10. 1923.) SCHOTTLANDER.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow (Erfinder: Oskar Spengler und Alfred Thurm, Dessau i. Anh.), *Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*. (D. R. P. 416 389 Kl. 12 q vom 30/6. 1923, ausg. 28/9. 1925. — C. 1925. II. 1119.) SCHOTTLANDER.

**Jean Baptiste Menke**, Groningen, Holland, *Herstellung organischer Nitroverbindungen*. Organ. Verbb., wie KW-stoffe der arom. Reihe, deren Substitutionsprodd., wie Amine oder Phenole, werden mit anorgan. Nitraten in Ggw. von Eg., Essigsäureanhydrid, Acetylhalogeniden oder Gemischen dieser Verbb. bei Temp. unterhalb 60° behandelt (hierzu vgl. auch Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 141; C. 1925. I. 2066). \*Der durch Einw. von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Ggw. von Essigsäureanhydrid erhaltene Nitroessigester bildet ein hellgelbes, kristallin. K-Salz. — In analoger Weise lassen sich Malonester u. *i*-Bernsteinsäureester nitrieren. — Glycerin wird teils in das Nitrat, teils in das Acetat übergeführt. Behandelt man Dimethylanilin mit einem Gemisch von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. Essigsäureanhydrid unterhalb 50°, so erhält man Trinitrophenylmethylnitramin, aus Bzl. Krystalle, F. ca. 128°; wird durch Alkalien violettrot gefärbt u. gibt die Liebermannsche Rk. — Die Nitrierung von Diphenylamin zu Hexanitrodiphenylamin verläuft in Ggw. des Essigsäureanhydrids mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ohne Feuererscheinungen. (E. P. 235 698 vom 23/5. 1924, ausg. 16/7. 1925. F. P. 583 678 vom 10/7. 1924, ausg. 19/1. 1925. Holl. Prior. 12/7. 1923.) SCHOTTL.

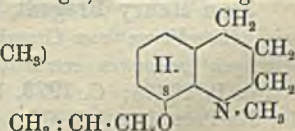
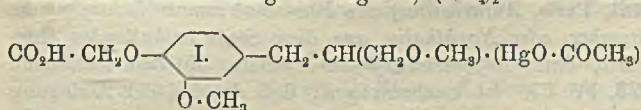
**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., übert. von: **Wilhelm Kolle, Hugo Bauer und Ernst Maschmann**, Frankfurt a. M., *Darstellung von Wismutsalzen mercurierter, organischer, einen Säurerest enthaltender Verbindungen*. Hg-organ., einen Säurerest enthaltende Verbb. werden in Form ihrer Alkalisalze mit Bi-Salzen zusammengebracht. — Die starke antiluet. Wrkg. besitzenden Prodd. sind weniger giftig, als nach ihrem Gehalt an mercurierter Verb. erwartet werden sollte. Z. B. wird Oxymercurisalicylsäureanhydrid in wss. NaOH gel. u. mit einer Lsg. von BiCl<sub>3</sub> in wss. HCl vereinigt. Der getrocknete Nd. enthält 33,9% Hg u. 36,0% Bi. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der Bi-Salze der *o*-Oxyquecksilberbenzoesäure mit 38% Hg u. 33% Bi, — der Oxymercurianthraxisäure mit 28% Hg u. 33% Bi, — der Oxymercuriessigsäure aus dem Na-Salz der Säure u. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in verd. salpetersaurer Lsg., — der Oxymercuriphenoxycyessigsäure, — der Oxymercurisulfosalicylsäure, — des 2-Oxymercuriphenylglycins, — der 2-Oxymercuri-1-aminonaphthalin-4-sulfosäure, — der Oxymercurioxyhydrozimtsäure, — der Oxymercuri-2-phenylchinolin-4-carbonsäure, — sowie der Oxymercuricamphocarbonsäure,



(A. P. 1508603 vom 23/1. 1923, ausg. 16/9. 1924. Oe. P. 97146 vom 20/1. 1923, ausg. 10/6. 1924. D. Prior. 25/1. 1922. Schwz. P. 100807 vom 22/1. 1923, ausg. 16/8. 1923. D. Prior. 25/1. 1922, u. Schwz. PP. 101319, 101320, 101321 [Zus.-Patt.] vom 22/1. 1923, ausg. 17/9. 1923. D. Prior. 25/1. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung von aromatischen Wismutverbindungen.** Man läßt entweder Bi-Salze auf in der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch hydroxylhaltige Reste substituierte Aminophenole oder deren kerncarboxylierte Deriv. einwirken oder führt in die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Bi-Salze von Aminophenolen oder deren Carbonsäuren den hydroxylhaltigen Rest nachträglich ein. — Die Prodd. üben bei geringer Toxizität eine starke Wrkg. auf Spirochäten u. andere Infektionserreger aus. Folgende Beispiele sind angegeben: Das durch Kondensation von 3-Amino-4-oxybenzol-1-carbonsäure mit Glycid (Epihydrinalkohol) in alkoh. Lsg. bei Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhaltliche Na-Salz der 3-N-Dioxypropylamino-4-oxybenzol-1-carbonsäure, stark hygroskop., in W. ll., in A. wl., in Ä. unl. Pulver, wird in wss. Lsg. mit einer Lsg. von Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Eg. versetzt, wobei die Bi-Verb. ausfällt. Nach Auswaschen mit A. u. Trocknen enthält das Prod. 38,8% Bi. Es ist in W. u. den meisten organ. Lösungsmm. unl., sich beim Erhitzen zers., in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> l., woraus folgt, daß das Bi nicht an die CO<sub>2</sub>H Gruppe, sondern an das phenol. Hydroxyl gebunden ist; Na-Salz, farbloses oder gelbliches, in W. ll. Pulver. — Analog erhält man die Bi-Verb. der 3-N-Dioxypropylamino-2-oxybenzol-1-carbonsäure, durch Erhitzen von 3-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsäure, Glycid u. W. auf 90—100° gewonnen, gelblichweißes, in W. unl., in A. nur swl., in Alkali, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaHCO<sub>3</sub> ll. Pulver, sich beim Erhitzen zers.; Na-Salz gelblichweißes, in W. ll. Pulver. — Bi-Verb. der 3-N-Glykosamino-4-oxybenzol-1-carbonsäure, gelblichweißes, in Alkali u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ll., in W., A. u. Ä. unl., sich beim Erhitzen zers. Pulver. Die in W. ll. 3-N-Glykosamino-4-oxybenzol-1-carbonsäure wird durch Erhitzen von 3-amino-4-oxybenzol-1-carbonsäurem Na mit Glucose in wss. Lsg. als Na-Salz erhalten. — Das durch 3-std. Erwärmen von 3-Amino-2-oxybenzol-1-carbonsäure mit einer wss. Lsg. von Gluconsäure herstellbare Gluconsäure-(oxy-2-carbonsäure-1)-amid-3 gibt mit in Eg. gel. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ebenfalls eine komplexe Bi-Verb., gelbliches, in W. unl., in NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ll., beim Erhitzen sich zers. Pulver. — Bi-Verb. des 2-N-Dioxypropylamino-1-oxybenzols, bräunlichgelbes, in wss. NaOH unl., in verd. Säuren l. Pulver. Das 2-N-Dioxypropylamino-1-oxybenzol kann durch Erhitzen von o-Aminophenol mit Glycid u. W. erhalten werden. (E. P. 210095 vom 22/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. D. Prior. 22/1. 1923. Oe. P. 100456 vom 12/1. 1924, ausg. 10/7. 1925. D. Prior. 22/1. 1923. Schwz. P. 107094 vom 15/1. 1924, ausg. 1/10. 1924. D. Prior. 22/1. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Herstellung mercürierter organischer Verbindungen.** Man addiert an durch ungesätt. Alkylgruppen substituierte aliphat. oder aromat. Verbb. Hg-Salze oder HgO u. führt gegebenenfalls nachträglich solche Reste in das Mol. der Hg-Additionsverbb. ein, die in W. l. Salze zu bilden vermögen. — Z. B. wird eine Lsg. von Hg-Acetat in CH<sub>3</sub>OH zu einer methylalkoh. Lsg. von Eugenolelessigsäure gegeben. Beim Stehen kristallisiert die mercürierte Säure (I), F. 172°, unl. in W., A., CH<sub>3</sub>OH u. Ä., in NaOH ohne Abscheidung von HgO l., (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S fällt kein HgS, erst bei längerem



Kochen der alkal. Lsg. tritt Zers. ein, aus. Läßt man die mercürierte Säure längere Zeit mit 2 Moll. wss. NaOH stehen, so tritt Abspaltung der CH<sub>3</sub>-CO-Gruppe ein

u.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  fällt die als Alkalisalz ebenfalls in W. ll. acetylfreie Verb. aus. NaCl-Lsg. ersetzt die Acetylgruppe durch ein Cl-Atom. — Die *mercurierte Säure* (I.) kann auch so erhalten werden, daß man zunächst *Eugenol* mit Hg-Acetat in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mercuriert u. das *mercurierte Eugenol* mit wss. NaOH u.  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  einige Zeit stehen läßt, dann noch ca. 1–2 Stdn. erhitzt u. im Vakuum eindampft. Beim Extrahieren des Rückstandes mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Fällung der Lsg. mit A. gewinnt man das *Na-Salz der mercurierten Eugenolessigsäure*. — Das durch Einw. von *Allylbromid* auf *Phenol-p-sulfosäure* in alkoh.-alkal. Lsg., Ansäuern u. Fällung der wss. Lsg. mit NaCl erhaltliche *Na-Salz der p-Allyloxybenzolsulfosäure* gibt beim Schütteln der wss. Lsg. mit HgO bis zur Lsg. des Oxyds u. Eingießen des Reaktionsprod. in A. das in W. ll. *Na-Salz der mercurierten p-Allyloxybenzolsulfosäure*, weißes Pulver. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *mercurierten Verb.* (durch Einw. von Hg-Acetat in wss. oder methylalkoh. Lsg.) aus *4-Allyloxy-3-brombenzol-1-carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\cdot(\text{Br})^3\cdot(\text{CO}_2\text{H})^1$ , Krystalle, F. 185°. Der *Ausgangsstoff*, aus Aceton Nadeln, F. 179°, wird durch Einw. von *Allylbromid* auf eine Lsg. von *4-Oxy-3-brombenzol-1-carbonsäuremethylester* u. Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Verseifung des entstandenen *Esters* durch Kochen mit NaOH erhalten, — aus der *3-Chlor-4-allyloxybenzol-1-carbonsäure*, F. 157°, — der *3,5-Dibrom-4-allyloxybenzol-1-carbonsäure*, F. 175°, — aus *Salicylsäureallylamid-O-essigsäure*, die Hg-Verb. ist ein krystallin. erstarrendes Öl, gibt mit Na-Alkoholat ein in W. ll. Na-Salz; die *Salicylsäureallylamid-O-essigsäure* selbst,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_1\cdot(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})^2$ , aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle, F. 120°, erhält man durch Kochen von *Salicylsäureallylamid* u.  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit einer Lsg. von NaOH in W. — Kondensiert man *Eugenol* mit Na, A. u. *Chloräthyl-diäthylamin*, so geht es in *1-Allyl-4-diäthylaminoäthoxy-5-methoxybenzol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_2)^4\cdot(\text{O}\cdot\text{CH}_3)^5$ , Kp.<sub>10</sub> 158°, über. Dessen *p-phenolsulfosaures Salz* hinterläßt beim Stehenlassen der wss. Lsg. mit in W. gel. *Mercuriacetat* u. Eindampfen im Vakuum die in W. ll. *mercurierte Verb.*, wasserhelles Öl. — Der durch Einw. von *Allylbromid* auf eine Lsg. von *N-Methyl-8-oxytetrahydrochinolin* in verd. wss. NaOH erhaltliche *N-Methyl-8-oxytetrahydrochinolinallyläther* (II.), Kp.<sub>12</sub> 194 bis 196°, gibt beim Stehenlassen des *Sulfats* mit in W. gel. *Hg-Acetat* eine in W. ll. *mercurierte Verb.*, Krystalle. — Kondensiert man den durch Einw. von *Allylalkohol* in Ggw. von wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf *p-Oxybenzoesäure* erhaltlichen *Allylester*, aus Bzl. Krystalle, F. 105°, mit *Chloräthyl-diäthylamin* in Ggw. von alkoh. Na, so erhält man den *p-Diäthylaminoäthoxybenzoesäureallylester*,  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_1\cdot(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_2)^4$ , farbloses Öl, Kp.<sub>10</sub> 210°, *Chlorhydrat*, F. 86°. Die wss. Lsg. des *Tartrats* gibt mit Hg-Acetat eine in W. l. krystallin. *mercurierte Verb.* — Ebenso gibt das in W. l. *Tartrat* des *p-Allyloxybenzoesäure-diäthylaminoäthylesters* mit Hg-Acetat eine *mercurierte Verb.*, in W. l. Öl. Der *p-Allyloxybenzoesäure-diäthylaminoäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5]_2)^4\cdot(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)^4$ , farbloses Öl, Kp.<sub>15</sub> 220°, *Chlorhydrat*, F. 193°, kann durch Kondensation von *Chloräthyl-diäthylamin* mit *p-Allyloxybenzoesäure*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle, F. 164°, in äthylalkoh. Na gel. erhalten werden. Die *p-Allyloxybenzoesäure* entsteht durch Kondensation von *p-Oxybenzoesäuremethylester* mit *Allylbromid* bei Ggw. einer Lsg. von Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Verseifung des *Esters* mit NaOH. Die *mercurierten Verb.* finden therapeut. Verwendung. (Oe. P. 99678 vom 11/5. 1923, ausg. 10/4. 1925. D. Prior. 12/5. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Jean Henry Brégeat**, Paris, *Aufarbeitung von Phenolnatriumverbindungen, die beim Absorbieren von Campher oder Naphthalin aus diese Stoffe enthaltenden Gasgemengen gewonnen werden, unter Regenerierung der Phenole*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 98478; C. 1923. IV. 570 ist nachzutragen, daß das bei der Zerlegung der Na-Phenolate mit  $\text{CO}_2$  erhaltliche  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Kaustifizierung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in NaOH übergeführt werden kann. Dieses kann erneut für die Herst. von Na-Phenolaten dienen, so daß die Verwendung von  $\text{CO}_2$  ein Arbeiten im Kreislauf

unter Wiedergewinnung von Campher bzw. Naphthalin, der als Absorptionsmittel benutzten Phenole u. des NaOH ermöglicht. (Oe. P. 97138 vom 10/9. 1921, ausg. 10/6. 1924. F. Prior. 22/1. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

**Gualtiero Poma**, Cesano, Maderno, Mailand, Italien, *Herstellung von p-Aminophenol*. Man kuppelt *aromat. Diazoverbb.* von in W. nahezu unl. Aminen, wie *Benzidin*, *Tolidin*,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Naphthylamin*, mit *Phenol* in alkal. Lsg. u. reduziert die entstandenen *Mono-* oder *Disazofarbstoffe* mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Katalysatoren, wie fein verteilten Metallen oder deren Oxyden. — Geeignete Katalysatoren sind z. B. Ni, Co, Cu oder Fe oder deren Oxyde. Der *Disazofarbstoff* aus 2 Moll. *Phenol* u. *Tetrazodiphenyl* wird z. B. in wss. Suspension unter Druck mit H<sub>2</sub> oder diesen enthaltenden Gasen in Ggw. von 1,1% des Katalysators auf eine mäßig erhöhte Temp. erhitzt, wobei durch starkes Rühren für innige Berührung zwischen Gas u. der wss. M. gesorgt werden muß. Es erfolgt Spaltung in das Na-Salz des *p-Aminophenols* u. in unl. *Benzidin*, das abfiltriert wird. Das *p-Aminophenol* wird aus der neutralisierten wss. Lsg. als solches oder in Form des Chlorhydrats oder Sulfats zur Krystallisation gebracht. Gibt man zu der wss. Reduktionslg. NaHSO<sub>3</sub> oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so kann das entstehende *Benzidin* als in W. völlig unl. *Sulfat* abgeschieden werden. (E. P. 194694 vom 1/3. 1923, Auszug veröff. 2/5. 1923. It. Prior. 9/3. 1922. F. P. 562259 vom 15/2. 1923, ausg. 8/11. 1923. It. Prior. 9/3. 1922. Schwz. P. 103887 vom 20/9. 1922, ausg. 1/3. 1924. It. Prior. 9/3. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**E. I. du Pont de Nemours & Company**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Ebenezer Emmet Reid**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung von Butylestern der Phthalsäure*. Man führt *Phthalsäure*, bzw. deren *Anhydrid* nach den üblichen Methoden in den *Di-n-butylester*, den *Mono-n-butylester* oder gemischte *n-Butyl-Alkyl* oder *-Aralkylester* über. — Z. B. wird *Phthalsäureanhydrid* mit *n-Butylalkohol*, Kp. 115—117°, 8 Stdn. auf 117° erhitzt, wobei sich *Phthal-n-butylestersäure* bildet, die in dem überschüssigen Alkohol gel. bleibt. Nach Einleiten von trockenem HCl-Gas wird weitere 8 Stdn. auf 117° erhitzt. Nach dem Auswaschen mit W. wird die Fl. zur Entfernung der *Phthal-n-butylestersäure* u. freier *Phthalsäure* mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> behandelt u. schließlich mit W. neutral gewaschen. Durch Ausäuern der alkal. Lsg. scheidet man die *Phthal-n-butylestersäure*, aus A. oder Aceton rhomb. Platten, F. 73—74°, l. in den üblichen organ. Lösungsm. u. in Alkalien ab. Die neutrale Fl. wird im Vakuum dest., wobei der *Phthalsäuredi-n-butylester* als geruch- u. farblose Fl., Kp.<sub>20</sub> 210°, Kp.<sub>20</sub> 206°, Kp.<sub>760</sub> 340° unter Zers., D.<sup>21,5</sup><sub>4</sub> 1,0501, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4911, gewonnen wird. Der *Di-n-butylester* kann auch durch 24-std. Erhitzen von *Phthalsäure* mit *n-Butylalkohol* in Ggw. von trockenem HCl-Gas auf 117° erhalten werden. — Erhitzt man *Phthalsäureanhydrid* mit A. bis zur Lsg. auf 100°, führt die *Phthaläthylestersäure* durch Lösen in verd. NaOH in das Na-Salz über u. erhitzt die Lsg. mit *n-Butylbromid* 20 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man den *Phthalsäureäthyl-n-butylester*, geruchlose, hellgelbe, in W. unl. Fl., D.<sup>21,5</sup><sub>4</sub> 1,0793, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4950, Kp.<sub>20</sub> 183°, Kp.<sub>760</sub> 327—330° unter Zers. — In analoger Weise kann man aus dem Na-Salz der *Phthal-n-butylestersäure* u. *Benzylchlorid* den *Phthalsäure-n-butylbenzylester*, schweres Öl von sehr geringer Flüchtigkeit gewinnen. Die Prodd. sind gute Lösungsm. für *Terpene*, *Ester*, *Aldehyde*, der *Phthalsäuredi-n-butylester* eignet sich ganz besonders als *Fixiermittel für Duftstoffe*. (A. P. 1554032 vom 3/12. 1920, ausg. 15/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Naugatuck Chemical Company**, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky** und **Morris G. Shepard**, New York, V. St. A., *Herstellung von Homologen des Styrols durch pyrogenetische Dedydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Zu dem Ref. nach A. P. 1541175 u. F. P. 574083; C. 1925. II. 1805 ist folgendes nachzutragen: Aus *Diäthylbenzol*, Kp. 180°, entsteht beim Durchleiten

durch ein auf höhere Temp. (650°) erhitztes Rohr *Äthylstyrol*. — An Stelle der einzelnen Homologen des Äthylbenzols lassen sich auch Gemische dieses mit den Homologen oder Gemische der Homologen selbst verwenden, wobei *Styrol* u. dessen *Homologen* oder die *homologe Styrole* allein entstehen können. Derartige Ausgangsstoffe kann man durch Äthylierung von *Bzl.*, *Toluol* u. *Xylole* enthaltenden Teerölfractionen, Kp. 80—130°, erhalten. (A. P. 1552874 u. 1552875 vom 7/5. 1924, ausg. 8/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Société Alsacienne de Produits Chimiques**, Paris, *Herstellung von Borneol*. Man kondensiert *Pinen* oder *Camphen* mit aromat. Ketocarbonsäuren vom Typus der *Benzoyl-o-carbonsäure* u. verseift die entstandenen *Borneolester* mit wss. NaOH. — Geeignete aromat. Ketocarbonsäuren sind z. B. *Benzoyl-o-benzoesäure*, *Naphthoyl-o-benzoesäure*, *2,3-Dichlorbenzoyl-*, *3,4-Dichlorbenzoyl-*, *2,4-Dichlorbenzoyl-o-benzoesäure*, *Tetrachlorbenzoyl-o-benzoesäure*, *o-Naphthoyltetrachlorbenzoesäure* u. deren *Br-*, *J-*, *Methyl-*, *Oxy-* oder *Alkyoxyderiv.* oder Gemische dieser Säuren. Das Verf. ermöglicht die restlose Kondensation des im Terpentinöl enthaltenen *Pinens* bezw. *Camphens* mit den Säuren ohne sek. Rkk., wie B. von *Dipenten*, *Limonen*, *Terpilen*, bei Verwendung anderer Säuren, u. bietet ferner den Vorteil, daß die Ketocarbonsäurebornylester der Zus. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O·CO·R·CO·R<sub>1</sub> (R u. R<sub>1</sub> = Arylreste) sich bereits mit wss. NaOH leicht verseifen lassen, während z. B. der *Phthalsäureester* zur Verseifung alkoh. NaOH erfordert. Erhitzt man z. B. rektifiziertes *französ. Terpentinöl* mit *Benzoylbenzoesäure* auf 140° u. dest. das überschüssige, von neuem verwendbare *Terpentinöl* ab, so entsteht der *Benzoyl-o-benzoesäurebornylester*, der bereits beim Schütteln mit wss. NaOH im geringen Überschuß von *Borneol* verseift wird. Dieses wird mit Wasserdampf überdest. — Analog erhält man aus rektifiziertem *amerikan. Terpentinöl* u. *Naphthoyl-o-benzoesäure* beim Erhitzen auf 130° bis zur völligen Lsg. den *Naphthoyl-o-benzoesäurebornylester* u. aus diesem durch Verseifung mit wss. NaOH *Borneol*. (E. P. 231468 vom 14/3. 1925, ausg. 20/5. 1925. F. Prior. 28/3. 1924. F. P. 592213 vom 28/3. 1924, ausg. 29/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung einer heterocyclischen Verbindung der Naphthalinreihe*. Das durch Einw. von Oxalylchlorid auf *β-Thionaphthol* erhaltliche *β-Naphthothiofuran-1,2-dion* wird mit bromierenden Mitteln behandelt. — Z. B. wird das *Naphthothiofuranion* in *Nitrobenzol* suspendiert mit *Br* versetzt u. sehr langsam auf 130—140° erhitzt, bis das *Br* verschwunden ist, worauf mit Wasserdampf dest. wird. Der Rückstand wird in verd. NaOH gel., filtriert u. das *Monobrom-β-naphthothiofuran-1,2-dion*, aus *Bzl.* orangefarbene Krystalle, F. 202°, mit *HCl* gefällt. (Schwz. P. 106120 vom 14/5. 1923, ausg. 1/8. 1924. Zus. zu Schwz. P. 92688; C. 1923. II. 573.)

SCHOTTLÄNDER.

**Hans Rupe**, Basel, Schweiz, *Herstellung von sekundären Basen der Naphthalinreihe*. *α-* bzw. *β-Naphthonitril* werden mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Ni-Katalysator reduziert. — Die entstandenen Prodd., das *α,α-* bzw. *β,β-Dinaphthomethylamin* finden zur Herst. von Farbstoffen u. Arzneimitteln Verwendung (hierzu vgl. auch RUPE u. BECHERER, *Helv. chim. Acta* 6. 880; C. 1923. III. 1468). (Schwz. P. 108704 vom 30/6. 1923, ausg. 2/2. 1925 u. Schwz. P. 109066 [Zus.-Pat.] vom 30/6. 1923, ausg. 16/2. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Gualtiero Poma** und **Giuseppe Pellegrini**, Cesano, Maderno, Mailand, Italien, *Herstellung von α-Naphthylamin*. *α-Nitronaphthalin* wird in wss. Suspension mit H<sub>2</sub> oder diesen enthaltenden Gasen in Ggw. von feinverteilten metall. Katalysatoren unter Druck in der Wärme behandelt. — Z. B. wird *α-Nitronaphthalin* in einem Autoklaven mit W. gemischt u. in Ggw. von 0,5% oder weniger eines feinverteilten Katalysators wie Ni, Co, Cu, Fe oder deren Oxyden, auf einem indifferenten Träger, wie Holzkohle, Bimsstein oder Quarz, niedergeschlagen mit H<sub>2</sub> unter 4—5 at. Druck

auf 50–60° erwärmt. Die Red. ist beendet, wenn kein H<sub>2</sub> mehr absorbiert wird. Das noch li., geschmolzenes  $\alpha$ -Naphthylamin enthaltende Reaktionsgemisch wird durch Filtration vom Katalysator befreit. Beim Abkühlen auf 15° fällt die Base aus u. kann durch Vakuumdest. gereinigt werden. — An Stelle des H<sub>2</sub> kann man auch komprimiertes SO<sub>2</sub> in Ggw. eines Katalysators zur Red. verwenden. (E. P. 227 481 vom 27/8. 1923, ausg. 12/2. 1925. Prior. 18/7. 1923. F. P. 559 731 vom 12/12. 1922, ausg. 20/9. 1923. It. Prior. 12/12. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

**Gualtiero Poma und Giuseppe Pellegrini**, Cesano, Maderno, Mailand, Italien, *Herstellung von primären aromatischen Aminen durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitro- bzw. Dinitroverbindungen*. Das Verf. des E. P. 227 481 u. F. P. 559 731; vorst. Ref. läßt sich mit dem gleichen Erfolge auch zur Herst. von Anilin, Toluidinen, Xylidinen aus den entsprechenden Nitro-KW-stoffen, bzw. von aromat. Diaminen, wie *m*-Phenylendiamin oder *m*-Toluylendiamin, aus *m*-Dinitrobenzol, bzw. *m*-Dinitrotoluol benutzen. — Wesentlich ist auch hierbei, daß die Red. in völlig neutralem, wss. Medium erfolgt. Zur Red. des *m*-Dinitrobenzols ist eine etwas höhere Temp. (110°) u. höherer Druck (8–10 at.) erforderlich. An Stelle von H<sub>2</sub> kann man Wasser- oder Generatorgas, bzw. komprimiertes SO<sub>2</sub>, benutzen. (F. P. 559 730 u. 559 732 vom 12/12. 1922, ausg. 20/9. 1923. It. Prior. 12/12. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

**Carl Luther Masters**, Nitro, West Virginia, V. St. A., *Herstellung der 2-Oxynaphthalin-3,6- und -6,8-disulfonsäuren*.  $\beta$ -Naphthol wird in üblicher Weise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé. während 48–60 Stdn. auf ca. 60° erwärmt. Das Sulfonierungsgemisch wird in W. gegossen u. nach Zugabe von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kurze Zeit gekocht. Man neutralisiert mit Ca(OH)<sub>2</sub>, filtriert vom CaSO<sub>4</sub> ab, wäscht mit W. nach u. engt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach nochmaliger Filtration von kleinen Mengen CaSO<sub>4</sub> läßt man abkühlen. Das ausgeschiedene Dikaliumsalz der 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsäure wird abfiltriert, durch Nachwaschen mit wenig gesätt. NaCl- oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. vom Dikaliumsalz der 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure befreit u. getrocknet. Die mit Ca(OH)<sub>2</sub> kurze Zeit gekochte Mutterlauge gibt ein bas. Ca-K-Salz der 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, das abfiltriert, mit W. gewaschen, in W. suspendiert u. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt wird. Man filtriert vom CaSO<sub>4</sub> ab u. führt die freie Sulfonsäure durch Aussalzen mit NaCl in das Na-Salz der 2,3,6-Säure über. (E. P. 210 120 vom 27/9. 1922, ausg. 21/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

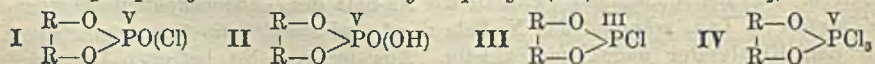
**Gualtiero Poma**, Cesano, Maderno, Mailand, Italien, *Herstellung und Trennung der 1-Aminonaphthalin-8- und der 1-Aminonaphthalin-5-monosulfonsäure*. Naphthalin-1-sulfonsäure wird in konz. schwefelsaurer Lsg. mit 1 Mol. NaNO<sub>3</sub> nitriert, aus dem Nitriergemisch die Na-Salze der 1-Nitronaphthalin-8- u. 5-monosulfonsäure mit NaCl ausgeschieden u. diese in neutraler wss. Lsg. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von metall. Katalysatoren behandelt. — Z. B. wird Naphthalin-1-sulfonsäure in konz. schwefelsaurer Lsg. bei 25° mit 1 Mol. NaNO<sub>3</sub> allmählich versetzt, 24 Stdn. gerührt u. dann in W. gegossen, hierauf mit NaCl oder NaCl + KCl bis zur Sättigung gemischt, wobei die Na-Salze der 1-Nitronaphthalin-5- u. 8-monosulfonsäuren ausfallen. Der auf einer Steingutnutsche abgesaugte Nd. wird in einem Druckgefäß mit W. gemischt u. die Lsg. mit NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> neutralisiert. Nach Zugabe von 0,5% eines feynverteilten metall. Katalysators, wie Ni, Co, Cu oder Fe, bzw. deren Oxiden, wird der App. evakuiert u. unter kräftigem Rühren H<sub>2</sub> unter 4–5 at. Druck bei 50–60° eingeleitet. Nach beendeter Absorption sind die Nitrosulfonsäuren reduziert. Der H<sub>2</sub> läßt sich auch durch Wasser- oder Generatorgas, bzw. komprimiertes SO<sub>2</sub> ersetzen. Das Reaktionsgemisch enthält das Na-Salz der 1-Aminonaphthalin-5-monosulfonsäure in Lsg., während das Na-Salz der 1-Aminonaphthalin-8-monosulfonsäure mit dem Katalysator ungel. zurückbleibt. Aus der vom Nd. befreiten Lsg. wird die freie 5-Sulfonsäure durch Ansäuern abgeschieden. Die 8-Sulfonsäure kann unbe-

schadet der Ggw. der geringen Mengen des Katalysators weiter verarbeitet werden. Behandelt man das Rohprod. z. B. zur Herst. der *N*-arylierten *Deriv.* in üblicher Weise mit *Anilin* oder *p-Toluidin*, so kann, nach Entfernung der überschüssigen Base durch Eindampfen im Vakuum, das in W. ll. Na-Salz der *N*-arylierten Säure leicht vom Katalysator getrennt werden. Die beiden Aminonaphthalinsulfonsäuren lassen sich über ihre Mg-Salze von beigemengten Spuren der *1-Aminonaphthalin-6-* u. *7-sulfonsäure* befreien u. in reiner Form gewinnen. (F. P. 560318 vom 23/12. 1922, ausg. 2/10. 1923. It. Prior. 24/12. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik Rohner A.-G. Pratteln, Pratteln, Schweiz, Herstellung des Anilids der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure.** Man erwärmt äquimolekulare Mengen von *Anilin* u. *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* in einer Lsg. von tertiärer Base mit  $\text{PCl}_3$ . — Z. B. werden Säure u. Base mit Dimethylanilin bis zur Lsg. auf  $100^\circ$  erwärmt, hierauf langsam  $\text{PCl}_3$  zuzießen gelassen u. einige Zeit das Ganze bei  $100^\circ$  weiter gerührt. Man gießt in k. verd.  $\text{HCl}$ , filtriert vom gel. Dimethylanilinchlorhydrat ab, rührt den Rückstand mit W. an, macht mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. u. kocht bis zur Entfernung der letzten Reste Dimethylanilin. Es hinterbleibt techn. reines *Oxynaphthoesäureanilid*. Das Verf. verläuft besonders glatt. (Schwz. P. 108072 vom 19/3. 1924, ausg. 1/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: Guillaume de Montmollin, Emil Reber, Gérald Bonhôte und Josef Spieler, Basel, Schweiz, 4-Oxynaphthalin-1-arylketone.** (A. P. 1552472 vom 30/1. 1923, ausg. 8/9. 1925. — C. 1923. IV. 593 [D. R. P. 378909].) SCHOTTLÄNDER.

**Compagnie Nationale de Matières Colorantes et de Produits Chimiques, Paris, Herstellung von Perylen.** Ein Gemisch von *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl* oder dessen *Phosphorsäure-* oder *Chlorphosphorsäureestern* mit Metallsalzen, wie  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$ , mit oder ohne Zusatz von feinverteilten Metallen, wie Zn oder Fe-Staub, mit oder ohne Zusatz von W., wird mit oder ohne Verwendung von Vakuum, von indifferenten oder von reduzierenden Gasen, wie  $\text{H}_2$ , gegebenenfalls unter Durchleiten von überhitztem Wasserdampf bis zur Dest. erhitzt. — Z. B. wird ein Gemisch von *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl* u.  $\text{POCl}_3$  auf ca.  $100^\circ$  erhitzt. Unter allmählicher Zugabe von Zn-Staub wird dann die Temp. auf  $200^\circ$  gesteigert, um die Rk. zu vervollständigen u. den  $\text{POCl}_3$ -Überschuß zu entfernen. Dies kann auch durch Zugabe von  $\text{CaO}$  zu der Schmelze bewirkt werden. Die trockene, bröcklige M. wird in einer Retorte auf ca.  $600^\circ$  erhitzt. Unter Entw. orangefarbener Dämpfe scheiden sich braune Kristalle ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol erhält man das *Perylen* als bronzefarbigen Kristalle, F. ca.  $260^\circ$ . — Anstatt von einem Gemisch aus *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl* u.  $\text{POCl}_3$  auszugehen, kann man auch die isolierten *Phosphorig-* oder *Phosphorsäureester* des *Dioxydinaphthyls* bzw. deren *Chloride* verwenden. Die durch langsames Eintropfenlassen von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  bzw.  $\text{POCl}_3$  in *Dioxydinaphthyl* bei  $100$ – $220^\circ$  oder durch Erhitzen der in der Kälte gemischten bzgl. Komponenten unter Rückfluß auf  $220$ – $250^\circ$  erhältlichen Ester geben bereits beim Destillieren für sich gute Ausbeuten an *Perylen*, die sich noch durch gleichzeitigen Zusatz von Zn-Staub,  $\text{ZnCl}_2$  oder eines Gemisches von Zn u.  $\text{ZnCl}_2$  zu den Estern wesentlich steigern lassen. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Perylen* durch Dest. des *Chlorphosphorsäureesters* des *Dioxydinaphthyls* (I) mit Zn-Staub, — bzw. für sich, — bzw. mit geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$ , — bzw. mit  $\text{ZnCl}_2$  u. Zn, — des *Phosphorsäureesters* des *Dioxydinaphthyls* (II) mit  $\text{ZnCl}_2$  u. Zn, — des *Chlorphosphorsäureesters* des *Dioxydinaphthyls* (III) mit Zn u.  $\text{ZnCl}_2$ , — sowie



(worum R—R den Rest des Dinaphthyls bedeutet).

des *Trichlorphosphorsäureesters des Dioxydinaphthyls* (IV) mit  $ZnCl_2$  u.  $Zn$ . I entsteht durch Einw. von überschüssigem  $POCl_3$  auf 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl u. geht beim Behandeln mit Alkalien, wie  $Na_2CO_3$ -Lsg. in II bzw. dessen Na-Salz über. Behandelt man Dioxydinaphthyl bei  $200^\circ$  mit überschüssigem  $PCl_3$ , so erhält man III. Löst man dieses in  $CCl_4$  u. leitet in die Lsg. einen trockenen  $Cl_2$ -Strom ein, so scheidet sich unter Oxydation des  $P^{III}$  zu  $P^V$  IV als weißer Nd. ab. Dieser Ester kann als Deriv. des  $PCl_3$  angesehen werden. (E. PP. 208721 u. 208722 vom 20/12. 1923, Auszug veröff. 13/2. 1924. F. Prior. 21/12. 1922. F. P. 571738 vom 21/12. 1922, ausg. 22/5. 1924. F. P. 28528 [Zus.-Pat.] vom 20/12. 1923, ausg. 10/3. 1925 u. F. P. 571739 vom 21/12. 1922, ausg. 22/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Charles Henri Marschalk, Paris, *Perylen*. (Can. PP. 246354 u. 246355 vom 15/12. 1923, ausg. 27/1. 1925. — Vorst. Ref. [E. PP. 208721 u. 208722].) SCHOTTL.

Scottish Dyes Limited, übert. von: John Thomas, Carlisle, Cumberland, Großbritannien, *Herstellung von Di- und Trioxyanthrachinonen, sowie von Chlor-dioxyanthrachinonen*. 1-Oxy- bzw. 1,6- oder 1,7-Dioxyanthrachinon werden in nahezu wasserfreier  $H_2SO_4$  mit  $Cl_2$  behandelt u. in den so entstandenen Mono- oder Dichlor-substitutionsprodd. gegebenenfalls das in 4-Stellung befindliche Cl-Atom durch Erhitzen der schwefelsauren Reaktionslsgg. mit  $H_3BO_3$  gegen die OH-Gruppe ersetzt. — Z. B. erhält man beim Einleiten von 1 Mol.  $Cl_2$  in ein Gemisch von 1-Oxyanthrachinon, 98%ig.  $H_2SO_4$  u. etwas J bei  $70-75^\circ$  u. Eingießen der Schmelze in W. das 4-Chlor-1-oxyanthrachinon, F. 181—184, — u. bei Verwendung von 2 Moll.  $Cl_2$  das 2,4-Dichlor-1-oxyanthrachinon, F. 196—199°. — Erhitzt man die schwefelsaure Lsg. des 1-Oxy-4-chloranthrachinons nach Zusatz von  $H_3BO_3$  12 Stdn. auf  $160^\circ$ , so erhält man 1,4-Dioxyanthrachinon; geht durch Einw. von Al-Pulver bei  $15^\circ$  in Ggw. von  $H_2SO_4$  in Leukochinizarin über. — Beim Erhitzen der schwefelsauren Lsg. des 2,4-Dichlor-1-oxyanthrachinons mit  $H_3BO_3$  auf  $160^\circ$  entsteht das 2-Chlor-1,4-dioxyanthrachinon, F. 208—211°. Dieses kann man auch durch Einleiten von  $Cl_2$  in die Lsg. des 1,4-Dioxyanthrachinons in 100%ig.  $H_2SO_4$  bei  $70-75^\circ$  gewinnen. — Ersetzt man das 1-Oxyanthrachinon durch 1,6-Dioxyanthrachinon, so erhält man in entsprechender Weise das 4-Chlor-1,6-dioxyanthrachinon, bzw. das 1,4,6-Trioxanthrachinon, — u. bei Verwendung des 1,7-Dioxyanthrachinons das 4-Chlor-1,7-dioxyanthrachinon, bzw. das 1,4,7-Trioxanthrachinon. Die Chlorierung läßt sich in eisernen Gefäßen durchführen. (A. P. 1504165 vom 3/8. 1923, ausg. 5/8. 1924. E. P. 209694 vom 8/7. 1922, ausg. 7/2. 1924. Schwz. P. 106217 vom 7/7. 1923, ausg. 1/8. 1924. E. Prior. 8/7. 1922.) SCHOTTL.

Scottish Dyes Limited, übert. von: John Thomas, Carlisle, Cumberland, Großbritannien, *Darstellung von 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure*. *p*-Toluybenzoesäure wird mit  $H_2SO_4$ , zweckmäßig einer 3%  $SO_3$  enthaltenden, zu 2-Methylantrachinon kondensiert u. in die schwefelsaure Lsg.  $Cl_2$  eingeleitet, worauf das 1-Chlor-2-methylantrachinon mit Oxydationsmitteln behandelt wird. — Z. B. wird zu der schwefelsauren Lsg. von 2-Methylantrachinon etwas J gegeben, in die Schmelze bei  $50-60^\circ$   $Cl_2$  eingeleitet, nach Abkühlung mit weiteren Mengen  $H_2SO_4$  versetzt u. mit W. verd., bis die Säure 80%ig. ist. Hierbei fällt ein Teil des 1-Chlor-2-methylantrachinons aus. Nach Zugabe von gepulvertem  $MnO_2$  läßt man die Temp. bis auf etwa  $110^\circ$  steigen, hält einige Stdn. hierbei u. gießt die Schmelze in W. Etwa unverändertes  $MnO_2$  wird durch Kochen mit wenig  $NaHSO_3$  entfernt. Der auf  $30^\circ$  abgekühlte Nd. wird mit k. W. weiter verd., abfiltriert u. ausgewaschen. Durch Umlösen aus NaOH kann die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure rein gewonnen werden. Will man das 1-Chlormethylantrachinon als solches gewinnen, so drückt man nach beendeter Chlorierung das Reaktionsgemisch in W., filtriert das Prod. ab u. wäscht aus. (A. P. 1504164 vom 3/8. 1923, ausg. 5/8. 1924. E. P. 207840 vom 8/7. 1922, ausg. 3/1. 1924. Schwz. P. 106216 vom 7/7. 1923, ausg. 1/8. 1924. E. Prior. 8/7. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

**John Thomas und Scottish Dyes Ltd.**, Carlisle, Cumberland, Großbritannien, *Herstellung von Anthrachinonmono- und -disulfosäuren.* Benzoyl-o-benzoesäure wird in Ggw. von Hg oder Hg-Verbb., bezw. Verbb. des V mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei höheren Temp. behandelt. — An Stelle der reinen Benzoyl-o-benzoesäure kann man auch Gemische dieser mit Anthrachinon verwenden. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von Anthrachinon-1,5- u. -1,8-disulfosäure durch Einw. von 60%<sub>ig.</sub> Oleum in Ggw. von Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160° auf Benzoyl-o-benzoesäure, — von Anthrachinon-1-monosulfosäure durch Einw. von 65%<sub>ig.</sub> Oleum in Ggw. von Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100—150° auf Benzoyl-o-benzoesäure bezw. auf ein Gemisch der Säure mit Anthrachinon, — sowie von Anthrachinon-2-monosulfosäure durch Einw. von 65%<sub>ig.</sub> Oleum in Ggw. von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Benzoyl-o-benzoesäure für sich oder im Gemisch mit Anthrachinon, bei 100—150°, wobei zu schnelles Erhitzen auf 150° vermieden werden muß, da andernfalls größere Mengen Disulfosäuren entstehen. (E. P. 229 719 vom 31/8. 1923, ausg. 26/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**John Thomas und Scottish Dyes Ltd.**, Carlisle, Cumberland, Großbritannien, *Darstellung von Anthrachinon-2-monosulfosäure und Anthrachinon- $\alpha,\beta$ -disulfosäuren* oder deren Salze werden in Ggw. von Hg mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf höhere Temp. erhitzt. — Man sulfoniert z. B. Anthrachinon mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthaltend 40% SO<sub>3</sub> in Ggw. von Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gießt das Sulfonierungsgemisch in W., wobei sich unverändertes Anthrachinon abscheidet, das abfiltriert wird u. versetzt das Filtrat mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es fällt ein Nd. von anthrachinon-1-monosulfosäurem K aus, der ebenfalls abfiltriert wird. Beim Eindampfen des Filtrats bleibt ein hauptsächlich Anthrachinon-1,6- u. 1,7-disulfosäure enthaltendes Gemisch von Disulfosäuren zurück. Dieses wird mit 80%<sub>ig.</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Beim Einblasen des Reaktionsgemisches in W. fällt Anthrachinon aus, das abfiltriert wird. Beim Eindampfen des Filtrats erhält man reine Anthrachinon-2-monosulfosäure. — Sulfoniert man das Anthrachinon mit mehr rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthaltend 40% SO<sub>3</sub>, längere Zeit, so wird ausschließlich ein Gemisch von 1,5-, 1,8-, 1,6- u. 1,7-Disulfosäuren des Anthrachinons erhalten. Man verd. mit 94—95%<sub>ig.</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W., so daß die Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur noch 80% beträgt, kühlt langsam ab, so daß die Anthrachinon-1,5-disulfosäure auskrystallisieren kann u. filtriert ab. Das neben wenig Anthrachinon-1,8-disulfosäure beträchtliche Mengen Anthrachinon-1,6- u. 1,7-disulfosäure enthaltende Filtrat wird mit W. weiter verd., bis die Lsg. nur noch 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, wobei die 1,8-Disulfosäure ausfällt. Nach deren Entfernung wird die Lsg. mit Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. wie oben auf Anthrachinon-2-sulfosäure u. Anthrachinon weiterverarbeitet. Das Verf. ermöglicht die nutzbringende Verwendung der nur geringen techn. Wert besitzenden Anthrachinon- $\alpha,\beta$ -disulfosäuren. Bei der Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Hg wird die  $\alpha$ -ständige SO<sub>3</sub>H-Gruppe wesentlich schneller u. leichter abgespalten als die  $\beta$ -ständige. (E. P. 200 851 vom 18/1. 1922, ausg. 16/8. 1923. Schwz. P. 104 102 vom 17/1. 1923, ausg. 17/3. 1924. E. Prior. 18/1. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel (Schweiz), *Darstellung von O,O-Diacetyldiphenolisatin*, dad. gek., daß man Diphenolisatin, gegebenenfalls unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, mit Essigsäureanhydrid bei Temp. über 100° behandelt. — Ein Beispiel für die Acetylierung bei 120—130° ist angegeben. Die Ausbeute an Diacetyldiphenolisatin ist nahezu die gleiche wie bei dem unter 100° arbeitenden Verf. des Hauptpatents. (Schwz. P. 108 872 vom 9/4. 1924, ausg. 16/5. 1925. Zus. zu Schwz. P. 100 806; C. 1925. I. 1246.)

SCHOTTLÄNDER.

**Georg Lockemann, Wilhelm Neumann**, Berlin, und **Hermann Kügler**, Glauchau i. Sa., *Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.* 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon wird mit CH<sub>2</sub>O oder dessen Polymeren u. reduzierenden Mitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von CuSO<sub>4</sub> als Katalysator



behandelt. — Man kann auch die aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon hergestellte Nitrosoverb., ohne sie von dem Reaktionsgemisch zu trennen, in Ggw. von CH<sub>2</sub>O oder dessen Polymeren mit Reduktionsmitteln behandeln. — Als solche eignen sich Metalle, wie Zn oder Fe in mineral-saurer oder organisch-saurer Lsg. Z. B. wird eine Suspension von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon in 50%ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H unter allmählicher Zugabe von Zn-Staub bei gleichzeitigem Zutropfen von 10%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg.  $\frac{1}{4}$  Stde. bei ca. 40° lebhaft gerührt. Dann gibt man Eg. u. weitere Mengen 10%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. allmählich zu, steigert langsam die Temp. u. trägt nach u. nach weitere Mengen Zn-Staub ein. Nach weiterem Rühren während 1 $\frac{1}{4}$  Stde. wird alkal. gemacht u. das entstandene 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon nach Ausschütteln mit Bzl. aus Lg. umkristallisiert. — Löst man 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon in 40%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zugabe von W. u. versetzt unter Kühlung u. Turbinieren allmählich mit einer wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg., so scheidet sich grünerfärbtes 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon ab. Nach Zusatz von 40%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird unter Kühlung allmählich Zn-Staub mit etwas CuSO<sub>4</sub> eingetragen u. gleichzeitig 10%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. zutropfen gelassen. Man rührt bis zur annähernden Entfärbung der Fl. weiter u. erwärmt dann auf 70°, gibt weitere Mengen 10%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg., Zn-Staub u. etwas CuSO<sub>4</sub> zu, u. rührt bis nur noch schwache H<sub>2</sub>-Entw. stattfindet, weiter. Schließlich wird filtriert, das Filtrat alkal. gemacht, das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon mit Bzl. ausgeschüttelt u. umkristallisiert. — Gibt man zu einer wss. Suspension der 4-Nitrosoverb. Paraformaldehyd u. unter Kühlung 25%ig. HCl, trägt dann allmählich unter gleichzeitiger langsamer Steigerung der Temp. Zn-Staub u. etwas CuSO<sub>4</sub> ein, so erfolgt ebenfalls Red. u. Alkylierung zur 4-Dimethylaminoverb. — Die Nitrosoverb. kann auch zunächst teilweise reduziert u. dann weiter mit CH<sub>2</sub>O oder dessen Polymeren u. Reduktionsmitteln weiterbehandelt werden. (E. P. 214261 vom 10/4. 1924, Auszug veröff. 12/6. 1924. D. Prior. 10/4. 1923, E. P. 223192 [Zus.-Pat.] vom 10/5. 1924, Auszug veröff. 3/12. 1924. D. Prior. 11/10. 1923. Schwz. P. 110202 vom 3/4. 1924, ausg. 16/5. 1925. D. Prior. 10/4. u. 11/10. 1923.) SCHOTTL.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon. Man unterwirft das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon der Red. mit H<sub>2</sub>S u. trägt die wss. Lsg. des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons, ohne dieses abzuschneiden in ein h. Gemisch von CH<sub>2</sub>O u. HCO<sub>2</sub>H ein. — Z. B. wird die aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon in üblicher Weise erhaltene wss. Lsg. der 4-Nitrosoverb. mit H<sub>2</sub>S bis zur Entfärbung behandelt, vom ausgeschiedenen S abfiltriert u. im Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe von etwas HCO<sub>2</sub>H läßt man die Lsg. langsam in ein h. Gemisch von 32%ig. CH<sub>2</sub>O- u. 81%ig. HCO<sub>2</sub>H-Lsg. einfließen. Man erhitzt unter Rückfluß bei 100° während 5 Stdn., wobei sofort lebhaftes CO<sub>2</sub>-Entw. eintritt. Aus der mit NaOH alkal. gemachten Lsg. wird die 4-Dimethylaminoverb. mit Bzl. ausgerührt. Diese hinterbleibt nach Trocknen u. Abdestillieren des Bzl., zuletzt im Vakuum als gelblichgraue, kristalline M. von hoher Reinheit in einer Ausbeute von 96% der Theorie, bezogen auf das angewandte Antipyrin. Die in dem Rohprod. enthaltene geringe Menge von harzartiger 4-Formylaminoverb. kann durch Erhitzen mit verd., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 30%ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. unter Harzausscheidung ebenfalls in 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon übergeführt werden. Das Verf. bietet den Vorteil, daß die 4-Aminoverb. unmittelbar in freier Form u. in reiner wss. Lsg. erhalten wird, daß die Red. ohne B. von Harz verläuft, daß das gel. Prod. unmittelbar der Methylierung unterworfen werden kann, u. daß diese ohne B. von quartären Verbb. u. unter gewöhnlichem Druck erfolgt. (Schwz. P. 108599 vom 29/9. 1923, ausg. 16/1. 1925. D. Prior. 2/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Eli Lilly & Company, übert. von: Harley W. Rhodehamel, Indianapolis, Indiana, V. St. A., *Herstellung eines Chininsalzes der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*. Man bringt äquimolekulare Mengen von *Chininhydrat* u. *Phenylchinolincarbonsäure* in h. alkoh. Lsg. zusammen. Das auskrystallisierende Salz, Nadeln, F. 174°, fast unl. in W., l. in h. Aceton u. A., wird durch Alkalien in seine Komponenten gespalten. Es ist fast geschmacklos u. findet therapeut. Verwendung. (A. P. 1553266 vom 18/4. 1921, ausg. 8/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Haco-Gesellschaft A.-G. Bern, Bern, Schweiz, übert. von: Werner Mosser, Bern-Liebefeld, *Eiweiß-Acridinverbindungen*. (A. P. 1549208 vom 10/2. 1923, ausg. 11/8. 1925. — C. 1925. II. 2097.) SCHOTTLÄNDER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

M. Fort, *Die chemische Färbetheorie*. Bemerkungen zu der Arbeit von SPEAKMAN (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 172; C. 1925. II. 986). SPEAKMAN selbst stellt fest, daß bei Wolle vollkommene Erschöpfung des Färbebades ohne zugesetzte Säure unmöglich ist, u. daß die Säure die NH<sub>2</sub>-Gruppen der Wolle für die Kombination freimacht. Die Erklärung hierfür gibt nur die Annahme einer additiven Salz- b. zwischen Wolle u. zugefügter Säure in der ersten Stufe u. der chem. Ersatz der Säure in dem Wollsalz durch Farbstoff in der zweiten Stufe. Was für p<sub>H</sub>-Werte in dem Färbepad vorhanden sind, ist nach Ablauf der ersten Stufe unerheblich. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 279—80. 1925.) SÜVERN.

Haller, *Beiträge zur Kenntnis der Färbvorgänge*. Nach Angaben über Dispersitätsoptimum, Intussusceptions- u. Appositionsfärbung u. die Wrkg. von Elektrolyten im Färbepad wird über Ortsveränderungen von Farbstoffen von der gefärbten Faser nach außen berichtet. Eine Färbung von Pararot auf Chardonnetseide verändert sich im Ton wesentlich durch Kochen mit W., das Pigment zeigt sich körnig in der Faser abgelagert, um die einzelnen Pigmentteilchen liegt ein farbstoffreies Gebiet. Die hochdispersen Pigmentteilchen sind zu größeren zusammengetreten. Eine Färbung von Indigo auf Baumwolle zeigte nach dem Erhitzen mit W. unter Druck bis 4 Atm., daß der Farbstoff die Fasermembran vollständig verlassen hatte u. in schön krystallisierter Form im Faserlumen lag. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Naphthylaminbordeaux, substantiven Baumwollfarbstoffen, Alizarinrot auf ungeölter Faser gemacht. Auch beim Drucken u. Dämpfen findet ein Übertritt des Pigments aus der Verdickung auf die Faser statt. Die Verdickungsmittel mit ihrer hohen Quellfähigkeit setzen dem Wandern der Pigmentteilchen ebensowenig Widerstand entgegen wie es die weit weniger quellfähige Baumwolle tut. Wir haben es in den Färbungen mit labilen Verbb. von Faser u. Farbstoff zu tun. Eine Färbung ist nur dann als fixiert zu bezeichnen, wenn die Einflüsse, denen sie unterworfen wird, konstant sind. (Melliands Textilber. 6. 669—73. 1925. Großenhain.) SÜVERN.

Nowak, *Färbepäder als disperse Systeme*. (Schluß von Melliands Textilber. 6. 503; C. 1925. II. 1389.) *Dekol* wirkt in der Küpe nicht nur schützend, sondern macht bis zu einem gewissen Grade auch die Härte des W. unschädlich. Durch Zusatz von Pyridinbasen (*Tetracarnit*) bekommt man bessere Durchfärbung u. dunklere Färbungen. Die Wrkg. einzelner Metallsalze wird besprochen. Die bei den Küpen, den Lsgg. der reduzierten Farbstoffe in kolloidchem. Beziehung gemachten Beobachtungen macht man in fast völliger Gleichsinnigkeit auch bei den Suspensionen der nicht reduzierten Farbstoffe. Bei Druckfarben erhält man durch Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. reichlichen Mengen Kalkmilch eine außerordentliche Vertiefung der Töne. Auch Zn-Salze wirken günstig. In den erwähnten Kalkdruckfarben läßt sich das Hydrosulfit mit Vorteil durch Zn-Staub ersetzen, die

Druckfarben zersetzen sich nicht so rasch wie die Hydrosulfitfarben. (Melliands Textilber. 6. 589—90. 1925.)  
SÜVERN.

**Georg Walter**, *Kolloidchemie und Färberei*. Übersicht über Unterss. von PAULI u. seinen Schülern in den letzten 8 Jahren. Kolloide sind Aggregate von Komplexen, die eine elektr. Ladung tragen u. durch irgend einen Umbau, Hydrolyse, Zerfall oder auf andere Weise aus einem Elektrolyten entstanden gedacht werden können u. aus 3 Anteilen bestehen: dem ionogenen Komplex, der Träger der elektr. Kolloidladung ist, den Neutralgruppen u. dem dem Kolloidion zugeordneten Gegenion. Alle wesentlichen Vorgänge in Färberei u. Druckerei sind kolloidchem., d. h. komplexchem. Natur. Das Wesentliche der kolloiden Komplexe sind nicht, wie man bisher annahm, die Neutralmolekeln, das Wesentliche ist der ionogene Komplex, der für das ganze Verhalten der Kolloide bestimmend ist. Zur quantitativen Erfassung aller Verhältnisse sind Schlüssel u. Ausgangspunkt die Gegenionen der ionogenen Komplexe; diese Ionen, die von der früheren Kolloidchemie fast gänzlich vernachlässigt u. in den meisten Fällen als nicht zum Kolloid gehörige Verunreinigungen betrachtet wurden, ermöglichen erst ein Vordringen zu den Kolloidionen selbst. Die Kolloidionen können wir nicht messen, die Gegenionen aber können wir in zahlreichen Fällen bestimmen. Die Beeinflussung der Sole wird in erster Linie durch Erniedrigung oder Erhöhung der elektr. Ladung oder durch Umladung bewirkt, die Erniedrigung oder völlige Entziehung der Ladung durch geringere oder äquivalente Mengen ungleichsinnig geladener Ionen, die Erhöhung durch gleichsinnig geladene u. schließlich die Umladung durch einen Überschub entgegengesetzt elektr. Ionen. Im ersteren Falle wird Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit oder Koagulation erzielt, im zweiten u. dritten Falle Reaktionssteigerung u. Eröffnung neuer Reaktionsmöglichkeiten. (Melliands Textilber. 6. 592—96. 1925. Wien.)

SÜVERN.

**L. G. Laurie**, *Das Färben der künstlichen Seiden*. Das Färben von Viscose-, Cu- u. NO<sub>2</sub>-Seiden mit direkten, bas., S- u. Küpenfarbstoffen, das Färben von Mischgeweben u. von Acetatseiden mit den dafür geeigneten besonderen Präparaten ist beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 305—8. 1925.)

SÜVERN.

**P. Victorow**, *Der Einfluß der Naphthasulfosäuren bei der Entschlichtung von Baumwollgeweben*. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 199—201. — C. 1925. II. 2098.)

SÜVERN.

**Otto Stadtmüller**, *Naphthol AS in der Apparatfärberei*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 288; C. 1925. II. 987.) Schwierigkeiten, die sich bei der Anwendung von Naphthol AS ergaben, fallen bei Benutzung des bedeutend substantiveren Naphthols AS—SW fort. Die Anwendung dieses Naphthols ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 473—74. 1925. Kaiserslautern.)

SÜVERN.

**Walter Kosche**, *Das Bronzieren der Schwefelfärbungen*. Mit regelmäßiger Sicherheit läßt sich das Bronzieren der dunkelblauen Färbung nicht verhindern. Empfohlen wird Behandeln mit Essigsäure u. Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mit CrO<sub>3</sub> in statu nascendi oder mit Na-Perborat. Getrocknete Ware wird durch ein w. Na<sub>2</sub>S-Bad genommen. (Melliands Textilber. 6. 665. 1925.)

SÜVERN.

**G. E. Knowles**, *Das Färben von Leder, das mit synthetischen Gerbstoffen gegerbt ist*. Mit Maxyntan SS u. mit Sumach gegerbte Leder wurden mit sauren Farbstoffen unter Zusatz von Ameisensäure, neutral mit substantiven Farbstoffen u. mit bas. Farbstoffen unter Zusatz von Ameisen- oder Essigsäure gefärbt. Die Eigenschaften der Färbungen sind zusammengestellt. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 308—11. 1925.)

SÜVERN.

**Rudolf Ditmar**, *Wie die dalmatinischen Fischer ihre Netze und Segel färben und präparieren*. Die Grünfärbung erfolgt auf k. Wege mit den Blättern u. Trieben

von Pistacia Lentiscus, die Braunfärbung auf h. Wege mit der Rinde von Pinus halepensis. (Chem.-Ztg. 49. 869. 1925. Graz.) JUNG.

Jack Schweig, Die Velourhutfärberei. Färbvorschriften für verschiedene Töne. (Melliands Textilber. 6. 581—83. 1925.) SÜVERN.

Kurt Brass, Über das Zustandekommen der Küpensäurefärbung auf Baumwolle. Wurden Leukofärbungen von Indanthrenfarbstoffen mit CO<sub>2</sub> oder verd. Mineralsäuren u. dann im CO<sub>2</sub>-Strom mit kochender verd. Seifenlsg. behandelt, so blieb die Seifenlsg. farblos. Küpensäure u. Cellulose hatten sich fest verbunden. Die Leukofärbungen entwickelten sich an der Luft zu bedeutend tieferen Tönen als die Kontrollfärbungen. Wurden dagegen die Leukofärbungen direkt der Einw. der Seifenlsg. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt, so ergab sich, daß die Alkalisalze der Küpensäuren keine Affinität zur Cellulose besitzen u. abgezogen wurden. An der Luft entwickelt sich dann ein unansehnliches fleckiges Grau. Läßt man auf die Leukofärbungen O<sub>2</sub> einwirken, so tritt sofort Oxydation ein, es entsteht aber nur eine scheinbare Färbung, die beim Behandeln mit Seifenlsg. den Farbstoff sofort wieder abgibt. Echte Färbungen können nur über die Zwischenstufe Cellulose-Küpensäure entstehen. Diese, vermutlich eine chem. Verb., wird gebildet, sobald das mit Küpensäure getränkte Gut an Luft gebracht, d. h. der Einw. von CO<sub>2</sub> ausgesetzt wird. Die entstehende Verb. Cellulose-Küpensäure wird vom Luftsauerstoff zur echten Färbung oxydiert. (Melliands Textilber. 6. 673—74. Ztschr. f. angew. Ch. 38. 853—57. 1925. Stuttgart-Reutlingen.) SÜVERN.

J. Gauld Bearn, Moderne Entwicklungen in der Farbenherstellung. Fortschrittsbericht über Pigment-, Lack- u. Pigmentfarbenherst., Öle, Bindemittel, Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Siccative. (Chem. Age 13. 188—90. 221—23. 1925.) SÜVERN.

Gustav Arnold, Unproduktive Anwendung des deutschen Kammerversfahrens in den meisten Bleiweißfabriken. Nach der Theorie von ZERR u. RÜBENKAMP entsteht das Bleiweiß durch Einw. bestimmter Mengen CO<sub>2</sub> u. Luftsauerstoff auf bas.-essigsäures Pb. Als Nebenprod. entsteht bei dem Vorgange neutrales essigsäures Bleiacetat, das sofort mit den vorhandenen Wasserdämpfen auf metall. Pb einwirkt u. wieder neues bas. Bleiacetat bildet. In den Bleiweißfabriken wird oft wenig beachtet, daß als Ausgangsmaterial wirklich bas. Bleiacetat anwesend sein muß; es hat sich vielmehr die Angewohnheit herausgebildet, bei der Anstellung einer Kammer gleichzeitig mit der CH<sub>3</sub>COOH auch die CO<sub>2</sub> zuzuführen. Um ein vollwertiges Bleiweiß zu erhalten, d. h. ein solches ohne einen nennenswerten Gehalt an PbCO<sub>3</sub>, ist es notwendig, daß in den ersten Tagen der Arbeitsperiode nur Essigdämpfe u. reine atmosphär. Luft eingeleitet werden. Der zur Verdampfung gelangende Essig darf höchstens 6%ig. sein. Die Konz. wird während der Arbeitszeit auf den zehnten Teil verringert. Während des Vorganges soll die Temp. höchstens 40° betragen. Bilden sich auf den Bleifolien keine W.-Tropfen, ein Zeichen dafür, daß bas.-essigsäures Pb in genügender M. entstanden ist, so kann CO<sub>2</sub> eingeleitet werden. Gleichzeitig wird frische Luft zugeführt, um ein Steigen der Innentemp. über 80° zu vermeiden. Bei sachgemäßer Ausführung kann eine Kammer in 4½—6 Wochen ausgebracht werden. (Chem.-Ztg. 49. 594—95. 1925. Osttrin-Neustadt.) GRZENKOWSKI.

—, Farbstoffe und Musterkarten. Die Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim m. b. H., Frankfurt a. M. zeigt neue substantive Baumwollfarbstoffe, Columbia-Catechin A, Solaminocorinth B, Solamin-Catechin O, G, R u. 3 B u. Solaminbraun RL an. Ursol-Olive 6 G Pat. ang. ist ein neuer einheitlicher Pelzfarbstoff, der ohne NH<sub>3</sub> gefärbt werden kann u. olivbraune bis gelbliche Töne liefert. Protoderm, Pat. ang., Name ges. gesch. dient zum Färben von Glacéleder mit Anilinfarbstoffen, verringert die Zügigkeit nicht u. gewährleistet gleichmäßigen Ausfall der Färbungen. Protectol Agfa I u. II Pulver doppelt u. Pulver sind neue feste Formen der be-

kaunten-Faserschutzmittel. — Die Firma CARL JAGER G. m. b. H., Düsseldorf bringt Musterkarten für das Färben von Wollgarn u. von Jute. — Die Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. bringen einen neuen Beizenfarbstoff, *Chromoxanbrillantviolett SR*, auf Cr-Beize oder nach dem Nachchromierungsverf. zu färben. Zusammen mit der Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim veröffentlicht die Firma Musterkarten für *Rapidechtfarben* im Baumwolldruck u. Garn-druck. (Melliands Textilber. 6. 587. 668. 1925.) SÜVERN.

F. M. Rowe und S. G. Corbishley, *Die Zusammensetzung einiger, für die Herstellung unlöslicher Azofarben verwendeter Produkte*. Rapidechtgelb G ist eine Mischung des Nitrosamins aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin u. Diacetessig-tolidid. Echtscharlach GG Base ist 2,5-Dichloranilin. Azogenechtrot GL ist m-Nitro-p-toluidin. Azogenechtrot B ist 5-Nitro-2-aminoanisol. Azogen-scharlach R ist 4-Nitro-2-aminoanisol. Azogenechtblau ist Dianisidin. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 278—79. 1925. Manchester.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. (Vgl. Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 143; C. 1925. II. 1096). Neue Wollfarbstoffe der Chemischen Fabrik Sandoz sind *Xylenechtblau AE u. GL*, die zusammen mit den anderen Xylenfarben zur Herst. echter moderner Töne dienen. — Ebenfalls für Wolle bestimmt ist das *Chromblauschwarz B* der Société des Matières Colorantes de St. Denis. Die *l. Blau für Seide 6B, 3B u. R* sind auch für Wolle, Halbseide, Baumwolle, Jute, Stroh, Federn, Leder sowie für Firnisse u. Lacke geeignet. — *Benzylechtblau GL* der Gesellschaft für Chemische Industrie Basel ist besonders geeignet für Halbwole, Wolle u. Seide, Seide u. beschwerte Seide. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 207—9.) SÜVERN.

P. Ruggli, *Über Neolan-Farbstoffe*. Herst., Eigenschaften u. Anwendungsweisen dieser Farbstoffe, in welchen Cr ein wesentlicher Bestandteil des Moleküls ist, u. die Unterschiede gegenüber den bisherigen Verf., auf Cr-Beizen zu färben, werden besprochen. (Melliands Textilber. 6. 674—76. 1925. Basel.) SÜVERN.

Maurice Deschiens, *Anstriche oder Firnisse für Flugzeuge*. Angaben besonders über solche Anstriche, die die Tragflächen von Flugzeugen steif, glatt u. widerstandsfähig gegen Temp. u. Feuchtigkeit machen, über die zu ihrer Herst. verwendeten Mittel u. über ihre Anwendung. (Chemistry and Ind. 44. 902—7. 1925.) SU.

T. Thorne Baker, L. F. Davidson und W. A. Balmain, *Photographie und Farbstoffprüfung*. Eine Einrichtung ist beschrieben, das beim Durchgang weißen Lichtes durch Farbstofflsgg. u. einen Graukeil sich ergebende Absorptionsspektrum zu photographieren. Auch das von gefärbten Stoffen reflektierte Licht gibt charakterist. Absorptionsspektra. Außer zur Identifizierung des Farbstoffs ist das Absorptionsspektrum auch zur Stärkebest. u. Reinheitsprüfung wertvoll. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 267—70. 1925.) SÜVERN.

B. H. Comey Brooklyn Company, übert. von: Edgar W. Geisler, Brooklyn, New York, *Vorbehandeln von grünen pflanzlichen Fasern für das Bleichen und Färben*. Man behandelt die Faser mit einer 3%ig. Lsg. der Na-Verb. des N-Chlorp-toluolsulfonamids. (A. P. 1541257 vom 7/3. 1925, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

Niagara Alkali Company, Niagara Falls, New York, übert. von: John B. MacMillan, La Salle, New York, V. St. A., *Bleichen von pflanzlicher Faser*. Die pflanzliche Faser, insbesondere ligninreiche, wie Jute, wird in eine Hypochloritlsg. gebracht u. dann gasförmiges Cl<sub>2</sub> eingeleitet, hierauf wird schwach alkal. gewaschen u. nochmals mit Hypochloritlsg. behandelt, man erhält ein reines Weiß, auch wird der Aschengehalt vermindert. (A. P. 1547138 vom 6/9. 1924, ausg. 21/7. 1925.) FRANZ.

Auguste Charles François Chevalier, Frankreich, *Entfernung von Färbungen, Lacken usw. von damit imprägnierten Geweben*. Die Gewebe werden gekocht u.

mechan. mit einer alkal. Lsg. behandelt, worauf man sie mit W. oder verd. Säuren wäscht. (F. P. 592692 vom 5/1. 1925, ausg. 6/8. 1925.) KAUSCH.

Charles Pichard und Émile Pichard, Frankreich, *Beizen von Haaren von Fellen für die Filzfabrikation ohne Quecksilber*. Die Haarfelle werden mit einer Harnstofflsg. oder einer Lsg. von Harnstoffnitrat gebüsteret. (F. P. 594241 vom 28/2. 1925, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

Conrad Posluszny, New Britain, V. St. A., *Reinigungsmittel für Strohhüte*. Man verwendet eine Lsg. von Natriumhyposulfit, Kaliumbi- u. -tetraoxalat, Bleiacetat, Schwefel, Oxalsäure u. gepulvertem Kalk. (A. P. 1550044 vom 22/9. 1923, ausg. 18/8. 1925.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Appretieren von pflanzlicher Faser*. Man behandelt pflanzliche cellulosehaltige Faser, wie Baumwolle, Leinen, Flachs, Hanf, Jute, mit Halogenhydrinen, wie  $\alpha$ -Monochlorhydrin, Epichlorhydrin, Äthylenchlorhydrin, in Ggw. von Alkalien oder Schwefelalkalien. Das Gewebe oder Garn kann in rohem Zustande, abgekocht, gebleicht oder mercerisiert mit den Chlorhydrinen behandelt werden; die Faser kann auch vorher mit einem hydrolysierend oder gelatinierend wirkenden Stoff, wie starke Mineralsäuren, ammoniakal. Kupferoxydls. oder Thio-cyanatls. behandelt werden; die Faser kann zuerst mit Alkalien u. dann mit den Chlorhydrinen oder umgekehrt behandelt werden; nach der Behandlung wird das Gewebe gewaschen u. getrocknet, zweckmäßig wird das Gewebe vor dem Trocknen mit einer Säure oder einem sauren Salz oder einem Ammoniumsalz, Tannin, Formaldehydls. oder einem anderen Viscose oder Kupferoxydammoniakcelluloselsg. fällenden Stoff behandelt, gewaschen u. getrocknet; um einen möglichst hohen Glanz zu erhalten, muß das Gewebe während der Behandlung gestreckt werden. Zur Erzeugung von Mustern wird das Gewebe vor der Behandlung mit Alkalien mit einer Reservepaste bedruckt, oder man bedruckt das Gewebe mit einer verdickten Alkalilauge; oder man bedruckt das mit Alkalien behandelte Gewebe mit einer Reserve, oder man bedruckt das mit Alkalien behandelte Gewebe mit verdickten Halogenchlorhydrinen oder das Gewebe wird erst mit Halogenchlorhydrinen bedruckt u. dann mit Alkalien behandelt. (E. P. 231804 vom 22/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

Georges Gustave Urbain Marie Mairesse, Seine, Frankreich, *Bedrucken von Gewebe, Leder u. dergl.* Zwischen dem Gewebe u. der das Muster tragenden Druckwalze ist eine Papierbahn angeordnet, die mit Gemischen von Paraffin, Fettsäuren, Harzsäuren, Estern organ. Basen usw. getränkt ist, z. B. mit einer Mischung von Paraffin, Ölsäure, Natriumacetat oder Kolophonium, Triacetin, chlorierte Ölsäure oder Stearinsäure, ricinusölsulfonsaures Natrium, ölsaures Kalium oder Paraffin, Methylacetanilid oder Palmitinsäure, Dimethyldiphenylharnstoff oder Glucose, Gelatine, Paraffin, Dichlorhydrin. (F. P. 29473 vom 29/2. 1924, ausg. 7/8. 1925; Zus. zu F. P. 564300; C. 1924. I. 1597.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Erzeugung von Farbmusterungen auf Papier und Geweben*. In die der Drehrichtung abgewandte von zwei Walzen gebildete Rinne werden Farbstofflsg. u. Suspensionen in ungleichmäßiger Verteilung eingetragen, wodurch dann die zu färbende Papier- oder Gewebbahn hindurchgeführt wird; zur Erhöhung der Mannigfaltigkeit der Muster können in der Farbstofflsg. Strömungen hervorgerufen werden, zum Hervorrufen der Strömungen läßt man die Farbstofflsg. auf einer geneigten Fläche in die von den Walzen gebildete Rinne fließen. (Oe. P. 99801 vom 15/5. 1923, ausg. 25/4. 1925. D. Prior. 3/6. 1922.) FRANZ.

Scottish Dyes Limited, Carlisle, Arthur George Temperley, Bolton, Lancashire, und John Thomas, Carlisle, Cumberland. *Färben von Papier*. Man ver-

mischt Zellstoffbrei unter Rühren mit Aminoanthrachinonen, wie *1-Amino-2-methylanthrachinon*, *1-Methylaminoanthrachinon*, *1,4-Diaminoanthrachinon*, *1-Amino-4-oxyanthrachinon*, *1-Chlor-5-aminoanthrachinon*; die erhaltenen Färbungen sind lichtecht. (E. P. 233382 vom 12/12. 1923, ausg. 4/6. 1925.) FRANZ.

**Colloisil Colour Co.**, Stockport, England, und **W. Eberlein**, Kochel, Oberbayern, *Deckfarbstoffe*. Gemische von bas. Farbstoffen, W. u. hydrat. SiO<sub>2</sub> oder diese enthaltenden natürlichen oder künstlich erzeugten Stoffen werden erhitzt. Z. B. wird Brillantgrün mit W. u. Neuburger Kieselkreide gekocht. (E. P. 233426 vom 7/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) KÜHLING.

**Acme White Lead and Color Works**, übert. von: **John William Schumacher**, Detroit, V. St. A., *Bleifarbstoffe*. PbO wird mit einer Säure, welche ein etwas l. Bleisalz bildet, u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in solcher Menge behandelt, daß bas. Salze beider Säuren entstehen. Die Erzeugnisse werden gegebenenfalls mit Alkalichromat umgesetzt. (Can. P. 244930 vom 26/11. 1923, ausg. 2/12. 1924.) KÜHLING.

**Lewis E. Myers & Company**, übert. von: **John A. Hauff**, Valparaiso, V. St. A., *Bleistifte*. Kaolin, Steatit, Talkum, arab. Gummi u. W. werden gemischt, die Mischung geformt u. getrocknet. (Can. P. 245608 vom 1/4. 1924, ausg. 23/12. 1924.) KÜHLING.

**N. V. Handelmaatschappij Grikro**, Amsterdam, *Vermeidung der Hörnerbildung bei der Herstellung von Zinkweiß*. (D. R. P. 418730 Kl. 22f vom 4/12. 1923, ausg. 12/9. 1925. — C. 1925. I. 1434.) KÜHLING.

**P. Pipereaut und A. Helbronner**, Paris, *Zinkfarbstoffe u. dgl.* Trockene Gemische von ZnSO<sub>4</sub> u. ZnS oder anderen Metallsulfiden werden geblüht, wobei ZnO, oder Verb. von ZnO mit ZnS oder anderen Metallsulfiden oder -sulfaten entstehen. Bei Verwendung von Mischungen von ZnSO<sub>4</sub>, ZnS u. TiS<sub>2</sub> bzw. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entstehen Gemische von ZnO u. TiO<sub>2</sub> bzw. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Gemische von ZnO u. BaSO<sub>4</sub> oder PbSO<sub>4</sub> bilden sich beim Glühen von Mischungen von ZnSO<sub>4</sub> u. BaS oder PbS. (E. P. 232618 vom 16/4. 1925, Auszug veröff. 17/6. 1925. Prior. 18/4. 1924.) KÜHLING.

**William J. Tennis**, Ölwein, Jowa, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen*, bestehend aus denaturiertem A., Bzl., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Paraffin u. Seife. (A. P. 1553485 vom 17/5. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Alfred Shetzley**, Canton, Ohio, *Lackentfernungsmittel*, bestehend aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (98 Teile) u. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1½ Teile), gel. in sd. W. (A. P. 1553724 vom 12/12. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Karl Nittinger**, Breslau, *Metallisch glänzende Anstrichfarbe für Eisen u. Holz u. dgl.*, bestehend aus gemahlener Kohlenschlacke u. einem Bindemittel. (D. R. P. 418077 Kl. 22g vom 20/1. 1923, ausg. 24/8. 1925.) SCHALL.

**Jessie Elias Rhodes**, Oakland, Californien, *Anstrichmittel oder Druckfarbe*, bestehend aus einer gesätt. Lsg. von Harz in Kerosin, einem Doppelsilicat des Mg u. Ni u. einem Firniß. (A. P. 1553914 vom 21/2. 1923, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

**Émile Charles Napoléon Vêlu**, Frankreich, *Leuchtende Dekorationsfarbe*, bestehend z. B. aus Zinkweiß oder anderem weißem Pigmentfarbstoff, Terpentinöl, Meudonweiß, Gips, Siccativpulver, Siccativfl., Seesand, Kieselpulver, fettem Lack, Leinöl u. Glaspulver. (F. P. 59456 vom 21/5. 1924, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Josef Grosser**, *Wie hoch ist der Gehalt des Harzes (Kolophoniums) an unverseifbaren Stoffen?* Die im Handbuch der Seifenfabrikation von DEITE-SCHRAUTH vorhandene Angabe, daß Kolophonium 15—20% Unverseifbares enthalte, widerspricht der anderweitigen Literatur u. zahlreichen Untersuchungsergebnissen des Vfs. (Seifensieder-Ztg. 52. 796—97. 1925.) HELLER.

**Joh. Scheiber**, *Über die angebliche Flüchtigkeit von Bakeliteharz mit Spiritusdämpfen*. [Vgl. VON DER HEYDEN u. TYPKE (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 421; C. 1925. II. 354)]. Weder „A“- noch „C“-Harz ist mit A.-Dämpfen flüchtig. Die flüchtigen Prodd., die bei der Umwandlung von „A“- in „C“-Harz entstehen, können nur geringfügig sein. (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 904—5. 1925. Leipzig, Univ.) JUNG.

**Marcel de Jode**, *Die farbigen Lacke*. Angaben über Fällungen verschiedener Lacke aus Teerfarbstoffen. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 1925. 165—66. 202—3.) SÜVERN.

—, *Nitrocellulose dringt in die Firnisfabrikation ein*. Beschreibung einer neuen Nitrocelluloselackfabrik der Backwith-Chandler Company. (Chem. Metallurg. Engineering 32. 747—49. 1925.) JUNG.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** (Erfinder: Franz Marschall), Höchst a. M., *Darstellung von öl- und harzartigen Kondensationsprodukten aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aralkylhalogeniden*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 416904 Aralkylhalogenide bei Ggw. von freier gasförmiger HCl auf mehrkernige arom. KW-stoffe sowie deren Halogenderivv. in der Wärme zur Einw. bringt. — Z. B. wird *Benzylchlorid*, in das zuvor in der Kälte etwas trockenes HCl-Gas eingeleitet wurde, mit *Naphthalin* in einem Tongefaß erhitzt. Die Rk. beginnt bei 90° u. verläuft bei 90—100° unter starker HCl-Entw. Zur Vervollständigung der Kondensation wird noch 1 Stde. auf 130° erhitzt. Nach dem Abtreiben von unverändertem Ausgangsstoff durch Wasserdampf erhält man ein klares, schwach gefärbtes dickfl. Harz. (D. R. P. 417442 Kl. 12o vom 4/7. 1920, ausg. 12/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 416904; C. 1925. II. 2102.) SCHOTTLÄNDER.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, übert. von: **Paul Virck**, Dessau i. Anhalt, *Herstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*. Die durch Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Phenole erhaltlichen harzartigen *Kondensationsprodd.* werden mit *Oxybenzolsulfosäuren* auf höhere Temp. erhitzt. — Z. B. wird das *S-haltige Kondensationsprod.* aus Phenol u.  $S_2Cl_2$  mit der durch Einw. von 1 Mol. rauchender  $H_2SO_4$  auf 1 Mol. Phenol erhaltlichen rohen *Phenolsulfosäure* 1—2 Stdn. auf 160—170° bezw. 170—175° bis zur B. einer viscosen M. erhitzt. Das *harzartige Prod.* ist in  $Na_2CO_3$ -Lsg. ll. Die Prodd. ziehen farblos auf die Gespinnstfaser u. wirken gegenüber *bas. Farbstoffen* als *Beize*, während die unbehandelten S-haltigen Kondensationsprodd. aus Phenolen u.  $S_2Cl_2$  zwar auch aus verd. alkal. Lsg. auf die Gespinnstfasern ziehen, diese jedoch schmutziggelb anfärben u. beim Färben mit *bas. Farbstoffen*, deren Farbton u. die Klarheit ungünstig beeinflussen. (A. P. 1553014 vom 25/4. 1925, ausg. 8/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Daniel Gardner**, Westfield, England, *Herstellung schwarzer Farben, Lacke u. dgl.* (D. R. P. 418731 Kl. 22f vom 20/8. 1922, ausg. 12/9. 1925. E. Prior. 11/10. 1921. — C. 1923. IV. 293.) KÜHLING.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**Paul Bary**, *Die Struktur des Kautschuks*. Zur Aufklärung der Elastizität des Kautschuks bespricht Vf. mehrere Theorien. Die erste Theorie von FESSENDEN (die Theorie der Sphäroide) stützt sich auf die Tatsache, daß zwei mischbare, aber nicht ineinander l. Stoffe, bei der Mischung einen elastischeren Körper geben als die einzelnen Stoffe sind. Damit ergibt sich eine einfache Erklärung des JOULE-Effektes u. des Auftretens der Anisotropie des Kautschuks beim Kalandern. Die zweite Theorie der Isokolloide, die heute verlassen ist, geht auf die Annahme eines Systems zweier Stoffe derselben Zus., aber verschiedenen Polymerisationsgrades



zurück. Vf. bespricht dann ein mechan. Modell zur Veranschaulichung der Elastizität des Kautschuks. (Rev. gén. des Matières colorantes etc. 3. 225—30. 1925.) EVERS.

**H. Staudinger**, *Zur Chemie des Kautschuks und der Guttapercha*. X. Mitt. (Schluß von Kautschuk 1925. August 5; C. 1925. II. 2298.) Cyclokautschuk entsteht durch Red. der Kautschukhalogenide. Der Übergang ist analog dem der Cyclisierung von Terpenen mit Säuren. Je nach Reinheit des Ausgangsmaterials u. der Höhe der Temp. erhält man den Cyclokautschuk in verschiedenem Polymerisationsgrade. — Beim Erhitzen von Kautschuk unter Luftzutritt findet Autoxydation statt; bei Luftabschluß cyclisiert sich der Kautschuk, besonders bei Anwendung von Lösungsm. Die trockene Dest. liefert sowohl Zers.-Prodd. des Kautschuks als auch des Cyclokautschuks. Die Hydrokautschuke sind Hemikolloide u. in Lsg. nicht so viscos wie Kautschuk. Bei der Dest. liefert der Hydrokautschuk ein Gemisch von Äthylen-KW-stoffen. Die Reinheit u. Identität der verschiedenen Hydrokautschuke wird durch Best. des Brechungsexponenten resp. der Mol.-Refr. erwiesen. Die Cyclo- u. Hydroderivv. der Guttapercha u. Balata sind ident. mit denen des Kautschuks. (Kautschuk 1925. Sept. 8—10. 1925.) EVERS.

**Gilbert J. Fowler** und **M. A. Malandkar**, *Untersuchung einiger Gummienzyme*. Veranlaßt wurde die Unters. durch das an das Verh. der Japanlacke erinnernde Schwarzwerden des aus *Boswellia Serrata* erhaltenen Gummi. Zum Vergleich wurden Myrrhe, Gummi *Arabicum*, sowie Gummi aus *Cochlospermum gossypium*, *Butea frondosa* u. *Moringa pterigospermum*. In den 3 letzten wurden keine Enzyme gefunden. Während Gummi *arabicum* nur geringe Mengen *Oxydase* u. *Amylase* aufweist, enthalten Myrrhe u. Gummi aus *Boswellia* bedeutende Mengen dieser Enzyme. Niemals wurden Tyrosinase, Saccharase, Maltase oder Spaltung von Hemicellulose gefunden. Ferner wurde beobachtet, daß Tannin in Ggw. des Gummi unter Braunfärbung in Nicht-Tanninstoffe noch unbekannter Zus. verwandelt wurde. — Das Oxydasesystem besteht aus einer *Peroxydase* (B. Purpurogallin aus Pyrogallo), einer *Oxygenase* im Sinne von CHODAT u. BACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 606 [1903]) (d. h. eines fermentartigen Körpers, der sich mit dem O<sub>2</sub> der Luft zu einem Peroxyd verbinden kann) u. einem Körper vom Typus des Brenzcatechins (vgl. ONSLOW, Biochemical Journ. 14. 535; C. 1921. I. 32) *Mangan*, das als Aktivator für Oxydasen (Laccase) bekannt ist, findet man in Spuren in den verschiedenen Sorten Gummi. — LINTNERS I. Stärke wird nur bis zu Maltose abgebaut; es wurde die Abwesenheit von Glucose ausdrücklich festgestellt. Die Spaltung geht auch bei längerer Einw. (28 Stdn.) im Gegensatz zu anderen Amylasen nur bis zu etwa 50%. Stärkekörner werden von dem Enzym nicht angegriffen. — Myrrhe u. *Boswelliagummi* enthalten etwa 3%, Gummi *arabicum* nur 0,2% N. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 221—39. 1925. Bangalore, Ind. Inst. of Science.) HESSE.

**M. A. Malandkar**, *Die chemische Zusammensetzung des Gummi aus Boswellia Serrata*. Der Gummi liefert bei Hydrolyse *Arabinose*, *Xylose* u. *Galactose*. Man findet etwa 60% Pentosen (ber. als *Arabinose*). Mit verschiedenen Heferassen konnte keine Vergärung erzielt werden. Bei vorsichtiger Hydrolyse scheinen Säuren von geringem Mol.-Gew. zu entstehen. (Journ. of the Indian Inst. of Science 8. 240—43. 1925. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

**Keiichiro Asano**, *Die Einwirkung von Licht auf Kautschuk*. (Vgl. India Rubber Journ. 70. 347; C. 1925. II. 2233.) Vf. untersucht die Einw. des Fe- u. Zn-Lichtbogens auf dünne Schichten von Kautschuk. Er findet, daß Licht unter 2250 Å nur polymerisierend wirkt; über 2250 Å dagegen hauptsächlich oxydierend. Über 3100 Å im infraroten Teil des Spektrums ist keine Einw. feststellbar. Die

Absorption erfolgt nach dem photochem. Äquivalentgesetz. Die gebildeten Umwandlungsprodd. des Kautschuks sind in Bzl. unl. Vf. untersucht weiter die Einw. ultravioletten Lichtes auf die Depolymerisation von Kautschuk in Bzl.-Lsg. u. findet, daß die Wellen zwischen 2000 Å bis 2700 Å besonders wirksam sind. Licht von 2351 Å besitzt eine polymerisierende Wrkg. Sonnenlicht depolymerisiert Kautschuk leicht wegen der hohen Intensität des Lichts, während das Licht eines Lichtbogens wegen der kürzeren Wellenlänge stark polymerisierend wirkt. In beiden Fällen wird bei Ggw. von Luft der Kautschuk oxydiert. Die Oxydation steigt mit der Menge des absorbierten Lichts. Vf. schlägt dann noch eine abgeänderte Methode zur Alterungsbest. vor u. gibt Fingerzeige für die Behandlung u. Aufbewahrung technischer Vulkanisate. (India Rubber Journ. 70. 347—52. 389—96. 1925.) EVERS.

Rudolf Ditmar, *Kritik an den bestehenden Methoden der Latexverdickung*. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden der Latexverdickung u. fordert, daß nicht ein Latex mit höherem Gummigehalt, sondern ein Latex mit größerer Viscosität für den Fabrikbetrieb hergestellt werden soll. (Kautschuk 1925. Sept. 11 bis 12.) EVERS.

J. Edwardes, *Partielle Koagulation von Latex*. Vf. bespricht die Erfahrungen bei der partiellen Koagulation des Latex. Zur Erzielung eines weißen Crêpes ist es nötig 1. dem Latex Na-Bisulfit in bestimmter Menge zuzusetzen, 2. mit verd. Essigsäure die 1. Fraktion unter Rühren zu koagulieren, um dann 3. mit stärkerer Säure in kurzer Zeit die Hauptmenge des Kautschuks zu fällen. (Kautschuk 1925. Sept. 13—14.) EVERS.

O. de Vries, W. Spoon und B. Riebl, *Ameisensäure als Koagulationsmittel für Hevealatex*. Die Unters. an einer großen Reihe von Plantagenkautschuksorten verschiedener Herkunft bestätigte, daß die Verwendung der Ameisensäure keine Schwierigkeiten bedingt, u. daß der erhaltene Kautschuk dem mit Essigsäure dargestellten völlig gleichwertig ist. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 9. 763 bis 789. 790—94.) GROSZFELD.

Rudolf Ditmar, *Warum wird Latexkautschuk trotz Vulkanisation leimig?* Die Gründe für das Leimigwerden von vulkanisiertem Kautschuk sind nach Vf. in der Erhaltung der Dispersion der Globuloide des Latex zu suchen. Die Globuloide schützen den Kautschuk im Latex vor der Vulkanisation u. adsorbieren den S. Dieser geht dann durch Oxydation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über, verursacht durch Eiweißfäulnis. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt das Leimigwerden des Kautschuks durch Dispersitätsänderungen. (Gummi-Ztg. 39. 2285—86. 1925.) EVERS.

Lothar Hock, *Zermürbung und elastische Hysterese*. Vf. sucht eine Beziehung aufzustellen zwischen der Zermürbung u. der Hysterese eines Vulkanisats. Bei der Zermürbungsprobe wird der Gummi dauernd zusammengedrückt u. wieder entspannt. Ähnlich ist es auch bei der Aufnahme einer Hysteresschleife bei einem Gummiringe. Als Maß bei der Zermürbungsprobe gilt die Anzahl der Umläufe, die eine Gummikugel unter bestimmter Belastung aushält, während bei der Aufnahme der Hysteresschleife die Änderung der Schleifengröße bei wiederholter Be- u. Entlastung dient. Vf. entwickelt eine mathemat. Formel für den letzten Fall u. erhält einen Ausdruck für das Zermürbungsmaß. Das Experiment ergibt eine Bestätigung der Formel u. gestattet so auf einfachere Weise in erster Annäherung die leicht zermürbbaren von den zermürbungsfesten Mischungen zu unterscheiden. Selbstverständlich ist eine Berücksichtigung der Zus. der Mischungen notwendig. (Kautschuk 1925. Sept. 14—17.) EVERS.

M. Le Blanc und M. Kröger, *Über den Einfluß mäßiger, langdauernder Erhitzung auf den Verlauf der Belastungs-Dehnungskurven bei Vulkanisaten, die mit und ohne Beschleuniger hergestellt werden*. Bei mäßiger Erhitzung von Vulkanisaten ohne Beschleuniger findet langsame Weitervulkanisation statt. Diese tritt in ver-

stärktem Maße bei Anwendung von Beschleunigern ein, derart, daß z. B. ein 1-std. Vulkanisat (mit Beschleuniger) bei 24-std. Nachbehandlung die Eigenschaften eines 2-std. Vulkanisates annimmt. Der Gehalt an gebundenem S übersteigt nicht die üblichen Grenzen. Vff. weisen auf die Gefährlichkeit von Beschleunigern bei reichlichem S-Zusatz hin. (Gummi-Ztg. 40. 25—26. 1925.) EVERS.

G. S. Whitby und H. E. Simmons, *Vulkanisationsbeschleuniger*. I. Vff. untersuchen die Einw. von Beschleunigern auf die Vulkanisation u. finden eine bestimmte Zus. der Mischung, bei der ein Optimum der Zähigkeit erreicht wird. Die Korngröße des ZnO, die Einw. von Piperidin auf den Beschleuniger bei der Vulkanisation bewirken eine Steigerung der Zähigkeit. Schließlich wurde festgestellt, daß der Vulkanisationskoeffizient ein Maximum bei einer bestimmten Temp. hat. Untersucht wurden Beschleuniger von der allgemeinen Formel R<sub>n</sub>·N·CS·SMe. (India Rubber Journ. 70. 465—68. 1925.) EVERS.

A. D. Luttringer, *Der flüssige Beschleuniger B. B.* Der flüssige Beschleuniger B. B. ist ein Deriv. des *Dimethyl-p-phenylendiamins*. Er ist anderen Beschleunigern überlegen u. erteilt den Vulkanisaten erhöhte Elastizität. Angewandt wird er in Mischung mit Kautschuk. Die Vulkanisate mit diesem Beschleuniger zeigen günstige Alterungserscheinungen. Zum Schluß gibt Vf. eine Reihe von Mischrezepten für verschiedene Gummiwaren an. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12814 bis 12817. 1925.) EVERS.

F. Kirchhof, *Über Feinheitsbestimmung von mineralischen Zusatzstoffen in der Gummiindustrie*. Der Teilchendurchmesser der Füllstoffe ist maßgebend für die Güte des erhaltenen Vulkanisats. An Stelle langwieriger Methoden verwendet Vf. die Best. des Klopfvol. als Maß für die Feinheit der Zusatzstoffe. Es wird gemessen durch Aufschlännen einer Probe des Zusatzstoffes in einem geeigneten Dispersionsmittel u. Klopfen bis zum konstanten Vol. Durch Division des Klopfvol. von 1 g-Substanz durch das spezif. Vol. erhält man den Klopfvol.-Koeffizienten. — Das Experiment u. die Erfahrung zeigen, daß die Stoffe mit höchstem Klopfvol.-Koeffizienten auch die besten Resultate beim Vulkanisieren geben. (Kautschuk 1925. Sept. 17—18.) EVERS.

Ernest Hopkinson, New York, V. St. A., *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch*. Man zerstäubt die Kautschukmilch unter hohem Druck aus Düsen, die paarweise gegeneinander angeordnet sind, in die Kammer leitet man ein h. indifferentes Gas, Luft, so daß die Kautschukmilchteilchen getrocknet werden, so lange sie noch in der Schwebe sind. (A. P. 1540 885 vom 17/10. 1923, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

General Rubber Co., New York, übert. von: Ernest Hopkinson, *Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch*. Eine durchlöcherete, drehbare Trommel, z. B. aus Drahtnetz, taucht in ein Gefäß mit Kautschukmilch, dessen Oberflächenhöhe zweckmäßig konstant gehalten wird, innerhalb der Trommel sind Düsen angeordnet, durch welche ein Luftstrom gegen die Trommel geblasen wird, die Kautschukmilchteilchen gelangen in eine Kammer, in die ein w. indifferentes Gas geleitet wird, wie Luft oder CO<sub>2</sub>; die Abmessungen der Kammer werden so groß gewählt, daß die Kautschukmilchteilchen trocken sind, bevor sie auf den Boden der Trockenkammer gelangen. (A. P. 1542 939 vom 27/10. 1923, ausg. 23/6. 1925.) FRANZ.

General Rubber Company, New York, übert. von: Russel Hopkinson, *Gewinnung von Kautschuk*. Man trocknet Kautschukmilch unter solchen Bedingungen, daß der Kautschuk sämtliche festen Bestandteile der Kautschukmilch enthält, u. erhitzt das Prod., bis es braun geworden ist; man kann das Verf. in der Weise ausüben, daß man beim Zerstäuben des Kautschukmilchsafte die zum Trocknen dienenden Gase so hoch erhitzt, daß der getrocknete Kautschuk eine braune Farbe erhält. Der so erhaltene Kautschuk ist weicher, er läßt sich daher auch leichter

in den Knet- u. Mischvorr. verarbeiten, als der in der üblichen Weise durch Zerstüben gewonnene Kautschuk. (E. P. 233 654 vom 10/1. 1925, ausg. 1/7. 1925. A. Prior. 12/5. 1924.)

FRANZ.

The Hevea Corporation, übert. von: Chauncey C. Loomis, Yonkers, und Horace E. Stump, Brooklyn, New York, *Geformte Gegenstände aus Faserstoffen und Kautschukmilch*. (A. P. 1552 625 vom 10/4. 1923, ausg. 8/9. 1925. — C. 1925. I. 912.)

FRANZ.

Revere Rubber Co., Chelsea, Massachusetts, übert. von: Ernest Hopkinson und Willis A. Gibbons, New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilch*. Man bringt die Kautschukmilch mit Formen aus porösen Stoffen in Berührung, die für W. durchlässig, für die Kautschukteilchen jedoch undurchlässig sind, nach dem Trocknen wird vulkanisiert. Zur Herst. von Kautschukhandschuhen taucht man eine hohle Form aus unglasiertem Porzellan längere Zeit in Kautschukmilch, entfernt das W. aus dem Inneren der Form, läßt trocknen u. vulkanisiert durch Eintauchen in eine Lsg. von Zinkbutylxanthogenat, Dibenzylamin u. Schwefel in Bzl. Kautschukschichten erhält man, wenn man ein endloses Band durch Kautschukmilch so lange laufen läßt, bis sich eine Kautschukschicht von der gewünschten Dicke gebildet hat. Kautschukflaschen erhält man, wenn man die Kautschukmilch in eine Form aus porösen Stoffen gießt u. nach der B. einer genügend dicken Kautschukschicht vulkanisiert, um eine möglichst gleichmäßige Ablagerung des Kautschuks zu erzielen, werden die Formen gedreht. (A. P. 1542 388 vom 3/2. 1922, ausg. 16/6. 1925.)

FRANZ.

The Miller Rubber Company, übert. von: Raymond Mark Warner, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vermischt einen Teil des Kautschuks mit Schwefel, Kreide u. einem die Vulkanisation verzögernden Stoff, wie Stannochlorid, einen anderen Teil des Kautschuks vermischt man mit Kreide, ZnO u. einem Vulkanisationsbeschleuniger, wie Dimethylammoniumdimethyldithiocarbamat; die beiden Mischungen werden getrennt zu dünnen Schichten ausgewalzt, übereinander gelegt u. vulkanisiert, hierbei bleibt der das Stannochlorid enthaltende Teil des Kautschuks unvulkanisiert, an Stelle des *Stannochlorids* kann man auch andere im Kautschuk nicht wandernde, die Vulkanisation verzögernde Stoffe zusetzen, wie *Oxalsäure*, *Kaliumtetraoxalat*, *Citronen-*, *Salicyl-*, *Wein-*, *Bor-* u. *Bernsteinstäure*. (A. P. 1540 580 vom 19/6. 1924, ausg. 2/6. 1925.)

FRANZ.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: Archie B. Kemp, Towaco, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisierverfahren*. Die zu vulkanisierenden Gegenstände, insbesondere mit Kautschuk überzogene Leiter, werden um eine drehbare, durchlöchernte Trommel gewickelt, zwischen jede Lage wird eine durchlöchernte Schicht, z. B. grob gewebte Leinwand, angeordnet, die drehbare Trommel wird in einem geschlossenen Kessel auf Vulkanisationstemp. erhitzt, zum Heizen verwendet man überhitzten Dampf, der durch die hohle Achse in das Innere der Trommel eingeleitet wird u. von dort durch die Zwischenräume nach außen gelangt, während der Vulkanisation wird die Trommel gedreht. (A. P. 1543 926 vom 30/4. 1923, ausg. 30/6. 1925.)

FRANZ.

The Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: Lorin B. Sebrell und Clayton W. Bedford, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Mercaptothiazole oder ihre Derivv., z. B. das Zn-Salz des *Mercaptobenzthiazols*, *Benzothiazylsulfid*, *Benzothiazylsulfid*, *polysulfid*. (A. P. 1544 687 vom 7/12. 1921, ausg. 7/7. 1925.)

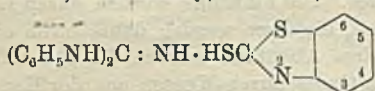
FRANZ.

The Goodyear Tire & Rubber Company, übert. von: Lorin B. Sebrell und Clayton W. Bedford, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *Bleisalze* des *Mercaptobenzthiazols*. (A. P. 1544 688 vom 7/12. 1921, ausg. 7/7. 1925.)

FRANZ.

**The Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **Raymond B. Stringfield**, Akron, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man vulkanisiert den Kautschuk mit H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> unter Verwendung von gasabsorbierenden anorgan. Oxydgelten; man sättigt z. B. Kieselsäuregel mit H<sub>2</sub>S, vermischt mit Kautschuk u. gibt dann eine Lsg. von Kautschuk u. SO<sub>2</sub> in Toluol zu, die Mischung wird dann möglichst schnell auf Gewebe o. dgl. aufgetragen; man kann auch beide Gase durch das Kieselsäuregel adsorbieren lassen u. dann mit dem Kautschuk vermischen. (A. P. 1544699 vom 9/11. 1922, ausg. 7/7. 1925.) FRANZ.

**Dovan Chemical Corporation**, New York, übert. von: **Morris L. Weiss**, Newark, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisations-



beschleuniger verwendet man das Einwirkungsprod. von *Diphenylguanidin* auf *1-Mercaptobenzthiazol* (s. nebenst.), weiße Krystalle, F. 170°, es ist nicht hygroskop.

u. nicht giftig. (A. P. 1546877 vom 7/2. 1925, ausg. 21/7. 1925.) FRANZ.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Max Bögemann**, Elberfeld, **Paul Imhoff**, Leverkusen, und **Wilhelm Schepss**, Wiesdorf a. Rh., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die dimeren oder polymeren hydrierten Pyridine, wie  $\alpha, \alpha$ -*Dipiperidyl*,  $\gamma, \gamma$ -*Dipiperidyl* oder ihre Salze oder die CS<sub>2</sub>-Derivv., wie das *Dithiocarbamat*. (A. P. 1547554 vom 3/6. 1924, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

**Thomas W. Miller**, Ashland, Ohio, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Man behandelt eine Mischung von Kautschuk u. einem Metalloxyd mit einer Lsg. von Schwefel u. einem Vulkanisationsbeschleuniger von der Klasse der Thiuramsulfide oder der Einwirkungsprodd. von CS<sub>2</sub> auf Amine u. einem Vulkanisationsbeschleuniger, der nicht anvulkanisierend wirkt; wie Äthylidenanilin, Hexamethylen-tetramin, in Naphtha u. CS<sub>2</sub>. Man behandelt z. B. eine Mischung von 98 Teilen Kautschuk u. 2 Teilen ZnO mit einer Lsg. von 65 Teilen Naphtha, 35 Teilen CS<sub>2</sub>, der erforderlichen Menge Schwefel, geringe Mengen von Tetraalkylthiuramdisulfid u. einem nicht anvulkanisierend wirkenden Beschleuniger, wie Hexamethylentetramin, die Vulkanisation geht bei Temp. unter 100° rasch von statten, die erhaltenen Vulkanisate sind durchscheinend u. enthalten keinen freien Schwefel. (A. P. 1551042 vom 29/11. 1924, ausg. 25/8. 1925.) FRANZ.

**Naugatuck Chemical Co.**, Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Zur Beschleunigung der Vulkanisation setzt man der Kautschukschwefelmischung das *Bleisalz* der *Dithiobenzoessäure* u. PbO zu; man erhält das Pb-Salz durch Neutralisieren des in der wss. Lsg. des Natriumdithiobenzoat vorhandenen überschüssigen NaHCO<sub>3</sub> mit Essigsäure u. Fälln mit der wss. Lsg. von Bleiacetat, vor dem Einmischen des Bleidithiobenzoats in den Kautschuk kann man es durch Vermischen mit Ton verdünnen; das Vermischen mit dem Kautschuk kann bei der üblichen Mischungstemp. erfolgen, ohne daß ein Anvulkanisieren stattfindet. (A. P. 1552820 vom 22/11. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Dovan Chemical Company**, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einwirkungsprodd. von *Diphenylguanidin* auf disubstituierte *Dithiocarbaminsäuren*, wie *dimethyldithiocarbaminsäures Diphenylguanidin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·NCSSH·HN : C(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. (F. P. 590606 vom 19/12. 1924, ausg. 19/6. 1925, A. Prior. 29/12. 1923.) FRANZ.

**Eugen Nitzsche**, Aachen, *Wasserdichte Stoffe für Bekleidungs-zwecke*. Man bringt auf eine weiche Kautschukschicht oder auf eine mit einer Kautschuklsg. bestrichenen Kautschukplatte auf einer oder auf beiden Seiten einen Textilflor auf u. vulkanisiert. (Oe. P. 100196 vom 27/10. 1923, ausg. 10/6. 1925.) FRANZ.

**Eugen Nitzsche**, Aachen. *Wasserdichte Gewebe*. Textilfäden werden mit Kautschuk überzogen u. dann mit anderen Textilfäden verwebt, nach dem Verweben wird das Gewebe durch ein Kautschuklösungsm. hindurchgeführt u. darauf vulkanisiert. (Oe. P. 100197 vom 27/10. 1923, ausg. 10/6. 1925. D. Prior. 1/12. 1922. Zus. zu Oe. P. 100196; vorst. Rel.) FRANZ.

**Frederick J. Maywald**, Nutley, New Jersey, *Kautschukmassen*. Man setzt den Kautschukmischungen Sandecgummi zu. (A. P. 1537483 vom 31/8. 1921, ausg. 12/5. 1925.) FRANZ.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Robert B. Williams**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Plastische Massen*. Die Füllstoffe werden durch Erhitzen völlig von den anhaftenden Gasen befreit, die Gase werden dann durch ein in Kautschuk l. Gas, CO<sub>2</sub>, verdrängt, nach dem Abkühlen werden die Füllstoffe mit Kautschuk vermischelt u. der Überschuß des Gases durch Kneten aus der Kautschukmasse entfernt. Die erhaltenen Kautschukmassen zeichnen sich durch hohes elektr. Isoliervermögen aus. (A. P. 1540049 vom 30/6. 1921, ausg. 2/6. 1925.) FRANZ.

**Western Electric Co., Ltd.**, London, und **Western Electric Company, Inc.**, New York, *Plastische Massen*. Als Füllmittel, insbesondere für Kautschuk-, Guttapercha- u. Balatamassen verwendet man eine geschmolzene *Kieselsäure*, die nach dem Zerkleinern mehrere Std. auf 950 bis 1000° oder wenig unterhalb der Sinterungstemp. erhitzt worden ist, hierbei werden alle eingeschlossenen Gase u. flüchtigen Bestandteile entfernt, die Oberfläche der amorphen Kieselsäure wird hierbei krystallin u. absorbiert nicht mehr die ursprünglichen Gase; die hiermit hergestellten Kautschukmassen eignen sich besonders zur Isolierung von elektr. Kabeln. (E. P. 231781 vom 28/11. 1924, ausg. 30/4. 1925. Zus. zu E. P. 182422; C. 1922. IV. 1107.) FRANZ.

**William Beach Pratt**, Wellesley, Massachusetts, V. St. A., *Wässrige Kautschukemulsionen*. Man verleiht W. in koagulierten Kautschuk ein; um die Durchdringung des Kautschuks mit W. zu erleichtern, vermischt man den Kautschuk mit Leim, Albumin, Casein, Zucker, Stärke, Dextrin, kolloidalem Ton usw.; die Dispersion wird durch Zusatz von Seife, Saponin zum W. begünstigt. Man vermischt z. B. in einer Knetvorr. Kautschuk mit Leim u. gibt allmählich W. zu, wenn das W. aufgenommen ist, verd. man mit weiteren Mengen W., denen etwas Saponin zugesetzt ist, vor der Dispersion kann man dem Kautschuk regenerierten Kautschuk, mineralische oder pflanzliche Öle, Pigmente, Vulkanisationsmittel, -beschleuniger usw. zusetzen. Die Kautschukemulsion kann zum Imprägnieren von Garnen, Geweben, zur Herst. von Fußbodenbelag, Schuhsohlen usw. verwendet werden. (E. P. 233370 vom 7/11. 1923, ausg. 1/7. 1925.) FRANZ.

**Société Anonyme des Anciens Etablissements Ménager & Colin-Chambaut** und **Maurice Silbereisen**, Seine, Frankreich, *Mit Kautschuk überzogene elastische Gewebe*. Man verwendet ein Gewebe, dessen Ketten durch Wirken, u. nicht durch Schuß vereinigt werden, die Kautschukschicht kann in der üblichen Weise auf das Gewebe aufgebracht werden, man kann die Kautschukschicht auch zwischen zwei Gewebeschichten anordnen. (F. P. 588832 vom 13/11. 1924, ausg. 15/5. 1925.) Fz.

**Baoul Grimoin-Sanson**, Seine, Frankreich, *Herstellung von korkhaltigen Kautschukmassen*. Das Korkpulver wird längere Zeit mit einer verd. Alkalilsg., 5%ig. Sodalsg., digeriert u. dann getrocknet, das Korkpulver wird hierauf mit einer etwa 10%ig. Kautschuklsg. getränkt, dann mit stärkeren Kautschuklsgg. vermischt, schließlich wird der Schwefel zugegeben, geformt u. vulkanisiert; man erhält eine vollkommen gleichförmige, sehr leichte M., die zur Herst. von Radreifendecken, elektr. Isolierungen usw. dienen kann. (F. P. 590871 vom 22/2. 1924, ausg. 24/6. 1925.) FRANZ.

Theodore Meyer und John K. Montgomery, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Elastische klebende Masse*. Man erhitzt eine Mischung von 62—68 Teilen Harz, 34—28 Teilen Fettsäure u. 4 Teilen Kautschuk zum Schmelzen unter Rühren. Die Mischung kann als Adhäsionsschmiere für Treibriemen oder nach dem Vermischen mit Giftstoffen zur Herst. von Fliegenpapier usw. verwendet werden. (A. P. 1545005 vom 7/6. 1924, ausg. 7/7. 1925.) FRANZ.

Chadeloid Chemical Co., New Jersey, übers. von: Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, V. St. A., *Überzugsmasse*. Man verwendet eine Lsg. von chloriertem Kautschuk in Bzl., Toluol oder Solventnaphtha, die mit homogenisierend wirkenden Stoffen, wie Campher, Triarylphosphate u. erforderlichenfalls mit Harzen, wie Cumaronharz, versetzt werden kann, die Lsg. eignet sich besonders zum Überziehen von lackierten Flächen. (A. P. 1541693 vom 3/2. 1921, ausg. 9/6. 1925.) FRANZ.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Giovanni Romeo, *Über einen vermutlich neuen Bestandteil von Citronenöl*. Vf. beobachtete in einem Falle an den Wandungen eines Vorratsgefäßes mit konz. terpenfreiem Citronenöl einen kryst. Absatz F. 57—58°, umkryst. aus sd. W. farblose Blättchen geruchlos mit schwach bitterem Geschmack. Seine Zus. entspricht der Formel  $C_{10}H_{16}O_2 \cdot 3H_2O$ . Das Krystallwasser wird schon im Vakuum über  $H_2SO_4$  abgespalten.  $[\alpha]_D^{20} = +39^{\circ},26$ . Mit konz.  $H_2SO_4$  Rotfärbung, entfärbt  $KMnO_4$  u. Bromwasser. Die Substanz ist unverseifbar u. färbt sich nicht mit  $FeCl_3$ . Beim Behandeln mit HCl in der Wärme bildet sich ein charakterist. riechendes Öl. (Annali Chim. Appl. 15. 305—09. 1925. Messina.) GRIMME.

Kishori Lal Moudgill, *Ätherische Öle von Travancore*. VI. Öl aus *Cymbopogon Caesius*; Stapf. (*Inchi grass*). (V. vgl. Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 273; C. 1925. II. 1816.) Die Pflanze existiert in zwei Modifikationen, einer weißen u. einer roten. Beide liefern äth. Öle von annähernd gleicher Zus.:

	$D_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{30}$	SZ.	EZ.	EZ. nach der Acetylierung
rot . . .	0,9130	1,4820	-36,0°	0	11,4	121,8
weiß . . .	0,9110	1,4815	-40,0°	0	9,2	117,4

Sowohl die Blüten, als auch die Blätter liefern äth. Öl, erstere ergeben größere Ausbeuten. Das äth. Öl wurde bei 12—14 mm Druck fraktioniert dest., wobei folgende Bestandteile isoliert wurden: Ein *bicycl. Sesquiterpen*  $C_{15}H_{24}$ , Kp. 112—115°,  $D_{20}^{30}$  0,9064,  $n_D^{30} = 1,5005$ ,  $\alpha_D^{30} = -12^{\circ}$ ; liefert mit Br u. Eg. ein fl. Dibromid, Verb.  $C_{15}H_{24}Br_2$ , mit HBr ein fl. Monohydrobromid, Verb.  $C_{15}H_{22}Br$ . — Ein opt.-inakt. *tertiärer Sesquiterpenalkohol*  $C_{15}H_{26}O$ , Kp.<sub>16</sub> 147—149°, läßt sich nur schwer acetylieren. — *Aldehyd*  $C_{10}H_{14}O$  (oder  $C_{10}H_{10}O?$ ), Kp.<sub>4-5</sub> 92—94°,  $D_{20}^{30}$  0,9694,  $n_D^{30} = 1,4980$ ,  $\alpha_D^{30} = -6,5^{\circ}$ ; lieferte zwei Semicarbazone, F. 164° u. F. 181°; besteht demnach wahrscheinlich aus einem Gemisch. — Eine ungesätt. *Säure*  $C_{10}H_{16}O_2$ , gelbes Öl,  $D_{20}^{30}$  0,8732,  $n_D^{30} = 1,4583$ , opt.-inakt. — Ferner wurden isoliert: Essigsäure, Buttersäure, *l-Limonen*, *l-Camphen*, *l-Borneol* u. *l-Terpinol*. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 23—37. 1925. Trivandrum, Maharajah's Coll. of Science.) ZANDER.

J. Mc Lang, *Fabrikation von Vanillin*. Weitere technische Einzelheiten über den *Nelkenölprozess*. (Vgl. Chem. Trade Journ. 77. 3; C. 1925. II. 1562.) Vf. gibt eine eingehende Vorschrift zur Herst. des *i-Eugenols* aus Eugenol mit KOH u. unter Druck. Die Methode arbeitet mit Verlusten von nur 1,5—2,5% des Materials. Desgleichen wird eine Vorschrift zur Herst. von Acetamid u. Acetylierung des *i-Eugenols* mittels desselben gegeben. Das fertige, destillierte Vanillin wird am besten aus W. unter Zusatz von  $SO_2$  umkrystallisiert. Tierkohle gibt ebenfalls gute Resultate, verursacht jedoch Materialverluste. (Chem. Trade Journ. 77. 180—81. 1925.) TAUBE.

„Florodora“, *Einige beachtenswerte Eigenschaften synthetischer und isolierter Riechstoffe*. Schlagwortartige Kennzeichnung der Seifenechtheit chem. Gruppen sowie zahlreicher in der Parfümerie gebräuchlicher Verbb. Die meisten Duftstoffe sind in normalen, also möglichst neutralen Seifen stabil. (Seifensieder-Ztg. 52. 794—95. 815—16. 1925.) HELLER.

Arno Müller, *Über Jasmon*. Hinweis, daß entgegen der Angabe von GANSWINDT (Dtsch. Parfümerieztg. 11. 51; C. 1925. I. 2196) das von HESSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2617 [1899]) entdeckte *Jasmon* seiner Konst. nach nicht bekannt ist u. auch nicht künstlich dargestellt wird. (Dtsch. Parfümerieztg. 11. 217. 1925. Magdeburg.) HESSE.

Maurice gen. René Gattefossé und Société Française de Produits aromatiques (Anciens Établissement Gattefossé), *Extraktion der Riechstoffe aus Körnern, Wurzeln, aromatischen Mandeln*. Die Stärke u. Öle enthaltenden Stoffe werden verzuckert, dann einer alkoh. Gärung unterworfen, u. zwar während oder nach der Extraktion. (F. P. 593661 vom 14/2. 1925, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

Bernhard Richmond Armour, New York, Clarence Ellis Larrabee, Nyack, und Henry William Witzel, Jersey City, N. J., V. St. A., *Reinigen von Terpenkohlenwasserstoffen, insbesondere Sulfatterpentinöl*. — Man behandelt die rohen Öle mit einem Hypochlorit eines Erdalkalimetalls in Ggw. von W. u. ohne Mitawendung von Säuren. — Die Öle werden dadurch von ihrem widerlichen Geruch befreit. (Can. P. 244267 vom 31/8. 1923, ausg. 4/11. 1924.) ÖELKER.

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

Vojtěch Sandtner, *Die Zuckerstaubexplosionen*. Krit. Erörterung der einschlägigen Verhältnisse an Hand des Schrifttums, insbesondere an Hand der Ausführungen von BEYERSDÖRFER u. JAECKEL (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 652; C. 1925. I. 775) u. von BLOCK (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 645; C. 1925. I. 775). Nach Vf. sollte man, um solche Explosionen zu vermeiden, die B. von Zuckerstaub auf das Mindestmaß einschränken u. das V. von Explosionen verhindern bei therm. Ursachen durch Magnettrommeln zum Festhalten eiserner Bestandteile im Mahlgute u. a., bei elektr. Ursachen durch Erdung u. a., u. in beiden Fällen das Verrosten von Maschinenteilen u. B. von Feuchtigkeit verhindern u. in der Zuckermahlstation niedrige Temp. erhalten. Findet trotzdem eine Explosion statt, so sollte man von vornherein den Schaden durch entsprechende Maßnahmen beim Bau u. bei der Einrichtung der Fabrik u. a. auf das Mindestmaß einschränken. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 33—38. 41—45. 1925.) RÜHLE.

R. Doht, *Über die Verwendung von flüssiger schwefliger Säure in der Zuckerindustrie*. Erörterung der Vorteile ihrer Verwendung. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 50. 39—40. 1925. Bratislava.) RÜHLE.

Ferdinand Ulzer, *Über die Zusammensetzung der in der Spiritusindustrie und in der Zuckerindustrie zur Verwendung gelangenden „Saturationsöle“*. Sie ist in den beiden Industrien verschieden, da in der Spiritusindustrie saure, in der Zuckerindustrie alkal. Fl. in Betracht kommen. In jener bevorzugt man Pflanzenöle mit wenig freier Fettsäure, in dieser werden vorzugsweise ebenfalls Pflanzenöle verwendet, deren Farbe u. Konsistenz von untergeordneter Bedeutung sind. Zur Prüfung wird Rübensaft oder ca. 40%ig. Melasselsg. auf 90° erwärmt, mit Kalk versetzt, das Saturationsfett zugefügt u. nun mit CO<sub>2</sub> saturiert. Man beobachtet die schaumniederschlagende Wrkg. des Fettes. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 249—50. 1925.) HELLER.

T. A. Tengwall, *Zusammenfassende Bearbeitung der Ergebnisse der Versuchsfelder bei der Zuckerrohrkultur auf Java*. 20. Mitt. *Über die optimale Düngungs-*



zeit mit schwefelsaurem Ammoniak. Aus den Zusammenstellungen (1907—1923) geht hervor, daß Fröhdüngung mit weniger großen Gaben Ammoniumsulfat im allgemeinen vorteilhafter war als Spätdüngung in vielen kleinen Gaben. Nur auf einzelnen sehr durchlässigen Sandböden, deren Zahl auf Java nur gering ist, bringt öftere Düngung mit dem Salze Vorteile. (Archief Suikerind. Nederland Indie 1925. 251—77. 1925. Pasoeroean.) GROSZFELD.

E. Ungerer, Über die Wirkung einer Jodkalübeigabe zu Zuckerrüben. Aus Vegetationsverss. in Töpfen mit Zuckerrüben geht — im Gegensatz zu den Angaben von STOKLASA — hervor, daß durch Jodgaben (8 bzw. 16 mg KJ auf 3775 g Glassand = 1 bzw. 2 kg KJ pro ha) — bei geringer Vermehrung der oberird. Organe — erhebliche Schädigungen eintreten, die sich besonders in der Herabsetzung des Zuckergehalts der Rübe (von 21,3% auf 11,9%) ausdrücken. — Wegen Blattläusebefall u. beginnender „Herzfüule“ wurden die Rüben vorzeitig geerntet. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 4. 369—74. 1925.) TRÉNEL.

Jar. Dödek und O. Langer, Die Adsorption des Kalkes aus Zuckerlösungen durch Spodium. Vff. beweisen, daß das Zurückhalten des CaO aus den Zuckerlsgg. auf dem Spodium (Tierkohle) eine Adsorption darstellt, deren besondere Eigenschaft ist, daß sie sich mit steigender Spodiummenge oder mit der sinkenden anfänglichen Alkalität verhältnismäßig vermindert. Die vereinigte Norit-Tierkohlefiltration, die in mehreren Raffinerien der Tschechei angewendet wird, hat die Möglichkeit ergeben, ohne Verwendung von CaO zu arbeiten, ohne dabei die Gefahr einer Inversion des Zuckers zu laufen. Die Säfte besitzen nur eine leichte Methylrotalkalität, die den Lsgg. des affinierten Rübenzuckers eigentümlich ist. (Listy Cukrovarnické 43. 301; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 1—8. 1925.) RÜ.

Leonard Wickenden, Das Raffinieren von Zucker. Die allgemein abfällige Kritik von KEYWORTH (Chemistry and Ind. 44. 723; C. 1925. II. 2104) der aktiven Pflanzenkohlen trifft in manchen Fällen sicherlich zu, nicht aber in allen Fällen solcher Kohlen, z. B. ist die Sucharkohle der Suchargesellschaft (Stadt New York) sehr wirksam u. wirtschaftlich im Gebrauche. (Chemistry and Ind. 44. 848—49. 1925. New-York City.) RÜHLE.

Berthold Block, Auf dem Wege zur spodiumlosen Weißzuckererzeugung und Raffination. Vf. bespricht die Zusammenstellung WOHRZEKS über die Anwendung von Entfärbungskohlen („Tagesfragen der Zuckerindustrie“ Heft Nr. 1) krit., im allgemeinen zustimmend. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1249—51. 1925.) RÜHLE.

D. C. Morris, Filtration von Rüben-Rohdiffusionssaft. Es sind Filtrationsverss. mit „Hyflo Super-cel“ angestellt worden, nach denen sich dieses Filtermittel in Mengen von 3—6 Pfund auf die Tonne Rüben bei Rohdiffusionssaft u. bei allen Arten von Preßfiltern durchaus bewährt hat. Die Verss. werden nach Anstellung u. Ergebnissen beschrieben. (Internat. Sugar Journal 1925. 479—82; Dtsch. Zuckerind. 50. 1328—29. 1925.) RÜHLE.

G. E. van Nes, Kühlung der Hauptsude und deren Einfluß auf das Sudschema und auf die Ausbeutung der Melasse. Im Sudbetriebe stehen bei der Arbeitsweise Hauptzucker-Melasse die Reinheiten der Sude in einfacher u. direkter Beziehung zu den Reinheiten von Dicksaft, Ablaufsirup u. Melassezucker. Um Unregelmäßigkeiten im Betriebe zu vermeiden, soll man daher die geforderten Sudreinheiten aus diesen Angaben ableiten, wie näher an Beispielen gezeigt wird. Es wird sodann rechnerisch gezeigt, welche Vorteile Abkühlung u. Nachkrystallisation bieten können; nicht allein werden dadurch Sudpfannen- u. Zentrifugenkapazität bedeutend erhöht, sondern man kann auch, wenn man nach der Arbeitsweise PASMA in 4 Stufen den Dicksaft entzuckert, durch Anwendung von Kühlung ohne Sirupzirkulation in 3 Stufen zu einer noch niedrigeren Melasse gelangen. Ein zweites Mittel, niedrigere

Ablaufsirupe zu erhalten, besteht in dem Ersatze einer gewissen Menge von Kristallen durch eigenen Saft gegen Ende des Sudes, wie näher beschrieben wird. Schließlich wird ein Schema eines solchen Sudbetriebes mit verschiedenen Abänderungsmöglichkeiten angegeben. (Archief Suikerind. Nederland Indie 1925. 305 bis 324. 1925. Pasoeroean.)  
GROSZFELD.

**Viktor Spondr und Alexander Platzler**, *Eine seltene-Betriebsstörung in der Verdampfstation*. Ndd. in den Messingröhren der Verdampfstation, die die Röhren völlig verstopften, bestanden aus Fett (wird gegen Schäumen zugegeben bei der Saturation u. beim Verdampfen), Oxalsäure u. Homologe (aus Rüben, hauptsächlich unreifen), MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> (aus dem zur Scheidung verwendeten CaO), endlich Caramelstoffe u. viel Zucker. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 46—48. 1925. Trebišov.)  
RÜHLE.

**Gustav Glaser**, *Vorschläge zur Verminderung des Dampfverbrauches in Rohzuckerfabriken zum Anwärmen, Verdampfen und Verkochen der Säfte nebst einem Anhang: Die Druckverdampfstation*. Betriebstechn. Ausführungen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 50. 9—14. 21—24. 29—31. 1925. Gablonz a. N.). RÜ.  
RÜHLE.

**Alfred Salomon**, *Über Vorarbeiten zum Schleudern und das Schleudern selbst*. Betriebstechn. Ausführungen an Hand von Abbildungen von in der Rositzer Zuckerrefinerie gebrauchten Vorrichtungen u. App., die von der Firma C. RUDOLPH & Co. in Magdeburg-N. gebaut werden. (Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1309—12. 1925. Rositz.)  
RÜHLE.

**Berthold Block**, *Das Schönen und Blauen von Krystallen in der Siebschleuder*. Das Blauen erfolgte früher ausschließlich durch *Ultramarin*, jetzt geschieht es vielfach auch durch *Indanthrenblau*. Vf. erörtert das Blauen u. an Hand von Abbildungen seine techn. Ausführung. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1301—03. 1925. Charlottenburg.)  
RÜHLE.

**Edmund O. von Lippmann**, *Zur Geschichte der „Krystallisation in Bewegung“*. Richtigstellung einiger Mißverständnisse u. Irrtümer aus den Anfängen dieses techn. Verf. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1245. 1925.)  
RÜHLE.

**Richard Mehrle**, *Das Verhalten der Raffinose bei den Krystallisationsvorgängen des Betriebes*. Die Ergebnisse der angestellten Verss. u. Berechnungen sind: Der im Betrieb gewonnene Zuckerkrystall ist niemals frei von Nichtzuckerstoffen; die Zus. der Krystalle kann aus den Untersuchungszahlen von Füllmasse, Zucker u. Ablauf ein u. derselben Schleuderung berechnet werden. An der Verunreinigung der Zuckerkrystalle ist die Raffinose in erster Linie beteiligt; in den reineren Krystallen bestand die Nichtsaccharose aus etwa 40—50% Raffinose, 5—10% Asche u. 45—50% organ. Nichtsaccharose. Es krystallisieren im Mittel jedesmal etwa 33% der in der Füllmasse vorhandenen Raffinose mit aus. Wird weiße Ware hergestellt, so ist die Melasse wesentlich raffinosehaltiger als bei Herst. von Rohzucker. Der Raffinosegehalt des Rohzuckers hat bei der Raffination bedeutenden Einfluß auf die Höhe der Ausbeute. (Dtsch. Zuckerind. 50. 1325—28. 1357—61. 1925. Froebeln.)  
RÜHLE.

**C. A. Browne und C. A. Gamble**, *Über den Einfluß der Aschenbestandteile auf die Zuckerherstellung*. Zusammenfassende Betrachtung bei Gelegenheit eines Vortrages. Es wird die Einw. der Aschenbestandteile auf die Ausbeute an Zucker erörtert. Die l. Salze sind als die hauptsächlichen Melassebildner anzusehen; die reduzierenden Zuckerarten spielen in der Beziehung nur eine geringe oder keine Rolle. Auch NH<sub>3</sub>-Salze wirken melassebildend, sie finden sich aber nicht in der Asche vor; es empfiehlt sich deshalb, die Best. des NH<sub>3</sub>, aber auch der Nitrate, Chloride u. Sulfate im Zucker selbst vorzunehmen, nicht erst in der Asche. (Louis. Planter. 15/12. 1923; Zentralblatt f. Zuckerind. 33. 1166—67. 1925. New York.) RÜ.

**Harald Lundén**, *Verwendung von ultraviolettem Licht zur Qualitätsbeurteilung von Handelsprodukten*. Als Lichtquelle wird eine Hg-Lampe aus Quarz mit einem Lichtfilter aus Uviolglas, das nur wenig grüngelbes u. ganz wenig vom äußersten sichtbaren Violett durchläßt, verwendet. Es wird dadurch die Beurteilung von Zuckerprodd. (fest u. in Lsg.), insbesondere auf Farbe, ganz bedeutend erleichtert u. verschärft. (Zentralblatt f. Zuckerind. **33**. 1281—82. 1925. Gothenburg [Schwe-  
denn.] RÜHLE.

**Weiß**, *Die Luminabrille*. Sie dient in der Raffinerie zur Feststellung der Farbe von Zucker u. Klären bei Nacht, neuerdings auch im chem. Laboratorium zu colorimetr. Bestst., Farbkk., Titrationen u. a. (Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. **50**. 32. 1925.) RÜHLE.

**A. Herzfeld, C. Brendel und F. Hoffmann**, *Über die Wertbestimmung von Rohzuckern im Hinblick auf ihre Affinierbarkeit*. Erörterung der hierfür in Betracht kommenden allgemeinen u. besonderen Fragen u. Angabe eines für die Praxis ausgearbeiteten Verf., das schnell ausführbar ist u. zuverlässig arbeitet. Vor allem ist festzustellen, welche Farbe der zu prüfende Rohzucker nach der Affination besitzt u. ob er schleudertfähig ist. Zur Best. der Farbe haben Vf. eine Reihe von Farbmustern aufgestellt, mit denen die durch Abdecken gewonnenen Krystallproben unmittelbar verglichen werden. Die Ergebnisse der von Vf. ausgeführten Unters. von 21 Rohzuckern nach dem von ihnen ausgearbeiteten Verf. werden in Tabellen zusammengestellt gegeben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1925**. 613—34. Berlin.) RÜHLE.

**E. Preuß**, *Eine schnell durchführbare Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Handeldextrinen*. Sie beruht auf der Verschiedenheit der D.D. wss. Lsgg., die gleiche Gewichtsmengen von Dextrinen abweichenden Feuchtigkeitsgehaltes beim Auffüllen auf ein bestimmtes Vol. von Normaltemp. ergeben. Von weißem Dextrin werden derartige Mengen abgewogen, daß die Lsg. zu 100 ccm nicht mehr als 5—6 Vol.-% Trockensubstanz besitzt, bei gelbem Dextrin kann man bis zu Konz. von 20 Vol.-% Trockensubstanz gehen. Man bestimmt die D. der Lsgg. bei 17,5° u. entnimmt einer Tabelle, die gegeben wird, die entsprechenden Vol.-% wasserfreies Dextrin. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **48**. 326—27. 1925.) RÜHLE.

**Emile Saillard**, *Die Clerget-Methode (Inversionskoeffizienten)*. Vf. bestimmt neu die Inversionskoeffizienten von Saccharoselsgg. mit 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 g u. dem Normalgew. an Zucker. Die Inversion wurde bei Zimmertemp. u. 75° ausgeführt, jedoch beeinflußt dieser Unterschied nicht die Koeffizienten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 139—40. Moniteur scient. [5] **15**. 201—03. 1925.) OHLÉ.

**R. Ofner**, *Einige Polarisierungsergebnisse von Melassen der letzten Kampagne bei Klärung mittels alkalischen Bleinitrats und mittels Bleiessigs*. Die früheren Beobachtungen (Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. **49**. 225; C. **1925**. I. 2669) sind fortgesetzt worden; die Ergebnisse werden gegeben. (Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. **50**. 38—39. 1925.) RÜHLE.

**Hebden Sugar Process Corp.**, New York, übert. von: **John C. Hebden**, *Reinigen von Zuckersäften*. Man behandelt den Saft zunächst mit einem in demselben unl. Carbonat zwecks Neutralisation derjenigen Säuren, welche stärker als CO<sub>2</sub> sind, u. unterwirft ihn darauf der Einw. eines anderen bas. Stoffes, welcher fähig ist, die Säuren zu neutralisieren, welche schwächer als CO<sub>2</sub> sind, u. die im Saft enthaltenen Farbstoffe zu binden. (A. P. **1545319** vom 1/11. 1921, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

**Hebden Sugar Process Corp.**, New York, übert. von: **John C. Hebden**, New York, *Regenerieren von zur Reinigung von Zuckersäften verwandten Substanzen*. Die Reinigungsmittel, wie Hydroxyde u. Tannate von Metallen werden nach ihrer Ver-

wendung zwecks Hydrolyse der von ihnen aufgenommenen Verunreinigungen mit einer Säure behandelt u. dann durch Waschen von ersteren befreit. (A. P. 1545320 vom 28/10. 1922, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

**Hebden Sugar Process Corp.**, New York, übert. von: **John C. Hebden**, New York, *Gewinnung, Reinigung und Aktivierung der in Zuckersäften enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen*. Man behandelt die aus dem Saft, z. B. durch ein Metallhydroxyd oder ein Tannat, gefällten Verunreinigungen, mit einem Metallsalz, welches fähig ist, einen Teil der Verunreinigungen in W. l. zu machen, die stickstoffhaltigen Substanzen zu koagulieren u. nach der Zers. mit Alkali ein in W. unl. Metallhydroxyd in dem Nd. zurückzulassen, worauf man dies Gemisch von stickstoffhaltigen Substanzen u. Metallhydroxyd mit Tannin behandelt. (A. P. 1545321 vom 28/10. 1922, ausg. 7/7. 1925.) OELKER.

**C. Steffen**, Wien, *Waschen von Tricalciumsaccharat*. Bei der Filtration u. beim Waschen des Tricalciumsaccharats auf dem Filter setzt man dem Waschwasser fein gemahlene, leicht filtrierbare unl. Substanzen, wie Sägemehl, gut gewaschenen Saturationsschlamm, Flußsand, Kieselgur etc. in Mengen von 1—2% zu. Auch entfärbend wirkende Substanzen können Verwendung finden. — Es wird dadurch die B. von Rissen in den Filterkuchen vermieden bezw. ein gleichmäßiges Auswaschen des Filterkuchens erzielt. (E. P. 237864 vom 7/4. 1925, Auszug veröff. 23/9. 1925. Prior. 31/7. 1924.) OELKER.

**Hebden Sugar Corp.**, New York, übert. von: **John C. Hebden**, New York, *Wiedergewinnung von Zuckerreinigungsreagenzien*. Man behandelt die ausgebrauchte Masse, die aus einer unl. Beize zum Fixieren basischer u. beizenfärbender Farbstoffe besteht, z. B. unl. Hydroxyde oder Metallsalze der Gerbsäure, mit einer oxydierenden Substanz in einer alkal. Lsg., um die darin enthaltenen Verunreinigungen zu zers. u. l. zu machen u. den Rückstand zu zers. (A. P. 1545322 vom 28/10. 1922, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

**Georges Robert Blum**, Frankreich, *Zuckergewinnung aus Melasse*. Man vermischt die Melasse bei gewöhnlicher Temp. mit 60—90% einer Fettsäure oder einem Alkohol u. einem KW-stoff, läßt mehrere Stunden stehen u. trennt dann den auskristallisierten Zucker von der übrigen Fl., aus der die Kalisalze u. stickstoffhaltigen Körper, sowie die Zusatzmittel für sich wiedergewonnen werden können. (F. P. 594526 vom 10/5. 1924. ausg. 14/9. 1925.) OELKER.

**Philip A. Singer** und **Harris Perlstein**, Chicago, Ill., *Herstellung von Stärkewandlungsprodukten aus Malz und Cerealien*. Man entzieht zunächst dem Malz (Gerstenmalz) die diastatischen Enzyme in solcher Menge, daß sie zur Verzuckerung des in den Cerealien enthaltenen Stärkemehls ausreichen, entfernt nach der Verzuckerung die Würze u. konz. diese, worauf man die noch im Malz verbliebene Menge der Enzyme zur Verzuckerung der im Malz enthaltenen Stärke benutzt u. die daraus erhaltene Würze ebenfalls konz. Der Rückstand kann als Futtermittel für Katzen verwendet werden. (A. P. 1548637 vom 4/6. 1923, ausg. 4/8. 1925.) OE.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Harder**, *Groß-Gärgefäße*. Sie übertreffen heute die kleinen Bottiche aus Holz an Betriebssicherheit durchaus; Voraussetzung ist, daß sie gegen Temperaturschwankungen geschützt sind. Vf. zieht isolierte Al-Bottiche (200 u. 400 hl Inhalt) nach seinen Erfahrungen allen anderen Ausführungsarten vor, doch sind auch emaillierte eiserne Großgärgefäße u. solche aus Zement zur Zufriedenheit in Betrieb. (Wehschr. f. Brauerei 42. 231—32. 1925. Trier.) RÜHLE.

**Paul Kolbach**, *Über den assimilierbaren Stickstoff in Bierwürze*. Zusammenfassende Besprechung an Hand des Schrifttums der Eiweißstoffe des Bieres

u. deren Bedeutung für die Eigenschaften des Bieres. Es erscheint nicht aussichtslos, mittels chem. Verff. ein Maß für den assimilierbaren N in Würze u. Bier zu erhalten, der vielleicht einige Wichtigkeit für die biolog. Haltbarkeit des Bieres hat. Die physikal. Haltbarkeit des Bieres steht zur Menge des assimilierbaren N in keiner Beziehung. Die Art des Bieres, seine Vollmundigkeit, sein Schaumvermögen u. seine Neigung zu Trübungen wird nur von dem nicht vergärbaren N (Unterschied zwischen Gesamt-N u. assimilierbarem N) abhängig sein, also von den höheren N-Verbb. (Peptone, Albumosen u. a.) (Wechschr. f. Brauerei 42. 245—46. 1925.) RÜHLE.

**W. Windisch, P. Kolbach und W. Banholzer**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Schaumbildungs- und Schaumhaltungsvermögens*. Vf. haben stets nur mit von CO<sub>2</sub> befreitem Biere gearbeitet, da sie nur die Einw. der Extraktivstoffe auf Schaumbildung u. -haltung messen wollten. Zur B. des Schaumes wurden 2 gleiche Glaszylinder mit eingeschlifftem Stopfen u. Skala bis zu 250 cem mit je 80 cem Bier beschickt u. nach bestimmter Regel während 60 Sekunden gleichmäßig geschüttelt. Nach Ablauf einer weiteren Minute werden erstmalig die obere u. untere Schaumgrenze abgelesen, u. dann anfänglich jede Minute, später alle 5 oder 15 Minuten. Von einer Reihe miteinander zu vergleichender Biere wird jedes der Biere zu gleicher Zeit mit einem u. demselben Vergleichsbiere geschüttelt, das in allen Fällen die gleiche anfängliche Schaumhöhe zeigen soll. Unter „Schaumdichte“ wird die 1 cem Bier entsprechende Menge in cem Schaum verstanden; je kleiner diese Zahl, um so dichter ist der Schaum.

Wesentlich ist, daß sich die Schüttelverss. jeweils mit demselben Biere reproduzieren lassen; die Übereinstimmung ist in manchen Fällen überraschend groß. Dies wird an verschiedenen Beispielen erläutert; weiterhin wird auch über die Einw. der  $p_H$  hierauf berichtet. Es scheint das Schaumvermögen einerseits mit abnehmendem  $p_{II}$ -Werte abzunehmen, andererseits nimmt es im allgemeinen mit zunehmender Konz. an kolloidgel. Stoffen zu. Doch zeigen z. B. Grätzer u. Weißbier, daß gutes Schaumvermögen auch bei größerer Acidität u. geringem Extraktgehalte möglich ist; dies hängt aber zweifellos mit Einww. anderer Art zusammen. Auch die dünnen Kriegsbiere gaben meist ausgezeichneten Schaum; es kommt deshalb wahrscheinlich für das Schäumen weniger die Menge der Kolloide im Bier, als ihr Dispersitätsgrad in Frage, der wieder eine Funktion des  $p_{II}$ -Wertes ist. Es scheint ein mittlerer Dispersitätsgrad am günstigsten für die Schaumfähigkeit zu sein. Weitere Mitteilungen betreffen die Einw. der Malzsorte u. der Hopfenbestandteile auf das Schaumvermögen u. die Verwendung einer Schüttelmaschine. (Wechschr. f. Brauerei 42. 239—40. 251—53. 1925.) RÜHLE.

**Hans Eggebrecht**, *Über ungleichmäßige Ausbeuten in einzelnen Essigständern*. Betriebstechn. Besprechung dieser Erscheinung. (Dtsch. Essigind. 29. 355—57. 1925.) RÜHLE.

**V. Morgenstern**, *Essig, Essenzessig, Essigessenz*. Vf. ist der Ansicht, daß nur das allen Kunstprodd. vorzuziehende Gärungsprod. mit dem Namen Essig bezeichnet werden dürfte. (Dtsch. Essigind. 29. 367—68. 1925.) HESSE.

**H. Wüstenfeld**, *Wärmestörungen und Temperaturoptimum der Essigbakterienrassen*. Die aus Anlaß solcher Störungen angestellten Unterss. führten zu dem Schlusse, daß es verschiedene Schnellseigbakterienrassen mit ungleichem Temperaturoptimum geben müsse, u. daß die leistungsfähigste Rasse das höchste Temperaturoptimum besitzen müsse. (Dtsch. Essigind. 29. 331—32. 1925. Berlin.) RÜHLE.

**Dresdener Preßhefen- u. Kornspiritus-Fabrik** sonst **J. L. Bramsch**, Dresden, *Gewinnung von Hefe und Spiritus aus Melasselösungen*, die bei Temp.

unter 62° mit einem reichlichen Zusatz von Mineralsäure versetzt, geklärt u. mit den erforderlichen N-Verbb. vermischt worden sind, 1. dad. gek., daß während der Vergärung eine über den bei der Klärung innegehaltenen Säuregrad hinausgehende, durch Aufbrauchen von N-Verbb. bas. Natur hervorgerufene Säurebildung vermieden wird. — 2. dad. gek., daß zur Gärung eine Melasselsg. verwendet wird, die vor dem Zusatz der N-Verbb. in bekannter Weise mit Mineralsäuren neutralisiert, dann einer Milchsäuregärung unterworfen u. reichlich mit Mineralsäure angesäuert worden ist. — Das Mißfarbigwerden der Hefe wird durch dieses Verf. vermieden. (D. R. P. 420172 Kl. 6a vom 31/12. 1921, ausg. 17/10. 1925.) OELKER.

Ludwig Ziselsberger, Kulmbach, *Herstellung von Bier*, dad. gek., daß man die in bekannter Weise beim Schrotten des Malzes aussortierten Grieße u. Hülsen gemeinsam in einem von der Maischpfanne für das Mehl unabhängigen Gefäß in möglichst dicker Konsistenz ruhig durchmengt, hierauf in an sich bekannter Weise durch eine Maischquetsche läßt, sodann der inzwischen hergestellten u. auf Verzuckerungstemp. (66 bis 72°) gebrachten Mehl- oder Pfannenmaische zusetzt u. die Gesamtmaische nach eingetretener Verzuckerung hierauf mit einem Hopfenauszug kocht, der dadurch gewonnen wird, daß man die wertvollen Weichharze des Hopfens durch wiederholte Behandlung mit w. W. abspült, sodann die verbleibenden Hopfentreber mittels kochend h. W. auslaugt, wobei man der kochenden Gesamtmaische zu nächst diese Auslaugung u. dann erst, nach erfolgter Eiweißausscheidung (Bruchbildung), die Emulsion der wertvollen Hopfenharze beigibt, worauf nur mehr kurze Zeit gekocht u. sodann in den Läuterbottich übergepumpt wird, aus dem man die sterile u. zusammengesetzte Malzhopfenwürze in unmittelbarer Leitung vom Läuterbottich über den Berieselungskühler zum Gärkeller führt. — Es werden aus den Ausgangsstoffen (Malz u. Hopfen) die wertvollen Extraktstoffe möglichst restlos gewonnen u. jeder Extraktverlust zwischen Siedhaus u. Gärkeller wird vermieden. (D. R. P. 415903 Kl. 6b vom 20/5. 1922, ausg. 3/7. 1925.) OELKER.

Henry E. Deckebach, Cincinnati, *Bier von geringem Alkoholgehalt*. Die zur Herst. solchen Bieres verwendete Apparatur besteht aus einem Garbehälter, einem Alkoholverdichter, einem den Oberteil des ersteren mit dem letzteren verbindenden Rohr u. einer Heizschlange oben im Gasbehälter, mit unter dieser angeordneter Kühlschlange. (A. P. 1551979 vom 20/9. 1919, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

Herman Heuser, Evanston, Ill., *Herstellung haltbarer kohlenstauhaltiger Getränke*. Den Getränken werden Phosphite, wie Natriumhypophosphit, in solcher Menge einverleibt, daß sie zur Bindung des im Getränk enthaltenen O ausreichen. (A. P. 1550359 vom 9/3. 1923, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ernst Darmstaedter, Johann Rudolf Glaubers „*Consolatio Navigantium*“. GLAUBERS (1604—1668) „*Consolatio Navigantium*“ enthält die deutliche Absicht, eine konz. Kraftnahrung zu schaffen. Es wird dort schon (zuerst?) eine regelrechte Herst. von Malzextrakt beschrieben. GLAUBERS Präparate sind Vorläufer der modernen Nährmittel, die aus ähnlicher Überlegung heraus entstanden sind. (Münch. med. Wchsehr. 72. 1565—66. 1925.) HÜCKEL.

A. Beythien, *Die Entwicklung der modernen Nahrungsmittelchemie*. Zusammenhängende Darst. der Entw. der neuzeitlichen Nahrungsmittelunters. u. des Nahrungsmittelrechtes. Hinweis auf die großen Verdienste J. KÖNIGS als des Begründers der modernen Nahrungsmittelchemie. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 50. 14—21. 1925. Dresden.) GROSZFELD.

Theodor Stathopoulos, *Konservierte Oliven als Nahrungsmittel*. (Journ. Pharm. et Chim. [8] 2. 280—85. 1925. — C. 1925. I. 2736.) GROSZFELD.

**W. Pohlmann**, *Kältekonservierung von Früchten und Gemüsen*. Das Verf. von OVERIOLSER durch Einfrierenlassen der Früchte in 30—40%ig. Zuckerlsg. erwies sich als brauchbares Frischhaltungsmittel. (Konserven-Ind. 12. 511—12. 1925.) Gr.

**P. Buttenberg, W. Deckert und G. Gahrtz**, *Weitere Erfahrungen bei der Blausäuredurchgasung*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Kälte-Industrie 1925; C. 1925. I. 2590.) Zur Entw. des HCN dienen das Bottichverf. ( $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) u. *Zyklon in Pulverform, Zyklon B*, bestehend aus fl. HCN u. Reizstoff in Diatomit (Kieselgur). Letzteres wird auf Papier ausgeschüttet u. verdunstet bis auf den Gasrückstand. Es zeigte sich, daß bei Durchgasungen *Maiblumenkeime* in Kisten u. *Flüedler in Töpfen* (0,5 Vol.-% HCN, 12 Stdn. bei -6,5 bis -7,5°) nicht im Wachstum geschädigt wurden. *Eier* nahmen nur Spuren (0,32—0,43 mg) HCN auf, *Bruteier* starben aber ab. *Milch u. Rahm* in Kannen u. *Töpfen* nehmen ebenso wie *W.* erhebliche Mengen HCN auf u. sind vor der Durchgasung unbedingt zu entfernen. Das Verh. weiterer Lebensmittel gegen Durchgasung mit HCN wurde geprüft (Tabelle). Eine *B.* von HCNS in stark gereiften Käsen ließ sich nicht feststellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 50. 92—102. 1925. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.)

GROSZFELD.

**B. Spindler**, *Die fabrikative Tomatenverwertung*. Beschrieben werden Verff. zur Herst. von ganzen Früchten in Dosen, Konfitüre, Püree, getrockneten Tomaten, grünen Tomaten als Ersatz für Citronat. Die Dünfl. des inländ. Tomatenpürees läßt sich dadurch beheben, daß man die entstielen Früchte durch Querschnitt halbiert, *W.*, Kerne u. Gallert entfernt, auf Sieben ablaufen läßt u. dann weiter verarbeitet. (Konserven-Ind. 12. 502—03. 1925.)

GROSZFELD.

**P. Wiegleb**, *Die schweflige Säure, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung in der Obstverwertungsindustrie*. Beschreibung der wichtigsten chem. Eigenschaften, Verh. gegen Zuckerarten, Hervorhebung ihrer physiolog. Unschädlichkeit. (Konserven-Ind. 12. 441—42. 457—59. 1925.)

GROSZFELD.

**Walther Herzog**, *Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution chemischer Verbindungen*. Bericht über den Stand unserer Erkenntnis vom Zusammenhang zwischen Süßstoffcharakter u. Konst., besonders seit 1914. Während bei den aliphat. Süßstoffen eine gewisse Gesetzmäßigkeit bereits bekannt ist, fehlt diese fast völlig auf dem arom. u. arom.-heterocycl. Gebiete. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 143—46. 152—54. 1925. Wien.)

GROSZFELD.

**Kurt Brauer**, *Aus dem Gebiete der Kakaochemie*. Analyse von Lehmanns Nährsalzextrakt u. Nährsalz-Kakaopulver. (Ztschr. f. med. Chemie 3. 38—40. 1925. Cassel, Chem. Unters.-Station Dr. K. BAUER. Sep.)

HÜCKEL.

**Hans Popp**, *Die Bakterienflora in den Eikonserven*. Bei der Herst. der Eikonserven in China gelangen zahlreiche Mikroorganismen, die normalerweise den Schalen äußerlich anhaften, in die Ware. Gefunden wurden als vorherrschend *B. ramosus*, *B. subtilis*, *Sarcina lutea* u. *aurantia*, einige Hefen u. *B. coli commune*. Keimzahl schwankend, 200—1000000/g. In *Gefriererei* Keimzahlen 500—1000/g, nahmen letztere nach dem Auftauen in 48 Stdn. so stark zu, daß die Ware nicht mehr verwendbar war. In den übrigen Konserven scheinen die Keime in ihrer Entw. behindert zu sein. Die Befürchtung, daß pathogene Keime regelmäßig u. in größerer Zahl in den Eikonserven vorkommen, scheint unbegründet zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußm. 50. 139—41. 1925. Frankfurt a. M., Inst. f. gerichtl. Chemie u. Mikroskopie.)

GROSZFELD.

**L. Panchoaud**, *Über die abnorme Zunahme der Brechungsahl des Chlorcalciumserums angesäuertes Milch*. Die Erscheinung der Brechungszunahme des  $\text{CaCl}_2$ -Serums beim Sauerwerden der Milch trotz der niedrigeren Lichtbrechung der Milchsäure gegenüber Milchezucker, die bisher durch Peptonbildung aus den Proteinstoffen erklärt wurde, führt Vf. in der Hauptsache auf das Löslichwerden von Ca-Salzen

aus dem Casein durch die Milchsäure (als Ca-Lactat) zurück. Die Brechungszunahme hört auf, wenn alles verfügbare Ca in Ca-Lactat übergeführt ist u. sinkt dann. In dem *HgCl<sub>2</sub>-Serum* nach AMBÜHL ist wegen der freien HCl von vornherein alles Ca gel., daher die Lichtbrechung auch bei frischer Milch 3,3 Skalenteile höher liegt u. beim Sauerwerden stetig abnimmt, obwohl die l. Proteinstoffe im Serum auch hier, wenn auch weniger stark, ansteigen. (Le Lait 5. 777—82. 1925. Genf, Laboratoire cantonal.)

GROSZFELD.

**E. Brouwer**, *Über das Wesen der Fettkügelchen-Agglutination. IV. Über die Beziehungen des Serumglobulins zu der Milchaufrahmung.* (III. Jaarverslag 1923. 104; C. 1925. II. 101.) In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß von den durch gebrochene Fällung (mit 33% bezw. Halbsättigung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) aus Rinderblutserum bereiteten Proteinkörpern das *Euglobulin* die Aufrahmung stark fördert, das *Pseudoglobulin* nur schwach, aber noch deutlich, ersteres bis zu 12-mal so stark. Die Viscosität der Euglobulinlsgg. war erheblich größer als die der Pseudoglobulinlsgg. Auch das Serum des männlichen Rindes wirkt aufrahmungsfördernd; das Blutsrum neugeborener Kälber, das fast kein Euglobulin enthält, fast gar nicht. Die aufrahmungsfördernde Fähigkeit ist also hauptsächlich eine Funktion des Euglobulins selbst. Eine direkte Proportionalität zwischen Euglobulinmenge u. Aufrahmungsfähigkeit besteht aber nicht. Die Behauptung amerikan. Forscher, daß die Euglobulinmenge im Blute des Kalbes nach Ernährung mit Colostrum alsbald bedeutend ansteige, wurde nicht oder nur in unerheblichem Maße bestätigt gefunden. — Nach Zusatz von 5% 0,6%ig. NaCl-Lsg. war die Aufrahmung immer etwas geringer als nach Zusatz von 5% W. Bei schlecht aufrahmender Milch verschiedener Kühe wurde bei einigen die Aufrahmung durch Zusatz von 5% Blutsrum stark gefördert, bei anderen weniger stark oder gar nicht. Die Möglichkeit, ob das Euglobulin auch bei der spontanen Aufrahmung eine Rolle spielt, wird besprochen. (Jaarverslag van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 18—35. 1925. Sep.)

GROSZFELD.

**E. Hekma**, *Über das Wesen der Fettkügelchen-Agglutination. V. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Schöpf- und Zentrifugenmagermilch auf die Aufrahmung von gewaschenen Milchfettkügelchen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der Annahme, daß bei der Milchaufrahmung eine von den Milchleukocyten herstammende Substanz sich beteiligen könnte, angestellte Verss. ergaben von Zentrifugenmagermilch größeren Einfluß auf die Agglutination gewaschener Milchfettkügelchen als von Schöpfmagermilch. Dieser Unterschied blieb auch bestehen, wenn die gewaschenen Fettkügelchen noch 5 Min. auf 80—90° erhitzt wurden, womit eine beträchtliche Herabsetzung der Aufrahmungsfähigkeit verknüpft ist. (Jaarverslag van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 36—43. 1925. 2 Tafeln. Sep.)

SPIEGEL.

**E. Hekma**, *Vergleichende Untersuchung über Leukocytengehalt und Katalasezahlen von Schöpf- und Zentrifugenrahm.* Die Zahl der Leukocyten, worunter alle zelligen Elemente verstanden werden, war im Schöpfrahm (I) unverhältnismäßig höher als im Zentrifugenrahm (II), der aus der frischen Morgenmilch gewonnen wurde, während jener aus der abends zuvor ermolkene Milch stammte. In I wurden im Mittel ca. 4 Millionen, in II nur ca. 35000 pro cem gefunden. Auch die Katalasezahlen waren in I bedeutend höher als in II; daß dies nicht oder wenigstens nicht ausschließlich durch Bakterienwrkg. auf die Milch während des Stehens über Nacht zu erklären ist, geht daraus hervor, daß in der Magermilch das Verhältnis umgekehrt ist. Ein Gemisch von Zentrifugenmagermilch u. gewaschenen Milchfettkügelchen besitzt stärkeres Aufrahmungsvermögen als ein solches von letzteren mit Schöpfmagermilch, was vielleicht mit einer eventuell von den Leukocyten gelieferten Substanz (Agglutinin) zusammenhängen dürfte. (Jaarverslag



van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 4—10. 1925. 1 Tafel. Sep.)

SPIEGEL.

**H. M. Høyberg**, *Vom Caseingehalt der dänischen Milch*. Aus Verss. mit der Milch dreier Bestände (44 Kühe) aus der Umgebung Kopenhagens, sowie mit Mischmilch einer der großen Milchvertriebsgesellschaften schließt Vf., daß der durchschnittliche Caseingehalt der in Großkopenhagen verkauften Milch 76% des Gesamt-N zu betragen scheint, ein Betrag, der bedeutend niedriger ist als er von FLEISCHMANN für deutsche Milch (85%) angegeben wird. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 381—83. 1925. Kopenhagen.)

RÜHLE.

**Erich Loewy**, *Untersuchungen über den antiskorbutischen Gehalt der Kölner Milch*... Wenige Stdn. vorher gemolkene Milch enthält im Winter, abgekocht u. gekühlt, keine im Tiervers. nachweisbare Mengen von Vitamin C. (Münch. med. Wchschr. 72. 1690—92. 1925. Köln, v. OPPENHEIMS Kinderhospital.)

HÜCKEL.

**Heinz vom Berge**, *Neuere Methoden in der Herstellung von Milchpräparaten*. Beschreibung der neuzeitlichen Herst. von kondensierter Milch, Trockenmilch, Milch für Diabetiker, Magermilch mit Eigelb, Fleischextrakt ähnlichen Prodd. aus Milch, Kefyr, Kumys u. Yoghurt. (Konserven-Ind. 12. 529—31. 1925.)

GROSZFELD.

**Alfred J. Parker**, *Luft durch Käse vergiftet*. Es wird über einen Fall berichtet, bei dem eine Ladung Käse, der von Neuseeland nach London bestimmt war, auf dem Schiffe in so starkem Maße CO<sub>2</sub> abgegeben hatte, daß die umgebende Luft nicht mehr atembar war u. beinahe einen Todesfall verursacht hätte. Nach dem Vf. gewordener Auskunft soll frischer Käse von Neuseeland bei k. Lagerung oft ein gefährliches, nicht atembares Gas erzeugen. (Analyst 50. 446. 1925. Auckland City [New Zealand].)

RÜHLE.

**J. C. de Ruyter de Wildt**, *Über Fischmehl als Futter für Mastferkel*. An Verss. wird gezeigt, daß eine tägliche Zugabe von 250 g Fischmehl pro Kopf bei einer Grundfütterung von Gerstenmehl, Maismehl u. Molken die tägliche Gewichtszunahme der Schweine, besonders im jugendlichen Alter sehr fördert. Das Fischmehl übte weiter einen günstigen Einfluß aus auf das Fleisch- u. Fettverhältnis im Schweinekörper, während die Qualität der Schlachterzeugnisse, bei Aufhören der Fischmehlzugabe 4 Wochen vor der Schlachtung, in keinem Sinne ungünstig beeinflußt wurde. Ein Ersatz des Gerstenmehles durch eine gleiche Menge Fischmehl lieferte keine Vorteile. Bei sehr jungen Schweinen kann die Fütterung mit Magermilch u. Molken vorteilhaft ganz durch Fischmehl ersetzt werden. Das bei allen Verss. verwendete Fischmehl war durchweg fettarm. (Jaarverslag over het jaar 1924. van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 61—69. 1925. Sep.)

GROSZFELD.

**Chemisches Laboratorium Dr. Hermann Ulex**, *Fluornachweis in Nahrungs- und Gemüsmitteln*. Der Nachweis von F mit Lanthanaacetat (vgl. MEYER u. SCHULZ, Ztschr. f. angew. Chem. 38. 203; C. 1925. I. 2324) ist zu empfindlich zum Nachweis von F als Konservierungsmittel in Nahrungsmitteln. Der natürliche Gehalt an F des Eigelbs z. B. gibt einen starken Nd. (Chem.-Ztg. 49. 845. 1925.)

JUNG.

**A. Bornträger**, *Über die Aufsuchung von wenig Milchsäure in Fruchtsäften mit Hilfe des Calciumsalzes*. Es sollte eine empfindliche Rk. für den Nachweis von 0,1—0,02% Milchsäure in Fruchtsäften gefunden werden. Zunächst wurde ein direktes Verf. versucht, bei dem das Ca-Salz der Milchsäure mit A. extrahiert u. durch Zusatz von Ä. zur Krystallisation gebracht wurde. Mittels dieser Methode wurden gute Krystalle erhalten. Bequemer u. schneller war folgendes Verf.: Der Tomatensaft, der 0,1% Milchsäure enthielt, wurde mit CaCl<sub>2</sub> u. mit dicker Kalkmilch versetzt, bis die M. alkal. reagierte. Sie wurde zum Brei eingedampft u. mit 95,5%ig. A. ausgezogen. Das Filtrat wurde verdampft, wieder mit h. A. be-

handelt u. mit Ä. versetzt. Nach einigen Tagen bildeten sich mkr. Nadeln. Ist genügend Material vorhanden, so ist eine dritte Methode anwendbar, die den Vorzug hat, besonders reine Prodd. zu liefern. Danach wird die Milchsäure im Scheidetrichter etwa 10 mal ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Kalkwasser u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt u. die nicht getrennten Fl.-Gemische eingedampft. Der Rückstand wird mit 93,0%ig. A. ausgezogen u. tags darauf Ä. zugesetzt. Alle 3 Methoden sind anwendbar bei einem Milchsäuregehalt von 0,1%; sie versagen bei Anwendung von nur 20 cem Saft bei 0,02% Milchsäure. Die Ausäthermethode gestattet noch den Nachweis von 0,02% Milchsäure, wenn 100 cem Saft vorhanden sind. Die Methode der Abscheidung des Zuckers als Kaliumverb. gibt ein positives Resultat für Gehalte von 0,05% Milchsäure. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 430—60. 1925.) GRZ.

**F. Härtel**, *Vorschläge zur Ergänzung bezw. Abänderung der Leitsätze für die Beurteilung von Kakao und Kakaowaren*. Angabe u. Besprechung von Leitsätzen für die Beurteilung von Kakaomasse, Kakaopulver, Sahne u. Milchschokoladen, Kuvertüre oder Überzugsmasse, Schokoladepulver, Kakaobutter u. irreführende Bezeichnungen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 122—32. 1925. Leipzig.) GROSZFELD.

**Hans Popp**, *Über Eierölbestimmung*. Vergleichende Fettbest. mit Ä., PAe., Chlf., A. u. Trichloräthylen ergaben verschieden hohe Fettwerte je nach Höhe des mitgewonnenen Lecithins. Bestimmt man aber das Fett nach GROSZFELD mit Trichloräthylen in dem mit HCl aufgeschlossenen Prod., so erhält man Werte, die nur ganz wenig unter dem Ätherwert liegen, u. Auszüge, die im Gegensatz von allen anderen P-frei sind, weil aus dem Lecithin nur die Fettkomponente gelöst wird. Ein besonderer Vorteil des Verf. ist die Abkürzung der Dauer des Auszuges von 10 Stdn. auf 10 Min. — Die *Zers. der Ei-prodd.* (bittere Geschmack) beginnt meist bei 18—20% Ölsäure im Fett. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 135 bis 138. 1925. Frankfurt a. M., Inst. f. gerichtl. Chem. u. Mikroskopie.) GROSZFELD.

**A. Bömer**, *Die Bedeutung der Grenzzahlen in der Nahrungsmittelchemie*. Man unterscheidet 1. physikal. u. chem. Grenzzahlen (GZ.) als Kennzeichen chem. Verbb. oder bestimmter Gemische von solchen, 2. physiolog. als Ausdruck für eine Summe von Bestandteilen oder Eigenschaften eines Körpers, z. B. eines Nahrungsmittels, 3. gesetzliche, die durch gesetzliche Bestst. festgesetzt sind. Bei den physiolog. GZ. kann man unter Gruppe A solche, die durch bestimmte, verhältnismäßig konstante, physiolog. Eigenschaften des tier. oder pflanzlichen Organismus bedingt sind, unter Gruppe B solche unterscheiden, die durch mehr oder weniger zufällige Verhältnisse beeinflußt werden können. Zu A gehören nach Vf. bei *Milch* die GZ. für Gefrierpunkt, spezif. Leitfähigkeit u. Lichtbrechung des *Scrums*, bei *Fleisch* die Federsche Zahl, zu B bei *Milch* die GZ. für den Fettgehalt u. die fettfreie Trockensubstanz, bei *Fleisch* die GZ. für Wassergehalt, Glykogengehalt, bei *Fetten* u. *Ölen* VZ., JZ., RMZ., PZ., Refraktometerzahl, bei *Fruchtsäften* die GZ. für Aschen-Gehalt u. -Alkalität. Von den gesetzlichen Grenzzahlen ist heute der *Mindestalkoholgehalt der Branntweine* von 35 bzw. 38% im Verkehr besonders wichtig. Eine Einstellung der Brennereien auf diesen Gehalt ist indes zu verwerfen, weil beim Lagern der Ware Änderungen eintreten. Mittels eigener Verss. werden in feuchten Räumen oder bei offenen Behältern dabei Abnahme des absoluten u. prozentualen Alkoholgehaltes, in trockenen Räumen bei geschlossenen Fässern Abnahme des absoluten, Zunahme des prozentualen Alkoholgehaltes beobachtet. Ursache raschere Diffusion der Moleküle des W. durch die Faßporen gegenüber denen des A. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußm. 50. 75—84. 1925. Münster i. W.) GROSZFELD.

**A. Gronover**, *Untersuchung kondensierter Milch und deren Beurteilung*. Unterss. von Handelsprodd. ergaben in vielen Fällen, daß ein viel zu hoher Eindickungs-

grad angegeben war. Gefordert wird, besonders auch für Prodd. aus dem Auslande, Angabe des Herstellers, des Inhaltgewichtes, der Zeit der Herst., des Eindickungsgrades u. des Fettgehaltes. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 119—20. 1925. Karlsruhe.) GROSZFELD.

**A. Gronover**, *Übersicht über die chemischen und physikalischen Methoden zur Untersuchung von Milch und ihre Bewertung bei der Beurteilung verfälschter Milch.* Den Schwankungen in der fettfreien Trockensubstanz (8,00—9,53%) den Refraktometerwerten (37,0—40,5) u. den Gefrierpunktserniedrigungen (52,9—56,0) an 140 Stallprobenmilchen würden die errechenbaren Wasserezusätze von 17 bzw. 14 bzw. 5 Teilen W. entsprechen, woraus sich die erheblich größere Konstanz des Gefrierpunktes gegenüber den sonstigen Kennzahlen (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 49. 187; C. 1925. II. 620) deutlich ergibt. Das Bestreben des Organismus unter allen Umständen die Konstanz des osmot. Druckes zu wahren, nötigenfalls durch Salzausscheidung, zeigt besonders ein Vergleich einer eingehenden Analyse der Milch einer kranken Kuh mit der Milch einer gesunden Kuh. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 111—19. 1925. Karlsruhe.) GROSZFELD.

**Albert Schoonjans**, *Bemerkung zur Fettbestimmung in Milchpulvern.* An Verss. wurde gefunden, daß das Verf. von WEIBULL (Aufschluß mit HCl, Filtration, Extraktion des Filters mit Ä., vgl. Pharm. Weckblad 53. 50; C. 1916. I. 1272) 0,15—1,30% höhere Werte lieferte als das Verf. von GOTTLIEB-RÖSE. Der Unterschied ist durch Verluste infolge B. von fettsauren NH<sub>4</sub>-Salzen zu erklären. Brauchbare Ergebnisse u. mit dem Verf. von WEIBULL prakt. übereinstimmende lieferte auch das Zentrifugalverf. von TEICHERT, eine Verbesserung des Gerberschen Verf. (Le Lait 5. 782—85. 1925. Brüssel.) GROSZFELD.

**Werner Luckenbach**, *Ein neues Verfahren zum Nachweis neutralisierter Milch.* Die Anwendung der Titration nach HIRSCH (Biochem. Ztschr. 147. 433; C. 1924. II. 1964) auf Milch gestattet nicht nur qualitativ die erfolgte Neutralisation festzustellen, sondern gibt gleichzeitig an, von welchem u. bis zu welchem Säuregrade die Milch abneutralisiert wurde. Ausführung bei Milch: In 50 ccm Milch wird zunächst wie üblich der Säuregrad nach SOXHLET-HENKEL ermittelt. Man versetzt dann die fertig titrierte Milch mit 38 ccm kolloidalem Fe (Liquor Ferri oxydati dialysati D. A. B. 5) u. filtriert nach  $\frac{1}{4}$  Stde. durch ein Faltenfilter. Von dem klaren farblosen Filtrat bringt man 20 ccm Serum in einen Zylinder u. träufelt so lange 0,1 n-NaOH zu, bis die Phenolphthaleinfärbung eben wieder erscheint u. dann noch 1 Tropfen 0,1 n-NaOH mehr. In einen anderen Zylinder bringt man 20 ccm Pufferlsg. mit  $p_{\text{H}} = 3,2$  (21,008 g Citronensäure in 200 ccm n-NaOH gel., mit W. auf 1 l, davon 43 ccm mit 57 ccm 0,1 n-HCl). Nun setzt man zum Inhalte beider Zylinder 0,3 ccm einer 0,01%ig. alkoh. Dimethylgelblsg. u. mischt. Sodann titriert man das Serum mit 0,1 n-HCl auf genau gleiche Färbung mit der Pufferlsg. Von dem Verbrauche an 0,1 n-HCl ist 0,17 ccm 0,1 n-Lsg. als Korrektur abzuziehen. Alsdann ist der Filterverbrauch unter Berücksichtigung der erfolgten Zusätze auf 100 ccm Milch umzurechnen. Der erhaltene Wert entspricht bestimmten Säuregraden (Kurvenzeichnung u. Tabelle in der Quelle). Abweichungen von 1—2 Säuregraden bedingen starken Verdacht, über 2 Sicherheit im Nachweis der erfolgten Neutralisierung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 103—11. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

**K. Scheringa**, *Die Bestimmung der Saccharose in kondensierter Milch.* Je 1% Saccharose im Milchzucker liefert, wie gezeigt wird, bei der Inversion 0,151° Drehungsverminderung. Zur Unters. nimmt man 33,33 g kondensierte Milch, verd. auf 100 ccm, stellt in üblicher Weise ein klares Filtrat her u. invertiert. Findet man hierin sodann a% Glucose u. eine Drehung von b°, so ist der Saccharose-

gehalt des Gesamtzuckers in Prozenten  $S = \frac{11,1 - \frac{10b}{0,993a}}{0,151}$ . Der Gesamtzucker

in der invertierten Fl. beträgt 0,993 a, woraus auf die unverd. kondensierte Milch umgerechnet wird. (Pharm. Weekblad 62. 1034—35. 1925. Utrecht.) GROSZFELD.

**R. Stenhouse Williams**, *Was kann als Standard für die Reinheit der Milch dienen?* Der einzig brauchbare Standard für die Reinheit einer Milch ist die absolute Bakterienzahl in der Volumeneinheit ohne Berücksichtigung der einzelnen Arten. (Brit. Medical Journal 1925. II. 241—48. London, National Institut für Kontrolle des Milchwesens.) HÜCKEL.

**F. Reiß**, *Eine einfache qualitative Unterscheidung und quantitative Berechnung von Milchverwässerung, Entrahmung und Doppelfälschung.* Vf. gibt Anleitung zur Berechnung des Umfangs von Milchfälschungen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 35. 379—81. 1925. Kalkberge-Mark.) RÜHLE.

**Harry Hurst**, *Ein Beitrag zur Analyse von Milch, kondensierter Milch und Trockenmilch.* Zu 10 ccm Milch oder 20 ccm einer 25%ig. Lsg. kondensierter Milch oder 20 ccm einer 10%ig. Lsg. von Trockenmilch gibt man etwas W., dann 12 ccm dialysiertes Fe (B. D. H.), verd. auf etwa 50 ccm, mischt u. filtriert sofort k. unter Absaugen u. Nachwaschen mit W., das Filtrat ist völlig klar. Zur Best. des Fettes zieht man den Filtrerrückstand mit Ä. wiederholt aus; das Filtrat dient zur Best. des Zuckers. Zur Best. von  $B_2O_3$  verd. man 20 ccm Milch wenig, fällt mit 20 ccm dialysiertem Fe u. titriert im Filtrate  $B_2O_3$  wie üblich; für saure Milch ist dies Verf. nicht zu brauchen. Zur Best. von *Benzoessäure* verd. man 25 ccm Milch etwas u. fällt mit 20 ccm dialysiertem Fe. Das Filtrat engt man auf 5 ccm ein, macht mit HCl gerade sauer, schüttelt mit 5 ccm Ä. u. macht ammoniakal.; ein Nd. in der äth. Lsg. zeigt *Benzoessäure* an; Genauigkeit 0,0003 g in 25 ccm Milch, entsprechend etwa 1 grain in der Gallone. (Analyst 50. 438—40. 1925.) RÜHLE.

**Emm. Pozzi-Escot**, *Zur Fettbestimmung in der Milch.* Vf. zieht das inzwischen von amerikan. Chemikern ausgebaute Verf. von BABCOCK dem von GERBER vor. Beide Verf. liefern Gewichtsprozente, was bei der Umrechnung auf g/l zu beachten ist. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 257. 1925. Sima, Institut nationale agronomique.) GROSZFELD.

**E. Hekma**, *Ein Verfahren zur Erkennung eines Gemisches roher Vollmilch mit (pasteurisierter) Magermilch.* Hierzu eignet sich mit Vorteil die früher (Jaarverslag over het jaar 1923. 43; C. 1925. I. 785) beschriebene *Milchzellen-Trypanblaumethode*. Die Vermischung roher Vollmilch mit roher Zentrifugennilch läßt sich auch dadurch nachweisen, daß in dem Zentrifugalsedimente der Mischung „Schaumbäutchen“ in erheblicher Menge vorhanden sind. (Jaarverslag van de „Vereeniging tot exploitatie cener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 1—3. 1925. Sep.) GROSZFELD.

**E. Brouwer**, *Über die Unterscheidung von Buttermilch und angesäuertes Zentrifugennilch.* Die Unterscheidung auf chem. Wege ist schwierig. Mkr. enthält die Zentrifugennilch fast immer noch eine große Zahl von den beim Zentrifugieren entstandenen Schaumbäutchen, die in der Buttermilch fast ganz fehlen. Zweitens sieht man in der Buttermilch viele zellige Elemente, die in der Zentrifugennilch viel seltener sind u. drittens enthält Buttermilch noch zahlreiche Butterklümpchen, die in letzterer fehlen. (Jaarverslag van de „Vereeniging tot exploitatie cener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 11—13. 1925. Sep.) GROSZFELD.

**B. J. Holwerda**, *Die colorimetrische Bestimmung des Säuregrades von Käse und Molke.* Bei der Molke kann Trübung u. Färbung durch Verwendung eines Comparators ausgeschaltet werden. Zur Beseitigung der Trübung dient auch Schütteln mit ausgewaschener neutraler Kieselgur, wobei der  $p_{H}$  nicht verändert

wird. Als Indicator ist für saure Molke ( $p_{\text{H}} = 4,2-6,3$ ) am besten Methylrot, für ungesäuerte ( $p_{\text{H}} 6,5-8,0$ ) Neutralrot, letzteres weniger genau. — Zur Best. des Säuregrades von Käse werden Käsestückchen von etwa 10 g in weite Probegläser gebracht u. mit 30 ccm Milchsäure-NaOH-Gemischen von verschiedenen Säuregraden übergossen. Nach mindestens 3 Min. wird die Fl. abgossen u. auf 15 ccm 0,2 ccm 0,2%<sub>ig</sub> Methylrotlg. zugesetzt u. die Färbung gegenüber die des ursprünglichen Gemisches mit Methylrot verglichen. Der Säuregrad des Gemisches, das sich in Berührung mit dem Käse nicht ändert, entspricht dem des Käses. Es zeigte sich, daß bei diesen Verss. 1% NaCl nicht störte. Die Milchsäuregemische dürfen von nur geringer Pufferwrkg. sein; verwendet wurden auf je 200 ccm je 40 ccm 0,1-n. NaOH u. folgende Mengen 0,1-n. Milchsäure:

Milchsäure, ccm: 40,3 40,6 41,0 41,5 42,0 43,0 44,0 45,2 48,0

$p_{\text{H}}$  6,0 5,6 5,5 5,3 5,1 5,0 4,8 4,7 4,5

(Jaarverslag van de „Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij“ te Hoorn. 1924. 14—17. 1925. Sep.) GROSZFELD.

**Adolphe Chalas** und **Frau Chalas**, Frankreich (Seine), *Nährmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man frischen Kolaextrakt mit Lactose zu einem trockenen Pulver oder gepreßten Stücken o. dgl. verarbeitet, die in Getränken, wie Wein, Kaffee, Tee, Suppen usw. aufgelöst werden. (F. P. 594026 vom 7/5. 1924, ausg. 4/9. 1925.) OELKER.

**Hugo Liebers**, Prag, Tschechoslowakei, *Vitaminreiches Nährmittel*. Man vermischt entwässerte Hefe mit konz. Gerstenmalzextrakt, wobei man die Menge der Extraktivstoffe in dem Extrakt so bemißt, daß das Eintreten einer Gärung verhindert wird. Man läßt dann die M. längere Zeit stehen u. unterbindet die Wrkg. der Hefefermente auf das Malz durch Erhitzen auf 50—70°. — Das Prod. zeigt etwa nach einer Woche einen angenehmen Fruchtgeschmack. (A. P. 1552176 vom 4/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) OELKER.

**George F. Humphrey**, Bridgetown, Nova Scotia, Canada, *Nährmittel*. Zur Bereitung desselben vermischt man einen Fruchtbrei, z. B. Äpfelbrei, mit Zucker, Hefe u. Mehl o. dgl., bäckt den erhaltenen Teig, verarbeitet das Gebäck auf Flocken u. röstet diese. (Can. P. 245230 vom 28/1. 1924, ausg. 9/12. 1924.) OEL.

**Wallace & Tiernan Products, Inc.**, Belleville, N. J., übert. von: **John C. Baker**, Nutley, N. J., *Mittel zum Mürbemachen von Teig u. dgl.*, bestehend aus einer wss. Emulsion eines eßbaren Fettes (45—60%<sub>o</sub>), einem Schutzmittel (z. B. Natriumstearat) u. einem in dem Fett gel. Stabilisiermittel (Stearinsäure). (A. P. 1553294 vom 2/9. 1921, ausg. 8/9. 1925.) KAUSCH.

**Karl Pfisterer**, Wilsbach, O/A. Weinsberg, *Erzielung eines dauerhaften Hochglanzes der Backwaren*, dad. gek., daß entweder vor oder nach dem Backen eine alkal. Lsg. von Casein, Blut, Blotalbumin oder Blutsrum oder eines Gemisches einzelner oder sämtlicher genannter Stoffe für sich oder gemischt mit anderen Stoffen, wie etwa Zucker, auf die Ware aufgetragen wird. Es wird eine schöne, von der bekannten Eiweißglasur nicht zu unterscheidende Glasur erhalten. (D. R. P. 418619 Kl. 2c vom 14/11. 1924, ausg. 10/9. 1925.) OELKER.

**Nicolas Dracoulidès**, Frankreich, *Mittel zur Herstellung von Kuchen usw.*, bestehend aus einer Paste aus Mehl, W. u. NaCl, die in papierdünne Blätter oder Fäden übergeführt u. getrocknet wird. (F. P. 593049 vom 4/2. 1925, ausg. 14/8. 1925.) KAUSCH.

**Nulomoline Company**, New York, übert. von: **Maximilian A. Schneller**, New York, *Fondants*. Man schm. Dextrosehydrat u. Zucker größerer Löslichkeit in Ggw. von so viel W., als im Endprod. vorhanden sein soll, zusammen. (A. P. 1551175 vom 24/9. 1924, ausg. 25/8. 1925.) KAUSCH.

**Raymond F. Bacon**, New York, *Konservieren von Fruchtzubereitungen*. Fruchtsäfte u. dgl. werden mit einem leicht flüchtigen, in dem Prod. selbst wenig l. Konservierungsmittel, z. B.  $\text{CHCl}_3$ , behandelt u. dann in hermetisch verschließbare Behälter gefüllt, deren Luftraum mit den Dämpfen jenes Konservierungsmittels angefüllt ist. (A. P. 1553496 vom 8/11. 1924, ausg. 15/9. 1925.) OELKER.

**Marinus Pannevis**, Utrecht, *Rösten von Kakaobohnen, Kaffeebohnen und ähnlichen Früchten in ununterbrochenem Betriebe*. (D. R. P. 417568 Kl. 82a vom 7/4. 1920, ausg. 28/8. 1925. Holl. Prior. 1/2. 1919. — C. 1921. II. 753.) OELKER.

**Harry R. Beard**, San Pedro, Calif., V. St. A., *Vorbereitung von Fischen für das Einmachen in Büchsen*. Man behandelt die Fische (Sardinen, Heringe etc.) zunächst 10 Min. mit w. Luft (140° F.), führt sie alsdann in einen Raum, durch welchen ein Luftstrom von höherer Temp. (325° F.) streicht u. schließlich in einen Raum, durch welchen Luft von verhältnismäßig niedriger Temp. (60—70° F.) geleitet wird. Die so behandelten u. dann eingelegten Fische sollen sich besser halten als die nach dem üblichen Verf. vorbereiteten. (A. P. 1553296 vom 7/10. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

**Heinrich Krämer und Adolf Reiffen**, Elberfeld, *Behandlung von Fischabfällen*. Man vermischt das Fischfleisch mit überschüssigem W. u. unterwirft die Mischung etwa 2—3 Tage einer Temp. von 30—60°, bis eine Brühe entstanden ist, in welcher das Fischfleisch gel. ist. (A. P. 1550268 vom 13/9. 1923, ausg. 18/8. 1925.) OE.

**Charles Edward North**, New York, V. St. A., *Gewinnung von Öl aus Milch*. (D. R. P. 418683 Kl. 53e vom 20/8. 1922, ausg. 11/9. 1925. — C. 1924. I. 1602.) OE.

**Charles Doering und Henry H. Doering**, Chicago, Ill., *Milchersatz*. Zur Herst. desselben erhitzt man Reis 3 Stdn. mit W. im Verhältnis von 1:10 in einem geschlossenen, mit Heizmantel versehenen Behälter auf etwa 250° F. bei einem Druck von 20 Pfund, leitet dann ein Kühlmittel durch den Mantel des Gefäßes derart, daß der Druck reduziert wird, die Temp. der M. aber etwa auf dem Kp. verbleibt, filtriert dann ab, lüftet das Filtrat bei 212° F. u. läßt es schließlich abkühlen. (A. P. 1550681 vom 24/4. 1922, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

**Herman Heuser**, Evanston, Ill., *Konservieren von Butter*. Man vermischt die Butter mit einem ungiftigen Desoxydierungsmittel, füllt sie in Behälter, die hermetisch verschlossen werden, u. erhitzt sie in diesen auf Pasteurisiertemp. — Als Desoxydierungsmittel werden hauptsächlich Phosphite, z. B. Natriumhypophosphit, verwendet. (A. P. 1550358 vom 9/3. 1923, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

**Clarence Louis Arnoldi**, Manitowoc, Wisconsin, *Konservieren von Käse*. Man läßt den Quark in offenen Gefäßen reifen, erhitzt ihn dann unter gewöhnlichem Druck, bis alle Teilchen gel. sind, gießt die h. Fl. in Konservengefäße u. sterilisiert diese in üblicher Weise nach dem Verschließen. (A. P. 1552977 vom 23/4. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

**Heinrich Gattiker-Tanner**, Schweiz, *Konservieren von frischen pflanzlichen Futtermitteln*. Die frisch geschnittenen, nicht nassen Futterstoffe werden unter Ausschluß von Luft schichtenweise in einem Behälter stark zusammengedrückt, so daß Luftzutritt u. Gärung, sowie eine spontane Erhitzung ausgeschlossen sind. Vor ihrer Einführung in den Behälter bespritzt man die Futterstoffe mit Alkali-, Erdalkalisalzlösungen o. dgl., wodurch eine Buttersäuregärung verhindert wird. (F. P. 592585 vom 3/2. 1925, ausg. 5/8. 1925. Schwz. Prior. 4/2. 1924.) OELKER.

**Lamina Ltd.**, London, übert. von: **John Lewis**, London, *Katzen- und Hühnerfuttermittel aus Fischabfällen*. Die Fischabfälle werden nach der Reinigung u. Zerkleinerung in einer Zentrifuge mit Dampf behandelt u. danach mittels eines h. trockenen Luftstromes getrocknet. (A. P. 1550035 vom 20/5. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Paul Menaul, Stillwater, Oklahoma, übert. von: Daman F. Sawyer, Pawnee, Oklahoma, *Behandlung von Baumwollsaamenmehl*. Um das Mehl für Futterzwecke geeignet zu machen, vermischt man es mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  seines Trockengewichts W., u. erhitzt es dann so lange auf etwa 100°, bis das Mehl eine dunklere Farbe angenommen hat. Die giftigen Bestandteile des Mehles werden auf diese Weise beseitigt. (A. P. 1553634 vom 20/11. 1924, ausg. 15/9. 1925.) OELKER.

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

Müller, *Die neue Entöhlungsanlage für die chemische Fabrik Böhringer Söhne, Mannheim*. Die nach System „OMS“ gebaute Anlage bewältigt stündlich 50 cbm u. hat sich seit 1922 bewährt. Abbildung nebst kurzer Erläuterung. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 604. 1925. Sinzig.) HELLER.

A. Eibner und Gg. Ried, *Zur Kenntnis der Oxyne*. II. *Über die Autooxydation beim Trocknen fetter Öle; Untersuchung eines Waltonlinoxyns*. (I. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 153; C. 1925. II. 1498.) Übersicht über bisherige Arbeiten, die infolge ungeeigneter Methodik die Frage nicht fördern konnten. Die Formeln von ORLOW werden zurückgewiesen. Da die von FAHRION an den freien Leinölfettsäuren vorgenommenen Verss. offensichtlich irreführende Ergebnisse lieferten, untersuchten Vf. ein nicht völlig ausgereiftes Waltonlinoxyn: SZ. 70,25 bzgl. 70,53, VZ. 294,16 bzgl. 293,90, Acetylzahl 83,5 bzgl. 84,1, Jodzahlen 59,01 bzgl. 58,92. Der Glycerinegehalt betrug 9,38%, was also fast der Theorie entspricht u. ein weiterer Beweis dafür ist, daß Glycerin nicht abgespalten wird. Das Zerlaufen von Linoxynmassen ist ein synaeretischer Vorgang. Aschengehalt 0,01%, Pb-haltig. Bei der B. des Linoxyns entstehen, wie durch Analysenzahlen belegt wird, ca. 15% freie Säuren, zur Hälfte oxydierte Säuren. Letztere enthalten laut Jodzahl 24,12 noch Doppelbindungen. — Die Best. der Gesamtfettsäuren im Waltonlinoxyn ergab: unoxydierte Säuren 25,30%, fl. sogenannte Oxyssäuren 58,30, feste schwarze sogenannte Oxyssäuren 0,21, in W. l. sogenannte Oxyssäuren 3,65%, in W. l. Oxyssäuren + Glycerin 6,20%. Die Natur der Oxyssäuren konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Der wäßrige Auszug des Linoxyns gestattete die Rkk. auf Azelainsäure. — Es werden weiterhin Verss. über die Löslichkeit von Waltonlinoxyn mitgeteilt. Anilin löst unter sehr starker Quellung des Unl. ca. 80% (Farbe der Lsg. dunkelrot; Anilidbildung?). Die extrahierten MM. sind wenig elast. u. härter als das Linoxyn. Dessen gute Eigenschaften beruhen also auf ihrem Gehalt an fl. Anteilen. — Das Mol.-Gew. des Linoxyns, nach der Siedemethode in Amylalkohol bestimmt, ergab den Wert 952,31, so daß extramolekulare Polymerisation nicht stattgefunden haben kann. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 233—49. 1925. München, Techn. Hochsch.) HELLER.

E. Weiss, *Die neuzeitigen Prozesse der Ölraffination*. Beschreibung des Verf. von BATAILLE zur Entsäuerung, Bleichung u. Desodorisierung vegetabilischer Öle. Es wird insbesondere auf die Bedeutung eines hohen Vakuums bei der Desodorisation hingewiesen. (La Nature 1925. 219—23. 1925.) HELLER.

P. Honig, *Über Veränderungen bei der Sesambreaktion bei der Behandlung des Öles mit Adsorbentien*. Von Einfluß auf die Stärke der Rk. nach BAUDOIN ist die saure oder alkal. Rk. des verwendeten Adsorbens; saure Bleichmittel wirken spaltend auf Sesamin unter Freiwerden des flüchtigen Sesamols, des eigentlichen Trägers der Rk. Für die Entfärbung von Sesamöl eignen sich besonders saure oder alkal. Bleichmittel. Das Sesamin wird sowohl durch Bleicherde als auch durch Kohle adsorbiert. Neben Sesamin ist in Sesamöl eine zweite opt.-akt. Verb. vorhanden, die aus dem Öl durch Adsorbentien nicht entfernt wird. Bei der Ausführung der Rk. nach BAUDOIN wirkt die Ggw. von O-abgebenden Stoffen störend. (Chem. Weekblad 22. 509—12. 1925. Amsterdam, Alg. Norit Mij.) GROSZFELD.

**J. Gerum**, *Was ist ungesalzene Margarine?* (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 48. 59; C. 1924. II. 1867.) Um alle Einwände der Hersteller zu berücksichtigen, wird ein Gehalt von höchstens 0,2% NaCl (statt früher 0,1%) gefordert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 50. 69—70. 1925. Erlangen.) GR.

**R. Rousseau**, *Beitrag zur Untersuchung der Wachse. Eine neue chemische Kennzahl.* Das Verhältnis der veresterten Alkohole zu den Gesamtalkoholen, AZ. der veresterten Alkohole: AZ. der Gesamtalkohole, bestimmt nach LEYS (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 4. 110; C. 1922. IV. 407), beträgt bei *Wachs* konstant 0,84, bei *Spermacet* 0,96, bei Pflanzenwachsen 0,6—0,5, nur bei *Candelilla* bis 0,8. (Bull. Sciences Pharmacol. 32. 449—63. 1925. Paris, Univ.) GROSZFIELD.

**K. L. Weber**, *Betrachtungen über Leimfette.* Unverseiftes Cocos- sowie Palmkernfett wird ranzig, u. es muß hierauf bei der Fabrikation geachtet werden. Mehr als 10% Leimfette in echten Seifen verbessern die Qualität nicht, wie Vf. durch Einzelheiten aus seiner seifensieder. Praxis darlegt. (Seifensieder-Ztg. 52. 792—93. 814—15. 1925.) HELLER.

**W. Schaefer**, *Sauerstoffwaschmittel und Haltbarkeit.* Die Haltbarkeit ist stark abhängig von der Feuchtigkeit. Wasserglas schützt vor Zerfall, indem es gegenüber immer anwesenden Katalysatoren als ein diese einhüllendes Schutzkolloid wirkt. (Seifensieder-Ztg. 52. 793—94. 1925.) HELLER.

**Heinrich Riemer**, *Hundert Jahre Fettsäureindustrie.* Abriß der geschichtlichen Entw. der Fettspaltung, -dest. u. -härtung bis in die Gegenwart. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 576—78. 590—92. 1925. Wien.) HELLER.

**Am. Matagrín**, *Chevreul und die Stearinkerze.* Zum Gedächtnis des erfolgreichen Forschers auf dem Gebiete der Fettchemie. Darst. seiner wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten u. ihrer industriellen Auswirkung. (Ind. chimique 12. 400 bis 402. 1925.) HELLER.

**Sprenger**, *Über Türkischrotöl.* Für die Ansicht von JUILARD, daß Türkischrotöl Schwefelsäureester u. Glycerinschwefelsäureester der Ricinolsäure, mehrere Polyricinolsäuren u. deren Zersetzungsprodd. enthalten, sprechende Tatsachen werden mitgeteilt. Die Zerlegung des ursprünglichen Sulfurierungsprod. in l. u. unl. Fettsäuren ist bis zu einem gewissen Grad bestimmbar, ein Hauptunterschied der Na-Salze der l. u. der unl. Fettsäuren beruht in dem Verh. der Seifenlsgg. beim Aussalzen. Die hohe Ausbeute an l. Fettsäuren bietet Vorteile, aber auch die an Polyricinolsäuren reichen Präparate haben für Sonderzwecke Vorzüge, sie können als Emulsionsträger u. Schutzkolloide in der Färberei u. Appretur dienen. (Melliands Textilber. 6. 585—86. 1925. Offenbach a. M.) SÜVERN.

**Kurt Thormann**, *Neue Porzellengeräte für unser Laboratorium.* Es sind beschrieben: ein heizbarer Büchnertrichter; ein faßförmiger Tiegel zum Veraschen von Fetten; eine sich nach oben verjüngende Abdampfschale, bei der Überkriechen nicht stattfinden kann; ein Exsiccatoreneinsatz mit nach unten verjüngten Sektoreinschnitten. Hersteller: PH. ROSENTHAL & Co., Marktredwitz. (Seifensieder-Ztg. 52. 836. 1925. Leipzig.) HELLER.

**B. T. A. Mees**, *Laboratoriumsmittlung. Aus vss. Lsg. abgeschiedene Fettsäuren*, besonders solche mit niedrigem Mol.-Gew., enthalten nicht unerhebliche Mengen W. gel., die vor der Wägung zu beseitigen sind. Letzteres geschieht durch Trocknung, am besten bei 60° im Vakuum, da hierbei das Verhältnis verflüchtigte Capronsäure/verflüchtigtes W. nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Betrages von 100° beträgt, bei Oktan- u. Dekansäure noch weniger. Zur *Vakuumtrocknung* kann man einfach das Rundkölbchen nach Abdestillieren des Lösungsmittels in W. von 40—60° tauchen u. den Hals mit der Wasserstrahlpumpe verbinden, worauf in wenigen Min. das W. verdampft. Eine *Trocknung im Vakuum* ohne Absaugen des Wasserdampfes ermöglicht die Vorr. von v. D. LAAN (Volksvoeding 1. 56 [1922]), bestehend



aus einem Reagensröhrchen mit seitlicher Öffnung u. unterhalb der Öffnung mit einem wasserentziehenden Mittel gefüllt. Das Röhrchen wird mittels gutschließenden Stopfens in das zu trocknende Kölbchen (Fettkölbchen) gesteckt. Dann wird das Röhrchen selbst mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Röhrchen mit Kautschukstück u. Quetschhahn zur Saugpumpe geht, verschlossen. Evakuiert man nun, quetscht den Hahn zu u. bringt das Kölbchen in W. von der gewünschten Temp., so verdampft das W. u. wird von dem Inhalt des Röhrchens absorbiert. (Chem. Weckblad 22. 512—13. 1925.) GROSZFELD.

**B. M. Margosches und Ludwig Friedmann, Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette.** VI. Verhalten von Jod-Eisessigsäurelösungen. Im Versuchsteil mitbearbeitet von Eduard Neufeld. (V. vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 295; C. 1924. II. 1413.) Da so wie alkoh. J-Lsgg. auch solche in Eg. braun sind, so ist nach früheren Verss. der Vf. anzunehmen, daß in diesen B. von HJ, also Anlagerung von HJO stattfindet. Auf indirektem Wege ermitteln Vf. den Verlauf der Rkk. des J in Eg.-Lsg., indem sie den Einfluß des Zusatzes von HJ bzgl. HJO<sub>2</sub> messend verfolgen. Mit wachsender Konz. der HJ sinkt die Einwirkungsstärke des J auf Ölsäure. Zusatz von W. erhöht sie. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse so wie bei den alkoh. Lsgg., nur vollzieht sich die Umsetzung in Eg. etwas langsamer. Auch hier findet man nach längerer Einwirkungsdauer „Überjodzahlwerte“. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 221 bis 224. 1925. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) HELLER.

**C. Stiepel, Über Olein.** (Vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 217; C. 1925. II. 991.) Es ist möglich, wahre Oleine analyt. zu identifizieren. Titer, Mackayprobe u., in Zweifelsfällen, fraktionierte Dest. u. Krystallisation sind hierfür geeignet, nicht aber die Best. der inneren Jodzahl. Zusammenhänge zwischen Zus. u. textilindustrieller Verwendbarkeit sind erläutert. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 545—46. 559—60. 1925. Berlin.) HELLER.

**W. Herbig und Herbert Seyferth, Über die Bestimmung der Säure- und Kalkbeständigkeit sulfurierter Öle.** Vf. teilen ausführlich ihre ausgedehnten Unterss. mit, auf denen ihre schon früher mitgeteilten Bestimmungsmethoden beruhen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 42. 646—48; C. 1923. II. 691.) Zahlreiche Diagramme sowie Tabellen fassen die Ergebnisse zusammen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 45. 526—29. 548—52. 561—63. 574—76. 1925.) HELLER.

**Arthur A. Weir, Kennzahlen für Bienenwachs von Viktoria. Schaubild für die Untersuchung von Bienenwachs.** Vf. stellte zunächst aus den verschiedenen möglichen Werten für die Kennzahlen reinen Bienenwachses u. der möglichen Verfälschungsmittel ein Schaubild zusammen, das gegeben wird; die Unters. des Wachses ergab: Jodzahl nach HÜBL 12,14, nach HANUS 12,42; V.Z. 97,14; S.Z. 23,31; Unverseifbares 48,66; D.<sup>30</sup> 0,9478; D.<sup>98-99</sup> (S. G. Flasche) 0,8439; D. berechnet auf 15,5° 0,9690; F. 64,25°; Refraktionsindex,  $n_D^{75} = 1,4439$ , berechnet auf 40° 1,4588 = 44,4°. Durch Vergleich dieser Werte mit dem Schaubilde ergibt sich, daß das untersuchte Bienenwachs rein war. (Analyst 50. 445. 1925.) RÜHLE.

**Georges Eugène Jacquard und Edmond René Gaudard, Frankreich, Extraktion öhaltiger Mehle.** Man verwendet hierbei einen App., der einen Druckwechsel auf das Gemisch des Öles u. Lösungsm. gestattet. (F. P. 594332 vom 10/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G. und Wilhelm Gensecke, Deutschland, Reinigung von Ölen und Fetten mittels Natriumcarbonat o. dgl.** Um eine vollständige Neutralisation der Öle u. Fette u. eine gute Trennung der entstehenden Seife von dem Neutralöl zu erzielen, bewirkt man während des Neutra-

lisationsprozesses durch geeignete Regelung der Temp. u. Anwendung eines Vakuums eine Konz. der Lauge. (F. P. 593929 vom 29/1. 1925, ausg. 2/9. 1925.) OELKER.

**Stanley Hiller Inc.**, Oakland, übert. von: **Stanley Hiller**, Oakland, Calif., *Gewinnung von Olivenöl*. Das Fruchtfleisch der Olive wird in einen so fein verteilten Zustand übergeführt, daß es eine kolloidale Suspension in einer Emulsion von Öl u. W. darstellt. Hierauf scheidet man die festen Bestandteile ab u. zerlegt die Emulsion in Öl u. W. (A. P. 1553162 vom 6/7. 1925, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

**Willy Kranz**, Berlin, *Schneidevorrichtung für Seife oder Fette mit mehreren parallel zueinander angeordneten Drähten oder Bändern*. (D. R. P. 419378 Kl. 23 f vom 15/2. 1924, ausg. 28/9. 1925.) OELKER.

**Colloidal Soap Products Corporation**, Dover, Delaware, übert. von: **Robert M. Pettit**, Baltimore, Maryland, *Seifen und Reinigungsmittel*. Man erhitzt 400 Teile Kartoffelbrei in einem geschlossenen Mischapparat mit 165—500 Teilen Ätzalkalilsg. von 37° Bé. 10—20 Min. auf etwa 100°, setzt dann 100—400 Teile Soda u. 100 bis 475 Teile eines verseifbaren Öles zu u. erhitzt weitere 10—20 Min. auf 100°. (A. P. 1544103 vom 25/11. 1924, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

**Colloidal Soap Products Corp.**, Dover, Delaware, übert. von: **Robert M. Pettit**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Seifen und Reinigungsmittel*. In einer geschlossenen Mischvorr. erhitzt man ein Gemisch von etwa 400 Teilen Kartoffelbrei mit 313 Teilen Ätzalkalilsg. von 37° Bé 10—20 Min. auf 100°, setzt dann 200 Teile Soda u. 237 Teile Fettsäuren zu u. erhitzt weitere 10—20 Min. auf 100°. (A. P. 1544104 vom 25/11. 1924, ausg. 30/6. 1925.) FRANZ.

**Raymond Vidal**, Frankreich (Seine), *Herstellung von Seifen*. Man behandelt Öle, Fette u. Wachse mit Alkalilauge in Ggw. von Oxyaldehyden, wie Furfurol u. Methylfurfurol. Die so erhaltenen Seifen sollen besonders zum Avivieren von Schwefelfarbstoffen geeignet sein. (F. P. 594146 vom 26/2. 1925, ausg. 7/9. 1925.) OELKER.

**Edmund Weidner**, Deutschland, *Seifenstück*, welches mit von einer zur anderen Seite durchgehenden Kanälen ausgestattet ist, die mit solchen Substanzen gefüllt sind, welche sich in direkter Mischung mit der Seife zersetzen würden. Als derartige Füllungen kommen in Betracht gewisse äth. Öle, kosmet. Fette u. dgl. — Die äußeren Enden der gefüllten Kanäle werden durch eine in W. l. Schutzschicht verschlossen. (F. P. 594247 vom 28/2. 1925, ausg. 8/9. 1925. D. Prior. 8/3. 1924.) OE.

**Antoine Adrien Michel Antar Geohamy**, Frankreich (Seine), *Seife* mit einem inneren Kern aus indifferentem Material, wie z. B. Holz, welcher einen vollständigen Verbrauch der Seife gestattet. (F. P. 594733 vom 5/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.) OEL.

**William Te Gussinklo**, New York, *Glycerinseife*, deren Gehalt mehr als 50% beträgt, wird in der Weise hergestellt, daß man gewöhnliche Natronseife in bis zum Kp. erhitztes Glycerin einträgt u. dabei das Erhitzen so lange fortsetzt, bis alle Seife gel. ist. (A. P. 1550540 vom 12/7. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

**C. F. Higgins**, London, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Seife, Bimssteinpulver, NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (E. P. 238784 vom 3/2. 1925, ausg. 11/9. 1925.) KAUSCH.

**Adolf Welter**, Krefeld-Reinhafen, *Feingekörnte Massen*. (A. P. 1546156 vom 13/8. 1920, ausg. 14/7. 1925. — C. 1923. II. 590.) KAUSCH.

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

**C. G. Schwalbe und Gustav-Adolf Feldtmann**, *Quellung und Adsorption an Baumwoll- und Holzstoff-Fasern*. (Vgl. Papierfabr. 23. Sonderheft. 144; C. 1925. II. 1570.) Zur techn. Best. des Wasseraufnahmevermögens von Zellstoffen verfahren

Vff. folgendermaßen. Pappenstreifen von 4 cm Breite u. 8 cm Länge läßt man 4 Stdn. in W. oder 1%ig. Essigsäure quellen, dann genau 120 Sek. abtropfen u. wägt feucht. Als Grad der Aufnahmefähigkeit für das Quellungsw., in %/o ausgedrückt, wird die Zunahme des Gew. der Zellstoffpappe, vom abs. Trockengew. ab berechnet, bezogen auf 100 g wasser- u. aschefrei gedachten Zellstoff, bezeichnet. Das Maximum der Wasseraufnahme tritt zwar erst nach 16 Stdn. ein, jedoch unterscheiden sich die Vergleichswerte nicht wesentlich. In 1%ig. Essigsäure ist unter diesen Bedingungen der Quellungsgrad der gleiche wie in W. Die Essigsäure bewirkt lediglich eine schnellere Aufnahme des W. — Ferner wird eine Methode zur Best. der *Adsorptionskraft* der Faser beschrieben, die darin besteht, daß aus einer Lsg. von Fe<sup>III</sup>-Acetat durch 1-std. Schütteln Fe(OH)<sub>3</sub> adsorbiert wird. Das adsorbierte Fe wird aus der Faser mit 10%ig. HCl herausgelöst u. mit 1/80-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. titriert. Die auf abs. trockne u. aschefreie Substanz bezogenen Werte werden als Eisenoxydzahl bezeichnet. — Es zeigte sich, daß die gebleichten Zellstoffe ein geringeres Wasseraufnahmevermögen u. eine kleinere Eisenoxydzahl besitzen als die ungebleichten. Die Eisenoxydzahl ist am höchsten bei ungebleichten Mitscherlichzellostoffen, dann folgt unbleichbarer Ritter-Kellnerzellstoff. Die Edzellstoffe besitzen sehr verschiedene Eisenoxydzahlen, die aber beträchtlich unter den Werten für die beiden vorgenannten Zellstoffarten bleiben. Die niedrigsten Eisenoxydzahlen weist mit NaOH mercerierte Baumwolle auf, wobei sich der Einfluß des Alters u. der Konz. der NaOH bei der Mercerisation deutlich erkennen läßt. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 589—95. 1925. Eberswalde, Versuchsstation für Holz u. Zellstoffchemie.) OHLE.

L. H. Harrison, *Wasser weich machen und Textilindustrie*. Das Reinigen durch Filtrieren u. das Weichmachen durch Ca(OH)<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sowie durch basenaustauschende Stoffe ist beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 271—75. 1925.) SÜVERN.

Otto Funke, i. Fa. OTTO FUNKE & Co., Kommandit-Gesellschaft, *Einrichtung zum Kontrollieren der Grädigkeit und Temperatur der Natronlauge für Zwecke des Mercerisierens*. Die in die Laugenzufußleitung eingeschaltete Meßvorrichtung zeigt außer der Temp. ständig die Grädigkeit der Lauge an. Ferner bewirkt sie in dem Augenblick, wo die zufießende Lauge nicht mehr die vorgesehene Stärke hat, selbsttätig den Zufuß frischer Lauge u. schaltet ihn selbsttätig erst wieder aus, wenn die vorgesehene Laugenstärke wieder angezeigt wird. (Melliands Textilber. 6. 667—68. 1925. Elberfeld.) SÜVERN.

Kr., *Rückgewinnung gebrauchter Natronlauge bei Stückmercerisation nach dem System Matter*. In einen gegen Lufttritt durch Wasserverschluß abgesperrten Behälter, an dessen Boden sich stufenförmige Spülbecken befinden, wird Dampf eingeleitet, während das von der Mercerisiermaschine kommende Gewebe derart durch den App. läuft, daß es abwechselnd in die mit kälterer Fl. gefüllten stufenförmigen Behälter u. in den Dampfraum zurücktritt. Es entsteht eine Kondensation des Dampfes, die NaOH-Lauge wird bis ins Innerste der Faser allmählich verd. u. abgespült. Die Lauge wird fast restlos in einer Stärke von 8—10° Bé. wiedergewonnen. (Melliands Textilber. 6. 665—66. 1925.) SÜVERN.

W. Kind, *Das Verwollen von Baumwollgeweben*. Man darf an das Philanieren nicht Erwartungen knüpfen, wie sie die Erfolge der Mercerisationstechnik nahelegen könnten. Beim Philanieren tritt wohl nur eine scheinbare Verbesserung der Festigkeit ein. Wie das starke Reduktionsvermögen der philanierten Baumwolle annehmen läßt, ist die Faser nunmehr gegen Chemikalienwrkg. empfindlicher, es kann daher bei der weiteren Behandlung zu Festigkeitsabnahmen kommen. (Melliands Textilber. 6. 661. 1925.) SÜVERN.

**Philana A.-G.**, *Das Verwollen von Baumwollgeweben.* (Vgl. vorst. Ref.). Die Verss. von KIND werden nicht als beweiskräftig anerkannt, weil Parallelverss. zwischen philanierter u. nichtphilanierter Ware nicht durchgeführt sind. BUDNIKOW hat Bedingungen innegehalten, unter denen die Faser stark oxydiert u. Oxy- oder Nitrocellulose gebildet wird. (Melliands Textilber. 6. 662—63. 1925. Basel.) SÜVERN.

**P. Budnikow**, *Die Mercerisation mit Salpetersäure.* Baumwolle erhält bei kurzer Behandlung mit HNO<sub>3</sub> von 40—41° Bè. die Eigenschaft, sich mit substantiven, S-, Azo- u. Küpenfarbstoffen tiefer anzufärben als ohne eine solche Behandlung, die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Seife ist bedeutend erhöht. Die Festigkeit der Faser nimmt um 20% zu. Das erhaltene Prod. ist ein Mittelding zwischen Di- u. Trinitrat u. verändert sich voraussichtlich nicht nach Auswaschen mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (Melliands Textilber. 6. 661—62. 1925. Lodz.) SÜVERN.

**R. A. Kölliker**, *Ein neues Vorbeugungsmittel gegen Brandgefahr.* Imprägnieren mit Cellon macht die behandelten entzündlichen Gegenstände unbrennbar. Sie verkohlen nur ohne Flammenbildung u. Glimmen. (Papierfabr. 23. Sonderheft. 162 bis 164. 1925.) SÜVERN.

**Richard Feibelmann**, *Antiseptica, die eine Schimmelbildung auf Geweben verhindern.* Bemerkung zu dem Aufsatz von P. Straszewski (vgl. STRASZEWSKI, Melliands Textilber. 6. 497; C. 1925. II. 1319.) Als besser wirkend als Salicylsäure u. Formaldehyd wird Aktivin bezeichnet. (Melliands Textilber. 6. 586—87. 1925.) SÜVERN.

**Ed. Justin-Mueller**, *Die Lanolinifizierung der Baumwolle, Waschappreturen.* Als „Lanolinifizierung“ beschreibt Vf. ein Verf., das in der Imprägnierung der Baumwolle mit einer Lsg. von Albumin gemischt mit einem l. Öl, Paraffin oder Stearin in einem Lösungsm. u. Formaldehyd besteht. Nach dem Imprägnieren wird gedämpft, mit einem Al-Salz behandelt, gespült, mit Seife gewaschen u. getrocknet. (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 91. 399—400. 1925.) JUNG.

**Karl Homolka**, *Behandlung der Seide, um ihre Widerstandskraft gegen die Einwirkung des Lichtes zu erhöhen.* Aus Messungen der Dehnbarkeit u. der Stärke geht hervor, daß die Wrkg. des künstl. Lichtes der des Tageslichts gleichkommt. Die verschiedenen Behandlungen der rohen u. der entbasteten Seide sind nicht ohne Einfluß auf die Wrkg. des Lichts. Behandeln mit Tannin u. Catechu bietet bei der rohen u. abgekochten Seide einen sehr wirksamen Schutz gegen die schädigenden Einflüsse des Lichts, welche sie fast vollständig aufheben. Behandeln mit Thioharnstoff u. Hydrochinon liefert befriedigende Ergebnisse, wirkt aber nicht so gut wie mit Gerbstoffen. Tannin-Brechweinsteinbehandlung hat die geringsten Erfolge gezeigt. (Melliands Textilber. 6. 584—85. 1925.) SÜVERN.

**Friedr. von Höble**, *Bayerische Papiergeschichte.* (Forts. zu Papierfabr. 23. 388; C. 1925. II. 2032.) (Papierfabr. 23. Sonderheft. 117—28. 1925.) SÜVERN.

**Hugo Kauffmann**, *Die Oxycellulose.* Die Annahme, daß die Anfärbbarkeit eines Gewebes durch Methylenblau auf dem Gehalt an Oxycellulose beruht, ist unrichtig, oxycellulosehaltige Ware u. solche, von der die Oxycellulose restlos abgekocht ist, färben sich gleich. Eine neue Methode zur Best. der Oxycellulose beruht darauf, daß von geschädigter Cellulose zunächst die Abkochzahl bestimmt wird, d. h. man ermittelt, wieviel cem  $\frac{1}{10}$ -n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. erforderlich sind, um die beim Abkochen von 1 g Ware mit NaOH-Lsg. sich lösende organ. Substanz vollständig zu oxydieren. Hierauf bestimmt man die Sauerstoffzahl, d. h. man stellt fest, wieviel cem  $\frac{1}{10}$ -n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. erforderlich sind, 1 g der geschädigten Baumwollcellulose zu CO<sub>2</sub> u. W. zu oxydieren. Aus der theoret. Sauerstoffzahl der ungeschädigten Baumwollcellulose 1480,7 u. der ermittelten Sauerstoffzahl der in der Ware enthaltenen Cellulose berechnet man den Oxycellulosegehalt. Aus den Befunden wird auf die Formel C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>16</sub> für Oxycellulose geschlossen. Bei der Hypo-

chloritbleiche ist die freie  $\text{HClO}_3$ , die auch in stark alkal. Lsg. vorhanden ist u. deren Menge bei gleichbleibender Alkalinität von der Konz. des Hypochlorits reguliert wird, das Wirksame. (Melliands Textilber. 6. 591—92. 1925.) SÜVERN.

**Paul Klemm**, *Technik der Trocknung von Papierfaserstoff*. Es wird vorgeschlagen, bei der Trockengehaltsbest. auf Temp. bis  $105^\circ$  zu gehen, wodurch wesentliche Beschleunigung der Gewichtsbeständigkeit erzielt wird. Die Vereinigung von Wage u. Trockner ermöglicht genauere u. raschere Gewichtsbeständigkeit als die mit Herausnehmen des Trockengutes verknüpfte Wägung außerhalb des Trockners. (Papierfabr. 23. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 605—07. 1925.) SÜVERN.

**R. O. Herzog**, *Zur Erkenntnis der Vorgänge bei der Gewinnung von Kunstfasern nach dem Viscoseverfahren*. Durch die Vorreife sucht man zunächst eine für Viscosität u. Koagulation beste Teilchengröße zu erreichen, die sich während des ganzen Prozesses nicht wesentlich ändert. Bei der Zellstoffgewinnung muß verhindert werden, daß die Teilchen zerkleinert werden. Bei der Reifung wird ein gewisser Solvationsgrad erreicht, der für die weiteren Entquellungs- u. Schrumpfungsvorgänge wesentlich ist. Gleichzeitig wird eine gegenseitige Verankerung der Micellen erzielt, die bei der Umwandlung der Micellen in Cellulosekristallite erhalten bleibt. So erklärt sich, daß junge Viscose (wenig verfilzte Teilchen) einen dehnbaren, reife (stark verfilzte Teilchen) einen wenig dehnbaren Faden liefern. Beim Spinnen handelt es sich in erster Linie darum, ein Gebilde von solcher Festigkeit zu erzielen, daß es sogleich nach der Formung der techn. Beanspruchung gewachsen ist. Dem sind die Fällungsbedingungen in erster Linie anzupassen. Die Spannung beim Aufspulen n. Trocknen wirkt wohl durch Ausgleich von Inhomogenitäten verfestigend auf den Faden. (Papierfabr. 23. Sonderheft. 115—17. 1925.) SÜVERN.

**Kurt Götze**, *Physikalische Daten über verschiedene Kunstseidenarten*. Gegenüber P. B. MESENHOLL (Melliands Textilber. 6. 24; C. 1925. I. 1255) wird ausgeführt, daß die von ihm mitgeteilten Zahlen eine höhere Festigkeit der ausländ. Kunstseiden nicht zeigen. Viele der von MESENHOLL aufgeführten Kunstseiden sind nicht mehr im Handel. Mitgeteilte Zahlen lassen eine Überlegenheit der ausländ. Kunstseiden nicht erkennen. (Melliands Textilber. 6. 664—65. 1925. Krefeld.) SÜVERN.

**Ed. Wurtz**, *Die Viscosekunstseidefabrik. I. Die Vorbereitung und Trocknung des Zellstoffes ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ )*. (Vgl. Vf., Chem. Apparatur 12. 36; C. 1925. II. 1571.) Kurze Angaben über die erforderlichen Maßnahmen. (Chem. Apparatur 12. 159. 1925. Ratingen.) RÜHLE.

**Rudolf Tandler**, *Verwertung von Rohprodukten des Körpers des Haifisches für die chemischen Industrien*. Vf. berichtet über die Verwertung der Seemammalien, Haie u. Rochen zur Gewinnung von Leder u. Nebenprodd. in Anlehnung an Angaben des Bureau of Fisheries u. macht das deutsche Unternemertum auf die entwicklungsfähige Industrie aufmerksam. (Chem.-Ztg. 49. 806—7. 841—42. 1925.) JUNG.

**Helmuth Korte**, *Die quantitative Bestimmung des Reduktionsvermögens roher und verschiedenartig vorbehandelter Baumwolle*. Es wird eine Ausführungsform der Cu-Zahlbest. beschrieben, bei der statt der  $\text{NaOH}$ -alkal. Seignettesalzlsg. eine Mischung aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NaHCO}_3$  verwendet wird. Die quantitative Prüfung auf Oxycellulose hat nur in Verb. mit Festigkeitsprüfungen Wert. Da die Cu-Zahlen je nach der Analysemethode verschieden ausfallen, muß die Art der Best. angegeben werden. (Melliands Textilber. 6. 663—64. 1925. Griesheim a. M.) SÜVERN.

**Alfred Oppé**, *Prüfung der Kunstseide auf Färbbarkeit*. In verschieden färbbarer Kunstseide konnten Titerunterschiede, Schwankungen in Drehung, Festigkeit,

Bruchdehnung, im Querschnittsbild, im chem. Verhalten u. im Verhalten im polarisierten Licht, die die Abweichungen erklären können, nicht festgestellt werden. Verss., die Teilchengröße des Kolloids Kunstseide zu verändern, versprechen keine durchgreifende Besserung. Die färber. Ungleichmäßigkeit beruht auf der Verschiedenheit der Fabrikationsposten, die in einer Lieferung vereinigt sind. (Melliands Textilber. 6. 685—87. 1925.)

SÜVERN.

**Textilwerk Horn A.-G.**, Horn am Bodensee, übert. von: **Robert Zimmermann**, Tubach, Schweiz, *Transparentmachen von Baumwolle*. (A. P. 1542202 vom 28/3. 1923, ausg. 16/6. 1925. — C. 1923. IV. 342.)

FRANZ.

**Arthur H. Penfield**, New York, V. St. A., *Herstellung wasserdichter Gewebe*. Man bringt das gewaschene Garn in eine Lsg. von Aluminiumsulfat u. leitet durch die Fl. u. das Garn einen elektr. Strom, nach dem Abquetschen wird getrocknet u. verwebt. (A. P. 1549798 vom 3/4. 1923, ausg. 18/8. 1925.)

FRANZ.

**J. F. Rohr**, Zürich, Schweiz, *Verfahren zum Imprägnieren von pflanzlichen Stoffen*, dad. gek., daß diese Stoffe mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. getränkt u. dann mit Zement behandelt werden. — Z. B. werden *Sägemehl, Korkmehl* oder *-schrot, Holzwolle, Heu, Stroh, Baumwolle, Holzplatten, Latten* mit  $\text{CaCl}_2$ -Lauge getränkt, das in die Poren der pflanzlichen Stoffe eindringt, u. hierauf mit Zementmilch überstrichen. Die so behandelten Stoffe werden unverbrennbar u. vor dem Eindringen der Feuchtigkeit geschützt. Außerdem werden die behandelten Stoffe mit mineral. Stoffen, wie Sand, Schlacken, Asbest, verbindungs-fähig. (Schwz. P. 108535 vom 8/12. 1923, ausg. 2/1. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Woldemar Martinoff**, Riga, Lettland, *Herstellung einer Imprägnierflüssigkeit*. Zu dem Ref. nach F. P. 579647; C. 1925. I. 2049 ist nachzutragen, daß sich mit der  $\text{MgCl}_2$  u. HCl enthaltenden Fl. *Holz, Textilstoffe, Papier, Leder* gegen Feuer, Frost, Faulnis, Regen, Schnee, Sonnenlicht unempfindlich machen lassen. Die auf den Gegenstand aufgetragene Fl. trocknet in kurzer Zeit u. schützt auch Gesteinsarten, wie Zement u. Kalk, gegen Verwitterung. Durch Zusatz von Magnesit u. einer Erd- oder Metallfarbe wirkt die Fl. gleichzeitig als Farbe. Gibt man noch etwas gepulverten Feldspat oder  $\text{CaCO}_3$  hinzu, so wird die Streichfähigkeit erhöht. Das Auftragen erfolgt durch Aufstreichen oder Verreiben mit Lappen, Bürste oder Pinsel. (Schwz. P. 110332 vom 24/3. 1924, ausg. 1/6. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**George Elliot Perry**, Chicago, Ill., *Biologische Behandlung von organischen Substanzen*. Man bringt eine aerobe Mikroorganismen u. ihre Enzyme enthaltende Fl. in Berührung mit der zu behandelnden Substanz, leitet sie nach erfolgter Einw. in einen Lüftungsbehälter u. bringt sie nach der Lüftung abermals mit der Substanz zusammen. — Das Verf. soll z. B. zur Lsg. der in vegetabil. Fasern enthaltenen Harze dienen. (Can. P. 244744 vom 30/8. 1923, ausg. 25/11. 1924.)

OEL.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Georg Pfützler** und **Oskar Flieg**), Ludwigshafen a. Rh., *Rösten von Flachs und ähnlichen Faserpflanzen*. Abänderung des Verf. des D. R. P. 411697, dad. gek., daß man hier dem Röstwasser Formamid oder Gemische von Formamid u. Harnstoff zusetzt. — Nach einem Beispiel wird mit einer 0,25%ig. wss. Formamidlg. bei 27° nach 41 Stdn. Röststreife erzielt, während bei Fortlassung des Formamids etwa 75 Stdn. erforderlich sind. (D. R. P. 419730 Kl. 29 b vom 7/9. 1924, ausg. 7/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 411697; C. 1925. I. 2672.)

KAUSCH.

**Georges James Manson**, Hawkesbury, Canada, *Harzleim*, welcher durch Emulgieren von 85 Tln. Harz mit 15 Tln. kolloidalem Ton, 100 Tln. W. u. 2 Tln. Alkali erhalten wird. (Can. P. 245096 vom 7/5. 1924, ausg. 9/12. 1924.)

OELKER.

**Jean Léon Maurice Fréjaques**, Frankreich (Seine), *Leim für paraffiniertes Papier*, welcher aus einer Emulsion besteht, die durch Vermischen einer Lsg. von

Paraffin, z. B. in Xylol, mit einer Lsg. von bekannten Leimen (Gummi arabicum, Dextrin, Casein etc.) mit oder ohne Zusatz von Seifen, Sulforicinatn u. A., erhalten wird. (F. P. 593568 vom 29/4. 1924, ausg. 26/8. 1925.) OELKER.

Paul Campion, Vitry-sur-Seine, *Matrize aus poröser, faseriger Masse, z. B. Japanpapier, für das Vervielfältigungsverfahren*. Um bei derartigen Matrizen eine größere Weichheit u. Dauerhaftigkeit zu erzielen, setzt man dem Kolloidiurnbad oder der Celluloidlsg. eine bestimmte Menge Stearinsäure oder Triacetin oder beide Stoffe zu. Das Triacetin kann auch durch Butyltartrat oder Amyltartrat ersetzt werden. Der Zusatz von Stearinsäure bezweckt, die Weichheit des Blattes zu erhöhen, während die anderen Stoffe diese Weichheit länger erhalten sollen. (D. R. P. 400862 Kl. 55f vom 11/12. 1923, ausg. 23/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 392029. Belg. Prior. 4/1. 1923.) OELKER.

Bakelite Corp., New York, übert. von: Lawrence V. Redman und Harold C. Cheetham, Chicago, Ill., *Herstellung von Papier, Pappe usw.* Man behandelt Faserstoffe in wss. Suspension in einem Holländer o. dgl. mit einer Mischung, welche ein Phenolharz, Hexamethylentetramin u. freies Phenol oder einen phenolartigen Körper enthält, entfernt dann aus dem so erhaltenen Papierbrei, der in bekannter Weise auf Papierprodd. verarbeitet wird, einen Teil der wss. Lsg. u. führt diesen in den Prozeß zurück. (A. P. 1551428 vom 23/2. 1923, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von Pappen aus Faserstoffen aller Art*, dad. gek., daß auf Faserstoffe, die durch Bearbeiten in Schlagmühlen oder ähnlich wirkenden Vorr. in W. oder einer anderen geeigneten Fl. zerkleinert bzw. aufgeschlämmt sind, unter der Schlagwrkg. der Mahlvorr. Lsgg. von Kautschuk, Balata, Guttapercha usw. oder trocknende, oxydierte oder sulfurierte Öle niedergeschlagen werden, worauf die breiigen MM. in bekannter Weise weiter verarbeitet werden. — Gegenüber der bekannten Verwendung von Kautschukmilch in Verb. mit einem Flockungsmittel wird erreicht, daß keine Klumpenbildung eintritt. (D. R. P. 418304 Kl. 55f vom 3/6. 1923, ausg. 31/8. 1925.) OELKER.

Chaton Fibre Company, übert. von: Franklin V. Chaney, Boston, Massachusetts, V. St. A., *Filzartige Lederpappe*. Man vermischt in der Papiermaschine 40 Tle. Lederfaser, 20 Tle. Papierfaser, 30 Tle. pflanzliche oder tier. Haare, wie Ziegen- oder Kuhhaare; als Bindemittel gibt man eine Mischung von Alaun u. Harzseife zu; dann wird zu dünnen Schichten geformt; die Lederpappe dient zum staubdichten Verschließen von Achsbuchsen. (A. P. 1541922 vom 8/3. 1923, ausg. 16/6. 1925.) FRANZ.

Siegfried Hilpert, Berlin-Wannsee, *Herstellung von Sulfitcellulose*. (Can. P. 244886 vom 16/5. 1923, ausg. 2/12. 1924. — C. 1925. I. 319 [D. R. P. 404504].) OE.

Linn Bradley, Montclair, New Jersey, und Edward P. Mc Keefe, Plattsburgh, N. Y., V. St. A., *Zellstoffherstellung*. Man kocht das zerkleinerte Holz in einer Lauge, welche NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. (Can. P. 246477 vom 12/4. 1924, ausg. 3/2. 1925.) OELKER.

Bertrand S. Summers, Port Huson, Michigan, *Herstellung von Papierstoff aus vegetabilischen Faserstoffen*. Man kocht die Faserstoffe in einer Lauge, welche 1 bis 4% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthält. (Can. P. 246537 vom 16/2. 1924, ausg. 3/2. 1925.) OELKER.

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Reinigung von Zellstoffen*, 1. dad. gek., daß man die Zellstoffe mit swl. Basen u. Sulfiten in Ggw. von basen- u. sulfitlösenden Stoffen, wie Kohlehydraten, insbesondere Zuckern oder Salzen organ. Säuren (wie z. B. milchsauerm Kalk) mit oder ohne Druck — zweckmäßig unter Bewegung — erhitzt. — 2. dad. gek., daß man an Stelle der genannten Zusätze Lsgg., welche Kohlenhydrate u. Salze organ. Säuren enthalten, insbesondere Melasse oder Sulfit-

lauge, verwendet. — Es gelingt, die Abbauprod. u. insbesondere die Pentosane unter Verwendung billiger Chemikalien zu entfernen. (D. R. P. 418976 Kl. 55b vom 19/4. 1923, ausg. 17/9. 1925.) OELKER.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow (Erfinder: **Walter Witzmann** und **Anton Schlachter**, Dessau i. Anh.), *Aufarbeitung des aus der Reinigung cellulosehaltiger Alkalilauge mit Schwermetallen herrührenden Schlammes* unter Wiedergewinnung der wesentlichen Bestandteile, dad. gek., daß man den Schlamm bei gewöhnlichem Druck so lange erhitzt, bis sich die organ. Substanz in der Lauge löst u. das Schwermetall in gewinnbarer Form vorliegt. — Es wird so z. B. bei der Reinigung cellulosehaltiger Abfallaugen der Viscosefabrikation die Wiedergewinnung des Cu als Oxydul oder als Metall u. der Natronlauge möglich. (D. R. P. 419665 Kl. 12n vom 16/9. 1924, ausg. 3/10. 1925.) KAUSCH.

**Victor Antoine**, Belgien, *Entfernung von Luft und Wasser aus flüssigem Papierstoff*. Man preßt mit Hilfe der oberen Walze der ersten Presse auf die Papiermasse, bevor diese zwischen die anderen Pressen gelaugt. (F. P. 591799 vom 21/1. 1925, ausg. 17/7. 1925. Blg. Priorr. 12/8. u. 22/11. 1924.) KAUSCH.

**John Morris Weiss**, New York, V. St. A., *Entfärben von plastischen Massen*. Plast., mit organ. Farbstoffen gefärbte Massen, insbesondere *Celluloidabfälle*, werden mit Lösungsm., wie Aceton, Essigsäureäthylester, erwicht u. dann mit Peroxyden organ. Säuren, die man durch Behandeln der Säurechloride mit Natriumsuperoxyd erhalten kann, wie *Benzoyl-, Phthalyl-, Fumaryl- oder Phthalsäureperoxyd*, behandelt. (A. P. 1547187 vom 2/1. 1924, ausg. 28/7. 1925.) FRANZ.

**J. P. Bemberg A.-G.**, Rittershausen, *Verwertung des in den Abwässern der Kunstseideindustrie enthaltenden Ammoniaks*. Die Abwässer werden mit  $MgCl_2$  u. Natriumphosphat oder mit wasserhaltigem  $MgHPO_4$  behandelt, wobei  $Mg(NH_4)PO_4$  entsteht. Aus diesem kann das gebundene  $NH_3$  durch Erhitzen gewonnen werden; der Rückstand wird in Säure gel., die Lsg. mit  $Na_2CO_3$  gefüllt u. der Nd. zum Binden weiterer Mengen von  $NH_3$  benutzt. Man kann das  $Mg(NH_4)PO_4$  auch durch  $H_2SO_4$  zersetzen u. das  $NH_3$  als  $(NH_4)_2SO_4$  gewinnen. (E. P. 233669 vom 23/3. 1925, Auszug veröff. 1/7. 1925. Prior. 6/5. 1924.) KÜHLING.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Herstellung von Filmen und Kunstfäden aus Cellulosederivaten*. Man behandelt Cellulose oder in Alkalien unl. Celluloseumwandlungsprod. mit Monohalogenfettsäuren, deren Salzen oder Estern in Ggw. von Ätzalkalien u. einem aliph. Alkohol, das molekulare Verhältnis von Halogenfettsäure zum Ätzalkali soll nicht mehr als 0,5 : 1, am besten nicht mehr als 0,3 : 1 betragen, je stärker die Ätzalkalilsg. ist, je geringer kann die Menge Halogenfettsäure sein, man erhält die Cellulosefettsäurederiv. aus den alkal. Lsgg. durch Neutralisieren des Alkalis bis zur schwach alkal. Rk. u. Füllen mit A.; die Prodd. können zur Herst. von plast. Massen, Filmen, Kunstfäden, Überzügen, Appreturmitteln, Klebstoffen, Verdickungsmitteln für Zeugdruckfarben usw. verwendet werden. (E. P. 231810 vom 30/5. 1924, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 4/4. 1924.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen*. Man vermischt einen in W. unl. Cellulosealkyläther mit *Pentaerythrittetraacetat* u. einem flüchtigen Lösungsm., wie Methylacetat, Methanol, die Lsg. dient zur Herst. von plast. Massen, Lacken u. Filmen, die Filme sind wasserbeständig u. werden beim Behandeln mit den gebräuchlichen photograph. Fil. nicht angegriffen. (A. P. 1548933 vom 16/6. 1924, ausg. 11/8. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen*. Man vermischt einen in W. unl. Cellulosealkyläther mit *Resorcindiacetat* u. einem einwertigen niederen Alkohol, Methylalkohol, die Lsgg. dienen zur Herst. von Filmen u. Lacken. (A. P. 1552792 vom 24/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.



**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, V. St. A., *Filme aus Celluloseäthern*. Man verwendet eine Lsg. eines in W. unl. Celluloseäthyläthers u. *Resorcin* in einem flüchtigen Lösungsm., wie Methylacetat u. Methylalkohol; den Lsgg. kann man noch Triarylphosphate, Mono-chlor-naphthalin usw. zusetzen; die Lsgg. dienen zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (A. P. 1552793 vom 24/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen*. Man löst einen in W. unl. Celluloseäthyläther in *Äthylacetanilid* u. einem flüchtigen Lösungsm., wie Methylacetat u. CH<sub>3</sub>OH; die Lsgg. dienen zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (A. P. 1552794 vom 7/3. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseestermassen*. Man verwendet eine Lsg. von Cellulosenitrat u. *Pentaerythritetracetat* in einem flüchtigen Lösungsm. wie A., Butylalkohol, die Lsg. dient zur Herst. von Filmen, Lacken usw. (A. P. 1552795 vom 16/6. 1924, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Celluloseätherlösungen*. Man löst 2 Teile eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in einem Gemisch von 11 Teilen Bzl. u. 3 Teilen Aceton, die erhaltene viscose Lsg. eignet sich zur Herst. von Filmen. (A. P. 1552797 vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, V. St. A., *Celluloseäthermassen*. Man löst einen in W. unl. Celluloseäthyläther in einem aliphat. Halogenderiv. des Toluols, wie *Benzylchlorid*, *Benzalchlorid*, *Benzo-trichlorid* oder die entsprechenden Bromverb. u. einem flüchtigen Lösungsm., wie Methylalkohol, die Lsg. eignet sich zur Herst. von Filmen. (A. P. 1552798 vom 23/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **John M. Donohue**, Rochester, New York, *Celluloseestermassen*. Man verwendet eine Lsg. eines in W. unl. Celluloseäthyläthers in *Äthylactat* u. einem flüchtigen Lösungsm. (A. P. 1552796 vom 8/2. 1923, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **James H. Haste**, Rochester, New York, V. St. A., *Entwässern von Nitrocellulose*. Die gewaschene, feuchte Nitrocellulose wird zuerst mit A. u. dann mit Mono-chlor-naphthalin behandelt, die Behandlung erfolgt zweckmäßig in einer Schleuder; bei dieser Arbeitsweise wird die Feuers- gefahr vermindert, die erhaltene Nitrocellulose ist lagerbeständig. (A. P. 1552807 vom 1/4. 1921, ausg. 8/9. 1925.) FRANZ.

**Blanchisserie & Teinturerie de Thacon**, Seine, Frankreich, *Überziehen von Gewebe mit Celluloseestern zur Herstellung von Kunstleder*. Die mit Hilfe von flüchtigen Lösungsm., Gelatinierungsmitteln usw. hergestellten Celluloseesterlsgg. werden in luftverdünnten Raum von den leicht flüchtigen Lösungsm. befreit, die hierbei leicht wiedergewonnen werden können; die erhaltene konz. Lsg. wird dann mit Walzen, die erforderlichenfalls erwärmt werden können, auf das Gewebe auf- gewalzt; man erspart an Lösungsm., auch ist eine geringere Zahl von Überzügen erforderlich. (F. P. 589715 vom 5/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) FRANZ.

**The Goodyear Tire & Rubber Company**, übert. von: **Paul Beebe**, Akron Ohio, *Überziehen von loser Faser mit Kautschuk*. Die Faser wird mit W. in einer Schlagvorr. zerkleinert u. der feuchte Faserbrei in Toluol gebracht u. solange er- hitzt, bis das gesamte W. entfernt ist, hierzu gibt man eine Lsg. von Kautschuk in Toluol u. füllt den Kautschuk durch Zusatz von A. oder Aceton, die so ge- wonnene mit Kautschuk überzogene Faser kann zur Herst. von *Kunstleder*, *Fuß-*

*bodenbelag, Wandbekleidung* usw. verwendet werden. (A. P. 1549729 vom 17/1. 1923, ausg. 11/8. 1925.) FRANZ.

**Société Zapon**, Seine, Frankreich, *Mit Kautschuk überzogene Gewebe und Kunstleder*. Man überzieht das Gewebe mit Hilfe von Walzen, Pressen usw. mit einer dünnen Schicht von Cellulose, die in W., A., Ä. unl. u. von verd. Säuren oder Alkalien nicht angegriffen wird, auf diesen Überzug bringt man eine Schicht aus Kautschuk, Nitrocellulose u. Leinölfirnis auf. (F. P. 589714 vom 5/2. 1924, ausg. 4/6. 1925.) FRANZ.

**Jos. H. Meyer Bros., Inc.**, übert. von: **Edward F. Higgins**, Brooklyn, New York V. St. A., *Herstellung von Perlmutternachahmungen*. Man vermischt Fischschuppen mit einer knetbaren plast. M. wie Celluloid, nach dem Entfernen der Lösungsm. wird zu einem Block geformt, zu dünnen Schichten geschnitten u. nach dem Polieren zu Gegenständen geformt. (A. P. 1539084 vom 24/6. 1922, ausg. 26/5. 1925.) FRANZ.

**Jean Paiseau**, Paris, Frankreich, *Herstellung von künstlichen Perlen und Perlmutter*. Man fällt Alkalihiyposulfite mit Bariumsalzlgg. u. vermischt den Nd. mit plast. Massen. Man gießt z. B. eine Lsg. von einem Teil BaCl<sub>2</sub> in 5 Teilen W. zu einer Lsg. von 5 Teilen Natriumhiyposulfid in 5 Teilen W., versetzt mit 200 Teilen W. u. erhitzt zum Sieden, nach dem Abkühlen wird die klare Fl. abgegossen u. die Krystalle mit A. steigender Konz. gewaschen; die Krystalle werden dann mit A., Aceton oder einer anderen Fl. übergossen u. mit einer plast. M. vermischt, man kann Leim, Gelatine, Caseinmassen, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Viscose, Kunstharze, Kautschuk verwenden. (A. P. 1546309 vom 6/1. 1925, ausg. 14/7. 1925.) FR.

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

**A. Sander**, *Hans Bunte* †. Nachruf auf den am 25/12. 1848 in Wunsiedel geborenen, am 17/8. 1925 verstorbenen, besonders um die Entw. des Gasfaches verdienten Inhaber des Lehrstuhls für chem. Technologie u. Leiter des Gasinstituts an der Karlsruher Hochschule. (Ztschr. f. kompr. u. fl. Gase 24. 109—11. 1925.) SPLITZGERBER.

—, *Die einheitliche Benennung technischer Gase*. Mitteilung des Normenausschusses der deutschen Industrie, enthaltend den in Nürnberg aufgestellten Vorschlag zur Benennung techn. Gase und die von der Brennkrafttechn. Gesellschaft ausgearbeitete Übersicht. (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 925—29. 1925.) JUNG.

**J. G. de Voogd**, *Über chemische und thermische Umsetzungen in Gaserzeugern*. Krit. Besprechung der Arbeit von KOREVAAR über den „Einfluß von Wasserdampf in Gaserzeugern“ (Chem. Weekblad 22. 66; C. 1925. I. 1543) u. des von BONE u. WHEELER festgestellten günstigsten Verhältnisses von 0,32 kg Dampf auf 1 kg vergastem Kohlenstoff. Schlußfolgerung: Ohne Verwendung des der Reaktion  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  entsprechenden Wassergasgleichgewichts sind die Vorgänge im Generator nicht zu erklären. (Het Gas 45. 343—49. 1925.) WOLFFRAM.

**B. A. Mott**, *Erfahrungen an Nebenproduktkoksöfen*. IX. Mitt. (VIII. vgl. Fuel 4. 344; C. 1925. II. 2035.) Vergleichende Betrachtungen über Abhitze-, Regenerativ- u. Rekuperativöfen, Verwendbarkeit der entstehenden Zersetzungs- u. Abgase u. den Einfluß der Ofendimensionen auf die Verkokungszeit. (Fuel 4. 373—81. 1925.) BORNSTEIN.

**E. Belani**, *Die Möglichkeit einer wesentlich besseren Ausnutzung des Brennmaterials durch die Meguin-Schwelanlage*. Die Anlage, die näher beschrieben ist, ermöglicht die restlose Gewinnung aller in den zur Verschwelung geeigneten Kohlen enthaltenen wertvollen Prodd. u. liefert einen wertvollen Halbkoks. (Papierfabr. 23. Sonderheft. 135—43. 1925.) SÜVERN.

**Constantin Redzich**, *Wissenschaftliche Zergliederung der Steinkohle*. Vf. setzt auseinander, welche Erzeugnisse bei der trocknen Dest. der Kohle entstehen (Koks, Teer, Bzl., NH<sub>3</sub>, Gas), wie diese Prodd. weiter verarbeitet u. verwertet werden u. welche Apparaturen dazu nötig sind. (Asphalt- u. Teerindustrie-Ztg. 25. 746—47. 765—67. 784—85. 1925. Sep.) NEIDIARDT.

**Hans Tropsch und Egbert Dittrich**, *Über die von Halbkoks bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen flüchtigen Bestandteile*. Gasflammkohle der Zeche Lohberg wurde fein gepulvert u. durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 500° im Al-Schwellapp. in Halbkoks verwandelt u. dieser im Porzellanrohr mit Absorptionsapp. im Vakuum u. unter Atm.-Druck auf höhere Temp. erhitzt. Dabei wurde kein Teer mehr erhalten, sondern nur Gase u. W. Das Maximum der Gasentw. lag in beiden Fällen zwischen 700 u. 800°. Im Vakuum trat bei 800° eine sehr starke W.-Entw. ein, die Vf. auf die Zers. einer O-haltigen Substanz zurückführen, von den Gasen überwiegt H, daneben sind CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, N, NH<sub>3</sub>, keine ungesätt. KW-stoffe. Gesätt. KW-stoffe wurden bei Atm.-Druck reichlicher abgespalten, darunter aber weniger höhere C<sub>n</sub>H<sub>4</sub>-Homologe als im Vakuum. (Brennstoffchemie 6. 301—03. 1925. Mülheim-Ruhr.) BÖRNSTEIN.

**Samuel Tagg**, *Anreicherung von Steinkohlengas durch Einspritzen von Öl in Vertikalretorten*. Angaben, in welchem Maße das Einspritzen von Öl in passende Vertikalretorten nach GLOVER-WEST auf Erhöhung der Ausbeute an Gas u. seines Heizwertes einwirkten. (Gas Journ. 172. 37—38. 1925.) BÖRNSTEIN.

**Theodor Grothe**, *Zeitgemäße Betrachtungen über Gasmesser, ein Rückblick und Ausblick unter besonderer Berücksichtigung des trockenen Gasmessers*. Eingehende Erörterung der Gründe für die bisher verhältnismäßig sehr geringe fortschrittliche Entwicklung im Bau von Gasmessern, Zurückweisung der unberechtigten Bevorzugung der nassen gegenüber den trocknen Zählern, selbst durch die Physikal.-techn. Reichsanstalt, u. Besprechung der zur Befriedigung aller Anforderungen unbedingt zu befolgenden Grundsätze. Nachteile der nassen Messer u. besondere Vorzüge des neuen Hochleistungsmessers. (Ztschr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner Öst. 65. 150—56. 1925. Bochum.) WOLFFRAM.

**T. Lewis Bailey**, *Abflüsse aus Ammoniakanlagen und ihre Verarbeitung*. Vf. bespricht die Abwässer von Anlagen zur Gewinnung von NH<sub>3</sub>, ihre B. u. die Möglichkeiten, sie von schädlichen Bestandteilen zu befreien. Solche Abwässer entstehen aus dem Ammoniakwasser, das bei der Verarbeitung der Koksofengase gewonnen wird, u. aus dem NH<sub>3</sub>-Wasser der Gaswerke. Beiderlei NH<sub>3</sub>-Wässer sind stark voneinander verschieden, im allgemeinen sind es wss. Lsgg. von NH<sub>3</sub> u. von NH<sub>4</sub>-Salzen, wie Carbonaten, Chloriden, Sulfaten, Sulfiden, Thiosulfaten, Cyaniden u. Thiocyanaten, daneben wechselnde Mengen von Teersäuren u. -basen. Die Zus. der Abwässer schwankt danach auch u. außerdem je nach der Art der Kohle u. der Verkokung u. der Möglichkeit der Oxydation des Gases während der Aufarbeitung u. während der Aufbewahrung des NH<sub>3</sub>-Wassers. Es findet dabei ein starker Rückgang des Gehaltes an Sulfid statt u. eine starke Zunahme an Thiocyanat u. an Thiosulfat; zugleich verschwindet Cyanid völlig. Die Verarbeitung der NH<sub>3</sub>-Wässer erfolgt durch Dest. mit Dampf nach Zusatz von CaO oder seltener Soda. Der Rückstand der Dest. u. das Destillat nach Entfernung des NH<sub>3</sub> werden gewöhnlich vereinigt; sie enthalten neben Phenol u. sonstigen aromat. Verb. Thiocyanate u. Thiosulfat, sowie Carbonate, Sulfate, Chloride des CaO oder Na<sub>2</sub>O; ihre Aufarbeitung auf chem. Wege u. ihre Beseitigung auf biolog. Wege in Gemeinschaft mit städt. Abwässern wird an Hand des Schrifttums u. eigener Erfahrungen eingehend besprochen. (Chemistry and Ind. 44. 835—45. 1925.) RÜHLE.

**Bernhard Osann**, *Versuche zwecks Feststellung der günstigsten Zusammensetzung des Generatorgases durch Änderung der Schütthöhe und der Wasserdampfmenge*. Die

Unters. wurde an einem Drehrostgaserzeuger (mit 2800 mm lichtem Durchmesser) ausgeführt, der mit einer Rosthaube, Bauart AUER, ausgerüstet war, u. an der Rosthaube beiderseits zwei Flügel hatte (Patent MENZEL). Der Dampf hatte am Gas-erzeuger eine Spannung von 48 at absol. u. war nicht überhitzt. Die günstigste Schütthöhe betrug 700—800 mm, gemessen oberhalb des Schlackenkörpers, d. h. oberhalb einer Linie, die 20 cm über der Spitze des Rostkegels lag. Eine Menge von 0,3—0,4 kg Dampf erwies sich bei 1 kg Kohle am günstigsten. Bei zu kleiner Schütthöhe wird die Zus. des Gases schlecht, es enthält zuviel CO<sub>2</sub>. Bei zu kleiner Dampfmenge wird der Heizwert des Gases niedrig, das Gas enthält dann zwar wenig CO<sub>2</sub>, aber auch wenig H<sub>2</sub>. (Stahl u. Eisen 45. 1566—68. 1925. Clausthal, Bergakademie.) WILKE.

H. S. Parker, *Bituminöse Kohle als Generatorbrennstoff. Bericht über einen Fünftageversuch.* Erfahrungen mit der Heizung des Wassergasgenerators mit bituminöser Kohle statt Koks u. Verhaltungsmaßregeln für den Übergang von diesem zu jener. (Amer. Gas Journ. 123. 217—18. 1925.) BÖRNSTEIN.

Conrad Arnemann, *Wie vergase ich mitteldeutsche Braunkohle?* Die Wichtigkeit der Erzeugung eines gleichmäßigen Gases wird betont, hierauf die Vergasung von Siebkohle u. Briketts mit u. ohne Teer bzw. Urteergewinnung krit. behandelt u. die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. (Feuerungstechnik 14. 3—6. 1925.) NEIDHARDT.

Hubert Hermanns, *Die Erzeugung, Bewertung und Verwendung von heißen und kalten Braunkohlen-Generatorgasen auf rheinischen Hüttenwerken.* Eine Äußerung zum Vortrag von BECKER (vgl. Metall u. Erz 22. 291; C. 1925. II. 1403.) Vf. bezweifelt, daß die Kaltgaserzeugung mit der Gewinnung von Urteer als Nebenprod. unter Zugrundelegung der heutigen wirtschaftlichen Verhältnisse in Deutschland die Möglichkeit bietet, eine Ausnutzung des aufgewendeten Kapitals zu gewährleisten. (Metall u. Erz 22. 452—53. 1925. Berlin.) WILKE.

Conrad Arnemann, *Die Erzeugung, Bewertung und Verwendung von heißen und kalten Braunkohlengeneratorgasen auf rheinischen Hüttenwerken.* Es wird das Ergebnis eines 11-tägigen Probetriebes, das mit einer modernen Urteergeneratoranlage für Braunkohlenbriketts auf dem Gaswerk Lichtenberg bei Berlin erzielt wurde, mitgeteilt. Der therm. Wirkungsgrad der Anlage betrug 86%. (Metall u. Erz 22. 453. 1925.) WILKE.

Zimmermann, *Die Erzeugung, Bewertung und Verwendung von heißen und kalten Braunkohlengeneratorgasen auf rheinischen Hüttenwerken.* Es wird ein Gas-erzeuger der Motorenfabrik Deutz beschrieben, der das Staubaufwirbeln nach Möglichkeit verhindert, so daß ein großer Staubabscheider, wie BECKER (vgl. Metall u. Erz 22. 291; C. 1925. II. 1403) ihn für unerläßlich erachtet, nicht notwendig ist. Außerdem werden einige ergänzende Mitteilungen über den Bau der Gas-erzeuger durch die Motorenfabrik Deutz gemacht. (Metall u. Erz 22. 453—55. 1925. Köln-Deutz.) WILKE.

Henry Gault, *Die chemischen Umwandlungen der Erdöle.* Beschreibung des Crackverf., der Hydrogenisation u. des Bergius-Verf., der Chlorierung u. Oxydation von Erdölen u. Erörterung der theoret. Grundlagen. (Bull. Soc. Ind. Mulhouse 91. 439—66. 1925. Straßburg.) JUNG.

Stanley Francis Birch und Woodford Stanley Gowan Plucknett Norris, *Die Chemie des Petroleums. II. Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Schwefelverbindungen des in Petroleumdestillaten vorkommenden Typus.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 898; C. 1925. II. 113.) Um die Brauchbarkeit der Reinigungsmethode von Petroleum mit Hilfe von NaOCl zu prüfen, untersuchen Vf. die Einw. von NaOCl auf organ. Schwefelverb. Die betreffenden Verb. werden in reinem Petroleum gel. u. mit einer NaOCl-Lsg. geschüttelt. Organ. Sulfide

(*Diäthyl-, Di-n-propyl-, Di-i-butyl- u. Di-i-amylsulfid*) werden quantitativ zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert. Das *Diäthylsulfon* löst sich quantitativ in der wss. Lsg., die höheren Sulfone verteilen sich zwischen W. u. Petroleum. Überschüssiges Alkali hemmt die Oxydation. Organ. Disulfide (*Diäthyl- u. Di-i-propyl-disulfid*) werden zu Sulfonsäuren oxydiert, überschüssiges Alkali wirkt ebenfalls hindernd, doch ist zu beachten, daß ein Teil des Alkalis durch die entstehenden Säuren gebunden wird. Mercaptane (*Äthyl-, i-Propyl- u. i-Butylmercaptan*) werden zunächst zu einem Gemisch von Sulfonsäuren, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Disulfiden oxydiert, letztere werden schließlich bei genügender Konz. des NaOCl auch zu Säuren weiteroxydiert. Unter geeigneten Bedingungen können jedoch auch die Disulfide das Hauptreaktionsprod. ausmachen. Die primäre Oxydation der Mercaptane wird nicht durch die Alkalikonz. beeinflußt, wohl aber die weitere Oxydation zu sauren Prodd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist ohne Einfluß auf sämtliche Rkk., Verd. der NaOCl-Lsg. erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1934—44. 1925. Sunbury, Anglo-Persian Oil Co.)

TAUBE.

**Yoshio Tanaka und Shoichiro Nagai**, *Naphthensäuren aus dem Nishiyama-petroleum*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 754; C. 1923. IV. 33.) Unterss. über die *Naphthensäuren* aus einem Neutralöldestillat (33,2 B $\acute{e}$ .) aus dem Echigo-Nishiyamaöl. — Die rohen Naphthensäuren wurden zwecks Reinigung durch Behandlung mit Methylalkohol u. trockenem HCl in ihre Methylester übergeführt u. aus letzteren durch Verseifung in reinem Zustande zurückgehalten, gelbes viscoses Öl. Das Methylestergemisch wurde fraktioniert dest.; durch Verseifung der einzelnen Fraktionen wurden folgende freie Naphthensäuren als farb- u. geruchlose Fll. erhalten: *Dodecanaphthensäure* C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>s,0-0</sub> 168—170°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,9712, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4697, Mol.-Refr. = 56,92 (berechnet 56,95). — *Tridecanaphthensäure* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>s,0-0</sub> 177—179°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,9736, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4727, Mol.-Refr. = 61,13 (berechnet 61,56). — *Tetradecanaphthensäure* C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>s,0-0</sub> 186—188°, D.<sup>15</sup><sub>0</sub> 0,9762, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4759, Mol.-Refr. = 65,49 (berechnet 66,16). — *Pentadecanaphthensäure* C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>s,0-0</sub> 194—196°, D.<sup>15</sup><sub>0</sub> 0,9776, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4784, Mol.-Refr. = 69,63 (berechnet 70,80). — Da die D.D. dieser Naphthensäuren viel niedriger als die der entsprechenden Säuren von Akita-Kurokawa sind, sind die Säuren von beiden Herkommen als isomer anzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 2369—71. 1925. Tokyo [Japan])

ZANDER.

**v. d. Heyden und Typke**, *Die Behandlung mit Fullererde, eine einfache Methode zur Reinigung gebrauchter Öle*. Alle Öle, insbesondere die *Transformatoren- u. Schalteröle* verschlechtern sich im Gebrauch. Die Verschlechterung beruht auf der sogenannten Schlamm- u. Schlammbildung. Zur Reinigung können Fullererde, Kieselsäuregel und Bauxit verwandt werden. Die früheren Verss., die organ. Säuren, die sich in gebrauchten Ölen befinden, durch Ammoncarbonat abzustumpfen, führten zu negativem Resultat. — In dem experimentellen Teile wurden die Verss. mit Fullererde in einem Rührwerk durchgeführt. Die erhaltenen Werte bezogen sich auf die gefundenen Säurezahlen von gebrauchten Ölen vor u. nach der Behandlung. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Behandlung der Öle mit Fullererde nur bei niedrigen Säurezahlen ausreichenden Erfolg bringt, dagegen bei höheren nicht. Zum Schluß werden noch die Voraussetzungen für die Durchführung im Betriebe u. die notwendige Apparatur etc. besprochen. (Elektrotechn. Ztschr. 46. 1518—20. 1925. Berlin-Oberschöneweide AEG.)

REINER.

**Percy F. Spiegel**, *Über rationelle Fabrikation von konsistenten Maschinenfetten*. Beschreibung der neuzeitlichen industriellen Darst. sowie der hierzu vorteilhaftesten Rohstoffe. Vf. empfiehlt Verwendung von Fettsäure an Stelle der Neutralöle. Der CaO-Gehalt des Kalkes muß analyt. ermittelt werden. (Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. 22. 615—16. 627—28. 1925. Hamburg.)

HELLER.

Ewald Pyhälä, *Neues zur Bewertung der konsistenten Maschinenfette*. Es hat sich gezeigt, daß die konsistenten Fette den Schmierölen vorzuziehen sind. Fernerhin wurde festgestellt, daß die üblichen Untersuchungsmethoden kein befriedigendes Bild über die Schmierfähigkeit der Öle geben. Es müssen neue Untersuchungsfaktoren mit herangezogen werden, wozu Vf. Anregung gibt. Zum Schluß werden einige Untersuchungsergebnisse von verschiedenen konsistenten Fetten mitgeteilt, die nach den bekannten Methoden erzielt wurden. Aus den Daten geht hervor, daß die Fette sich in geschmolzenem Zustande ganz verschieden verhalten. (Petroleum 21. 1765—66. 1925. Helsinki [Finnland].) REINER.

Schwarz, *Spiritus als Motortreibmittel*. Zusammenfassende Erörterung der Frage an Hand der deutschen Patentschriften. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 327 bis 328. 1925.) RÜHLE.

Alfred Schmidt, *Über die Bewertung von Kohlen*. Entgegnung (vgl. STOCKFISCH, Ztschr. f. angew. Chem. 38. 611; C. 1925. II. 1404). Der Wärmepreis der Kohlen kann nicht allein die Grundlage für die Beurteilung bilden. Eine ober-schles., dem Wärmewert nach billigere Kohle, war im Betrieb wegen stark fließender Schlacke erheblich teurer als eine minderwertigere niederschles. Kohle. (Ztschr. f. angew. Chem. 38. 911. 1925.) JUNG.

Lindell T. Bates, Mount Lebanon, N. Y., *Trennen von Asche von Kohle durch Flotation*. Man pulverisiert u. erhitzt die Kohle in Ggw. von Öl u. unterwirft die M. unter Rühren einer Lüftung in einem wss. Medium, wodurch ein Schaum gebildet wird, welcher die gereinigte, von Asche befreite Kohle enthält. (A. P. 1552197 vom 21/3. 1921, ausg. 1/9. 1925.) OELKER.

Louis Henri Francisque Guillemot, Neu-Kaledonien, *Herstellung von Kohlenagglomeraten*. Man vermischt Kohlenpulver mit einer wss. Viscoselsg. im Verhältnis von 100:20, formt das Gemisch durch Pressen u. erhitzt die Preßlinge auf 90—100°, wobei eine Koagulation der Viscose eintritt. Es werden Brennstoffe von großer Festigkeit u. Gleichmäßigkeit erhalten. (F. P. 594080 vom 1/9. 1924, ausg. 5/9. 1925.) OELKER.

Carbon Briquet Co., Washington, übert. von: Walter R. A. Leuenberger und William T. Dumbleton, Tacoma, Washington, *Herstellung von Holzkohlenbriketten*. Man verwandelt vegetabilische Substanzen durch trockene Dest. in Holzkohle, löscht sie in W., vermischt sie nach dem Mahlen mit einem Teerdest. o. dgl., formt aus dieser M. Brikette u. erhitzt die letzteren auf Temp. von 250—600° F. je nach der gewünschten Härte. (A. P. 1550034 vom 23/12. 1922, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

P. C. Mulligan, Herbert C. Swalwell, L. J. Hull und J. M. Foster, Seattle, Washington, *Vorbereitung von Brennstoffen für Brikettierungszwecke*. Man pulverisiert ein asphaltartiges Bindemittel zusammen mit Kohle, imprägniert gleichzeitig Holzkohle mit einem KW-stofföl, führt das gepulverte Material mittels eines Luftstromes zu der ölhaltigen Holzkohle u. verarbeitet dann beide Bestandteile zu einer gleichmäßigen Mischung. (A. P. 1551966 vom 14/11. 1923, ausg. 1/9. 1925.) OE.

Établissements Quitard, Frankreich (Seine-Inférieure), *Herstellung von Briketten u. dgl.* Die Briketts oder sonstwie agglomerierten Brennstoffe werden mit mehr oder weniger tiefen Auskohlungen versehen. Der Heizwert der Briketts wird erhöht. (F. P. 594516 vom 5/3. 1925, ausg. 14/9. 1925.) OELKER.

Brikettharz-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Schöneberg, *Herstellung eines Bindemittels* aus Säureharzen oder Rückständen, die hauptsächlich aus Säureharzen bestehen, für die Herst. von Brennstoffbriketten nach den Patt. 393546 u. 405182 (C. 1925. I. 323), dad. gek., daß der Behandlung mit Alkali u. Luft in der

Wärme eine Entsäuerung des Harzes mit Alkali vorhergeht, wobei die für die Weiterbehandlung notwendige Menge Alkali im Harz zurückgelassen wird. (D. R. P. 418991 Kl. 10b vom 3/4. 1925, ausg. 17/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 393546; C. 1924. II. 1299.)

OELKER.

Thomas Malcolm Davidson und Harold Lavers Armstrong, London, *Destillation von Kohle u. dgl.* Es wird eine aufrecht stehende Retorte von oblongem Querschnitt verwendet, in welcher zwei sich gegenüberstehende Platten angeordnet sind, die einen freien Raum zwischen sich lassen, welcher durch Bewegung der Platten geändert werden kann. — Das Hängenbleiben der Beschickung in der Retorte wird vermieden. (A. P. 1552471 vom 13/5. 1921, ausg. 8/9. 1925.) OE.

Joseph Émile Haennig, Frankreich, *Autothermische Destillation fester Brennstoffe.* Man verwendet hierbei einen kontinuierlich mit Kohle o. dgl. beschickten Ofen, aus dem die Rückstände automat. abgezogen werden, kühlt den unteren Teil durch zirkulierendes Gas von regelbarer Geschwindigkeit u. tauscht dadurch die Wärme zwischen dem rotglühenden Koks u. der Charge aus. (F. P. 594186 vom 26/2. 1925, ausg. 8/9. 1925.)

KAUSCH.

Émile Marcel Eugène Fréhou, Frankreich, *Nebenprodukte bei der Steinkohlendestillation.* Man verwendet aktive Kohle bei der Absorption unter Druck. (F. P. 594012 vom 3/5. 1924, ausg. 4/9. 1925.)

KAUSCH.

Gustav Krickhuhn, Lübeck, *Destillation von Rohölen.* Zur Gewinnung rektifizierter u. fraktionierter Öle aus Rohteer, wird das in der Teerdestillationsblase gewonnene Rohölgemisch nach dem bekannten Passieren eines Kühlers in ein Schaltgefäß abgeführt, aus dem es in eine Öldestillationsblase geleitet wird, die von der Teerdestillationsblase durch feuerfestes Wärmeisoliermaterial getrennt ist. (D. R. P. 417974 Kl. 12r vom 25/1. 1925, ausg. 22/8. 1925.)

OELKER.

Tarkold Ltd. Boars Head Wharf, Brentford, Engl., *Herstellung von Emulsionen* oder Lsgg. von Teer, Pech oder Bitumen mit Casein u. Seifen, dad. gek., daß man einerseits ein Gemisch von Teer, Pech oder Bitumen mit Teeröl herstellt, welches letztere in Mengen ungenügend für eine Auflösung sind, u. andererseits ein Gemisch herstellt, enthaltend Casein, Harz, Ätznatron u. W., welches Gemisch bis zur gänzlichen Verseifung erhitzt wird, wonach in dieses heiße Gemisch das Gemisch von Teer u. Teeröl langsam u. unter Umrühren eingeführt wird. — Das Caseingemisch wird hergestellt, indem man die erforderliche Alkalimenge in zwei Teilen hinzufügt, wobei der erste Teil ungenügend zum Verseifen u. der zweite genügend zur gänzlichen Auflösung des Caseins in W. ist. — Die verwendeten Teeröle bestehen aus roher Naphtha mit hohem Prozentgehalt von Naphthalin. (D. R. P. 418107 Kl. 22g vom 23/10. 1924, ausg. 25/8. 1925. E. Prior. 7/11. 1923.)

SCHALL.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen, Niederrhein, *Spalten von Teerölen.* Teeröle von einem Kp. von 250° u. darüber werden in Ggw. von Dampf der destruktiven Dest. bei Temp. von 800—900° unterworfen. Es werden an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reiche Gase erhalten. (E. P. 237415 vom 26/6. 1924, ausg. 21/8. 1925.)

OELKER.

Émile Marce Eugène Fréhou, Frankreich, *Entfernung von Benzol aus Gasen.* Die Dest. der Bzl.-haltigen Öle wird im Vakuum unter Kondensation von Dämpfen bei verschiedenen Temp. ausgeführt. (F. P. 594531 vom 15/5. 1924, ausg. 14/9. 1925.)

KAUSCH.

Alexander Sander, Bad Nauheim, *Reinigung der bei der Entgasung und Vergasung von Kohle oder anderen Brennstoffen gewonnenen Rohgase oder sonstiger Gasgemische,* die neben NH<sub>3</sub> auch CO<sub>2</sub> enthalten, von NH<sub>3</sub> unter gleichzeitiger Herst. von NH<sub>4</sub>Cl durch Waschen mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg., dad. gek., daß man die gekühlten, von Teer befreiten Gase durch eine CaCl<sub>2</sub>-Lsg. von mindestens 20% CaCl<sub>2</sub>-Gehalt hin-

durchleitet, vom ausgefüllten CaCO<sub>3</sub> abfiltriert u. die klare Lsg. auf festes NH<sub>4</sub>Cl eindampft. — Der Vorteil des Verf. gegenüber der bisherigen Arbeitsweise liegt darin, daß es mit einfachen, nur wenig Raum beanspruchenden App. ausführbar ist u. daß es die vorwiegend aus ausländ. Stoffen gewonnene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entbehrlich macht. (D. R. P. 418109 Kl. 26d vom 30/12. 1923, ausg. 31/8. 1925.) OELKER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Emmerich Czako**), Ludwigs-hafen a. Rh., *Riechbarmachen von geruchlosen, giftigen Gasen* oder Gasgemischen durch auffällig riechende Dämpfe, dad. gek., daß die Beladung mit dem Geruchskörper durch Berührung mit genügend flüchtigen, festen organ. Verb. erfolgt. — In der Patentschrift ist das Riechbarmachen von CO, bezw. Wassergas, u. die Anwendung von Naphthalin u. von p-Dichlorbenzol erwähnt. (D. R. P. 418992 Kl. 12g vom 20/12. 1923, ausg. 17/9. 1925.) KAUSCH.

**E. Goffin**, Heddernhain bei Frankfurt a. M., *Kohlengas*. Man erhitzt Kohle in voll beschickten horizontalen oder geneigten, offenen Retorten u. führt Wasserdampf in der ersten Hälfte der Vergasung derart ein, daß sich oben Graphit abscheidet, wo eine Temp. von 950—1100° herrscht. (E. P. 237940 vom 8/3. 1924, ausg. 28/8. 1925.) KAUSCH.

**Zeche Mathias Stinnes und Anton Weindel**, Essen, Ruhr, *Reinigen von rohem Kokerei-Ammoniakwasser*. (D. R. P. 418623 Kl. 12k vom 20/6. 1924, ausg. 10/9. 1925. — C. 1925. II. 1115.) KÜHLING.

**Woodall-Duckham (1920), Ltd., E. W. Smith und T. C. Finlayson**, London, *Eisenhydroxyd für die Gasreinigung*. (E. P. 237413 vom 24/6. 1924, ausg. 21/8. 1925. — C. 1925. II. 2225.) KAUSCH.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **F. W. Sperr und D. L. Jacobson**, Pittsburgh, *Reinigung von Verbrennungsgasen*, indem man sie mit einer frisch gefällten Fe-Suspension in einer alkal. Fl. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) wäscht. Letztere wird durch zerstäubte Luft regeneriert. (E. P. 238172 vom 15/9. 1924, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 7/8. 1924.) KAUSCH.

**Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung m. b. H.**, Duisburg a. Rh., *Entwässern von kolloidal gelösten Stoffen wie Rohtorf, Kohlenschlamm u. dgl.* Zusätze wie Koks, Torf u. dgl. werden der durch Pressung zu entwässernden M. in Pulverform zugegeben. (Oe. P. 100691 vom 21/3. 1922, ausg. 10/8. 1925.) KAUSCH.

**American Shale Reduction Co.**, V. St. A., *Behandlung kohlenstoffhaltiger Massen*. Man erhitzt sie in einem mehrere Zonen von verschiedenen Temp. aufweisenden Ofen u. fraktioniert sie dadurch. (F. P. 593895 vom 31/12. 1924, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

**Standard Oil Company**, San Francisco, Calif., übert. von: **Richard F. Davis**, El Segundo, Calif., *Behandlung von Petroleumölen*. Zur Reinigung von Destillaten, welche durch destruktive Dest. von Petroleumölen erhalten werden, unterwirft man sie unter dem gleichzeitigen Einfluß von Licht der Einw. von CuO, u. zwar bei einer unter dem Kp. des Öles liegenden Temp. u. trennt dann das Öl von dem ungel. CuO u. den in Lsg. gegangenen Cu-Verb. (A. P. 1551806 vom 15/8. 1922, ausg. 1/9. 1925.) OELKER.

**Manning Refining Equipment Corp.**, Delaware, übert. von: **Fred W. Manning**, New York, *Behandlung von Öl*. Das (KW-stoff)-Öl wird mit fein zerteilter Bleicherde gemischt, zur Rotation gebracht u. dabei das Öl unter Druck peripher entfernt. (A. P. 1552072 vom 16/6. 1922, ausg. 1/9. 1925.) KAUSCH.

**Egon Eichwald**, Hamburg, *Reinigen von Ölen u. dgl.* Man vermischt die Öle, insbesondere KW-stofföle, zwecks Trennung der arom. öartigen von den aliphatisch-öartigen Verb. mit Furfurol u. überläßt dann die Mischung der Ruhe, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die untere das Furfurol mit den arom.



Verbb. enthält. Letztere wird abgetrennt u. durch Dest. von dem Furfurol befreit, das dann zur Reinigung frischer Ölmengen wieder verwendet werden kann. (A. P. 1550523 vom 2/6. 1923, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Victor Hettinger, Sélestat, Frankr., *Benzingasgenerator* mit einer durch Lochscheiben durchsetzten Vergasereinrichtung, dad. gek., daß die Vergasereinrichtung in Form von zwei ungleich langen, miteinander gekuppelten u. seitlich am Benzinbehälter angeordneten Röhren oder Hülsen ausgebildet ist, wobei die längere, durchweg mit Lochscheiben durchsetzte Hülse im Verhältnis zum Benzinbehälter derart angeordnet ist, daß oberhalb des höchsten Flüssigkeitsspiegels eine durch Lochscheiben unterteilte Mischkammer verbleibt u. wobei die kürzere Hülse an beiden Enden an den Benzinbehälter angeschlossen ist u. bloß in ihrem oberen Teil Lochscheiben besitzt, unter welchen das vom oberen Ende der langen Hülse zugeführte Verbindungsrohr mündet. — Diese Anordnung bedingt für das Bzn.-Gas die Zurücklegung eines sehr langen Weges durch Mischkammern, welche außer dem Bereich der Fl. stehen, wobei es infolge der andauernden Stauung an den Lochscheiben einen hohen Grad von Trockenheit erreicht u. sämtliche mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen entweder vergast oder zum Bzn.-Behälter zurückgeführt werden. (D. R. P. 417739 Kl. 26c vom 15/11. 1922, ausg. 24/9. 1925.) OELKER.

Standard Oil Company, Chicago, übert. von: William M. Burton, Chicago, Ill., V. St. A., *Flußmittel für Asphalt*. Man dest. ein Petroleumprod. von etwa dem Charakter des Brennöles unter Druck, bis ein wesentlicher Teil in KW-stoffe von niedrigerem Kp. umgewandelt u. abdest. ist, u. unterwirft dann den teerigen Rückstand einer Dampfdest., bis dessen Viscosität 6° Engler bei 212° F. beträgt. (A. P. 1553847 vom 21/11. 1918, ausg. 15/9. 1925.) OELKER.

Lester Kirschbraun, Chicago, Ill., *Bituminöse Emulsion*, welche durch Vermischen einer Suspension von Bentonit in W. mit einem geschmolzenen pechartigen Stoff in solchem Mengenverhältnis (wenigstens 10 Teile des pechartigen Stoffes auf 1 Teil Bentonit) hergestellt wird, daß der pechartige Stoff die innere, Bentonit u. W. dagegen die äußere Phase der Emulsion bilden. (Can. P. 245715 vom 27/5. 1924, ausg. 30/12. 1924.) OELKER.

George James Manson, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Bituminöse Emulsion*. Zu ihrer Herst. vermischt man etwa 85 Tle. Asphalt mit etwa 15 Tln. kolloidalem Ton u. etwa 200 Tln. W. u. vermahlt die Mischung k. in einer Kugelmühle. (Can. P. 245725 vom 7/5. 1924, ausg. 30/12. 1924.) OELKER.

Rodolphe Hagenbuch, Frankreich, *Reinigung des zum Heizen bestimmten Masuts*, bestehend in der Entfernung von viscoseren u. in der M. schwimmenden Bestandteile. Die viscose M. wird durch Erhitzen fl. gemacht. (F. P. 591743 vom 17/1. 1925, ausg. 17/7. 1925.) KAUSCH.

Barber Asphalt Co., V. St. A., *Gilsonitprodukte*. Man destilliert Gilsonit, reinigt das Destillationsprod. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unterwirft das Gilsonitöl der Einw. von Vitriolöl oder Oleum u. trennt das Öl von der Säure; das Öl wird mittels A. extrahiert. Das gereinigte Prod. wird einer Reihe von Operationen hintereinander unterworfen u. man erhält so verschiedene Stoffe. (F. P. 593038 vom 2/2. 1925, ausg. 14/8. 1925.) KAUSCH.

Schlickum-Werke A.-G. und Erwin Koch, Hamburg, *Reinigen von Montanwachs*, darin bestehend, daß man Rohmontanwachs oder beliebig vorbehandeltes Montanwachs oder einzelne Bestandteile desselben mit überhitztem Wasserdampf u. H<sub>2</sub> dest. (D. R. P. 419161 Kl. 23b vom 29/1. 1924, ausg. 21/9. 1925.) OELKER.

Auguste Dulac, Frankreich, *Überzugsmasse für Mineralöl- o. dgl. Behälter*, bestehend aus einem Gemisch von Portlandzement, feinem, gut gewaschenem Flußsand, Wachsöl, Mennigepulver, Pulver von gebranntem Kalk, Manganborat,

entwässerter Fucosealge u. einem Spezialöl. (F. P. 593585 vom 30/4. 1924, ausg. 26/8. 1925.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Warren F. Faragher, Robert W. Henry, Pittsburgh, und William A. Gruse, Wilkensburg, Pa., V. St. A., *Schmiermittel*, welches aus einem Mineralöl u. Aluminiumoleat zusammengesetzt ist. (A. P. 1550608 vom 17/7. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

Standard Development Company, Delaw., übert. von: Arman E. Becker, Newark, und Lawrence D. Hislop, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Schmiermittel*, welches aus Natriumnaphthenat (etwa 50%), Vaseline (etwa 30%), Wachs (etwa 20%) u. event. W. zusammengesetzt ist. (A. P. 1552669 vom 31/7. 1923, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich (Seine), *Reinigen von gebrauchten Schmierölen*. Um aus den Ölen die suspendierten Stoffe zu entfernen, behandelt man sie mit Wasserglas unter Zusatz einer Harz-, z. B. Kolophoniumlsg. u. einer geringen Menge Stearinsäure. (F. P. 594445 vom 26/2. 1925, ausg. 12/9. 1925, ausg. 12/9. 1925. A. Prior. 3/3. 1924.) OEL

Georg Grau und Rother, Chemnitz, *Einrichtung zum Imprägnieren von Hölzern*, wie Bretter, Pfosten u. dgl. mit Fl., die nicht mit Metall in Berührung kommen darf, unter Eintauchen in einen mit Imprägnierfl. gefüllten Trog, dad. gek., daß eine aus über Rollen geleiteten Seilen bestehende Transportvorr. so angeordnet ist, daß sie die Hölzer durch ein die Fl. enthaltendes Becken bewegt, während darüber Scheiben, Rollen o. dgl. so angebracht sind, daß sie die Bretter während ihrer Wanderung untergetaucht halten. (D. R. P. 419098 Kl. 38h vom 23/3. 1924, ausg. 19/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Franz Trachsel, Bern, *Herstellung eines Konservierungsmittels*, 1. dad. gek., daß eine Alkalisilicatlsg. mit einem Zusatz von Terpentinöl innig vermischt wird, worauf man die Mischung stehen läßt u. den sich hierbei ausscheidenden Überschuß von Terpentinöl entfernt. — 2. dad. gek., daß man das Alkalisilicat mit dem Terpentinöl unter Zuführung von Luft durcharbeitet. — Z. B. wird 35%ig. Alkalisilicatlsg. mit 3 Gewichts-% Terpentinöl versetzt u. das Gemisch während 20 bis 30 Min. gründlich derart gerührt, daß möglichst viel Luft hineingeschlagen wird. Hierauf bleibt das Ausschauen u. die Zähigkeit dicker Milch besitzende Gemisch 8—10 Stdn. stehen, wobei ein an der Oberfläche sich abscheidender Terpentinölüberschuß zurückgewonnen wird. Die wieder geklärte Lauge ist dann verwendungsbereit u. kann mit den für das gewöhnliche Alkalisilicat üblichen Zusätzen versehen werden. So kann man ein die härtende Wrkg. der Tränkungsfl. erhöhendes Mittel, wie Caseinlsg., oder wasserabstoßende Mittel, wie Seifenlsg., Teer, Bitumenemulsion zusetzen. Aus dem Alkalisilicat kann man ferner durch Nachbehandlung mit einem Fällmittel in dem zu tränkenden Stoff die  $H_2SiO_3$  niederschlagen. So wird z. B. durch Anwendung von  $MgCl_2$  die B. von Mg-Silicat, von  $Al_2(SO_4)_3$  diejenige von Al-Silicat, durch Dämpfen mit HCl-Gas die B. von  $H_2SiO_3$  erzielt. Schließlich läßt sich nach der Tränkung eine physikal. Nachbehandlung des Tränkungsmittele, wie Erwärmen, bewirken. Durch das Verf. wird das Auswittern oder die Auslaugung des Alkalisilicats durch die Luftfeuchtigkeit vermieden, während die günstigen Wrkgg. der Tränkung, wie Verfestigung, Unentflammbarkeit u. Schutz gegen Fäulnis u. Insekten, ungeschwächt vorhanden sind. (D. R. P. 419097 Kl. 38h vom 7/12. 1924, ausg. 19/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Paul Stark, Minden i. W., *Herstellung eines feuersicher-machenden Imprägniermittels* bzw. eines Isoliermittels gegen Feuer aus Seifenstein bzw. NaOH, dad. gek., daß Sägespäne, insbesondere solche von Nadelhölzern, mit W. gekocht werden u. während des Kochens Seifenstein zugesetzt u. weitergekocht wird, worauf nach dem Erkalten die alkal. Fl. abgeschöpft u. die Späne ausgepreßt werden. — Die

gegen Feuer zu schützenden Gegenstände werden mit dieser Fl. getränkt, wodurch sie unbrennbar werden. (D. R. P. 419096 Kl. 38h vom 20/7. 1924, ausg. 19/9. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Camille de Zuttere**, Molenbeck-Saint Jean, Belgien (Erfinder: **O. Semery**), *Holzimprägnierung*. Man vermischt Steinkohlen- oder Holzteercreosot mit beliebigem Phenolgehalt mit paraffinfreiem Braunkohlenteercreosotöl u. schweren Paraffinölen, gegebenenfalls unter Zusatz von Naphthalin, u. behandelt das Holz mit dem Gemisch bei 15° unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck derart, daß die Holzfasern eine horizontale Lage während der Imprägnierung einnehmen. — Durch den Zusatz des Braunkohlenteercreosots wird die Viscosität des gewöhnlichen Creosots herabgemindert u. ein leichteres Eindringen in das Holz ohne äußere Wärmezufuhr ermöglicht, während die Paraffinöle u. das Naphthalin ein zu schnelles Verdunsten der Phenole aus dem imprägnierten Holz verhindern. Das Naphthalin wird insbesondere in h. Gegenden zugesetzt. Die D. der Imprägnierfl. soll zweckmäßig 1,040—1,080 betragen. (F. P. 580955 vom 1/5. 1924, ausg. 20/11. 1924. Blg. Prior. 17/5. 1923. Can. P. 246163 vom 15/5. 1924, ausg. 20/1. 1925. E. P. 236328 vom 1/5. 1924, ausg. 30/7. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

**Frank Lioud**, Frankreich (Loire), *Alkohohaltiger Brennstoff*, welcher dadurch erhalten wird, daß man Alkoholdämpfe durch Rohbenzol hindurchschnattern läßt. (F. P. 593606 vom 9/12. 1924, ausg. 28/8. 1925.)

OELKER.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**Herpin**, *Anwendung von flüssiger Luft zu bergmännischen Sprengstoffen und zu Schweiß- und Schneidarbeiten*. Das Prinzip u. Anwendungsbeispiele werden gegeben. (Rev. de Métallurgie 22. 521—26. 1925.)

WILKE.

**Tenney L. Davis und Avéry A. Ashdown**, *Über die Umwandlungen des Diphenylamins während des Alterns von rauchlosem Pulver*. Vff. haben untersucht, in welcher Weise das dem rauchlosen Pulver als Stabilisator beigemengte Diphenylamin im Verlaufe des Alterns des Pulvers verändert wird. Das erste Stadium ist *Diphenylnitrosamin*, das sich leicht nachweisen läßt u. als Stabilisator ebenso wirksam ist wie Diphenylamin. Es wird von Mineralsäuren bekanntlich zu p-Nitrosodiphenylamin umgelagert, ein Vorgang, der in dem Pulver unter dem Einfluß der allmählich entstehenden HNO<sub>2</sub> u. HNO<sub>3</sub> zweifellos auch eintritt, aber von weiterer Oxydation u. Nitrierung überholt wird, wie folgenden Verss. gezeigt haben. — 1. Durch Erwärmen auf 65°, bis ein alkoh. Auszug mit alkoh. KCN Rotfärbung gab, künstlich bis annähernd zur Stabilitätsgrenze gealtertes Pulver wurde unter W. zerkleinert, getrocknet u. mit k. A. erschöpfend extrahiert. Aus dem Rückstand der alkoh. Lsg. wurden isoliert: 2,4'- u. 4,4'-Dinitrodiphenylamin, ferner ein Zers.-Prod. der Nitrocellulose, das sich bei 165—170° zers., mit Diphenylamin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Blaufärbung gibt u. wie Nitrocellulose verbrennt. — 2. Das Pulver wurde nach dem ersten Auftreten roter Dämpfe noch 240 Tage auf 65° erwärmt u. war nun ballist. wertlos. Es wurde zunächst mit W. behandelt u. gab an dieses reichlich HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, Oxalsäure u. Glykose ab. Die Extraktion der wieder lufttrockenen Substanz mit sd. A. lieferte außer reichlich Zers.-Prodd. der Nitrocellulose 2,4,4'-Trinitrodiphenylamin. Dagegen konnte die Gw. des 2,4,2'-Isomeren, das zum Vergleich dargestellt wurde, nicht nachgewiesen werden. Die übrigen Nitroverb. wurden mit den früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1051; C. 1924. I. 2915) synthet. dargestellten Präparaten verglichen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 17. 674—75. 1925. Cambridge [Mass.], Mass. Inst. of Technol.)

LINDENBAUM.

**A. B. Lorges**, *Über einige stickstoffhaltige Sprengstoffe*. Besprechung ausgewählter neuzeitlicher Sprengstoffe aromat. Natur, sowie der Azidzünder. (Rev. de chimie ind. 34. 270—72. 1925.)

HEIMANN.

**Atlas Powder Company**, Wilmington, Del., übert. von: **Millard Brandt**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Hülse für Dynamitpatronen*. Die Hülse wird aus Papier hergestellt, das auf einer oder beiden Seiten mit Kautschuk überzogen ist. (A. P. 1550670 vom 13/2. 1925, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

**George C. Hale und Frederick Olsen**, Dover, New Jersey, *Herstellung von Schießpulver*. Man behandelt ein Gemisch von Nitroguanidin u. Nitrocellulose mit einem Lösungsm. für das erstere, welches gleichzeitig ein Gelatinierungsmittel für die Nitrocellulose bildet. — Als derartige Lösungsmm. kommen z. B. in Betracht: Paratolylmethylketon, Benzaldehyd, Diacetin u. Urethan. (A. P. 1550960 vom 6/11. 1923, ausg. 25/8. 1925.) OELKER.

**Charles R. Franklin**, Dover, und **John B. Fidar**, Brooklyn, New York, *Schießpulver*, welches aus einer Mischung von etwa 80 Tln. Nitrocellulose, etwa 10 Tln. Nitroglycerin u. etwa 10 Tln. Hydrocellulose zusammengesetzt ist. Das Schießpulver zeichnet sich dadurch aus, daß es nicht hygroskopisch ist u. beim Schießen kein Mündungsfeuer gibt. (A. P. 1552601 vom 5/1. 1924, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

**Merrell-Soule Company**, Syracuse, N. Y., übert. von: **Oliver Edward Merrell**, Syracuse, *Beseitigung verdampfbarer Stoffe aus Pulvern*. Die Pulver werden in Form eines hohlen Stromes zerstäubt u. in letzteren ein Luftstrom eingeleitet. Auch wird der Pulverstrom von einem Luftstrom eingehüllt. (Can. P. 244390 vom 11/12. 1923, ausg. 11/11. 1924.) KAUSCH.

**Sprengluft-Gesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Zünder für Sprengladungen*, die nicht durch Stoß zur plötzlichen Detonation gebracht werden sollen, z. B. für solche mit fl. Luft bezw. fl. O, dad. gek., daß er aus einer Mischung aus fein gepulvertem Metall (Al, Mg u. dgl.) u. einem Oxyd oder Superoxyd (Kaliumpermanganat, Bariumsuperoxyd) besteht. — Es wird eine bedeutende Erhöhung der Sprengkraft erzielt. — Der Zünder wird zweckmäßig in langgestreckter Form in der Sprengladung gebettet u. in der Mitte gezündet, so daß die Verbrennung sich nach beiden Enden der Ladung fortpflanzt. (D. R. P. 418092 Kl. 78e vom 13/7. 1915, ausg. 8/9. 1925.) OELKER.

**Alfred Wohl**, Danzig-Langfuhr, *Sprengmischung*, bestehend aus festen Umwandlungsprodd. des Acetylens u. einer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in starker  $\text{HNO}_3$  mit oder ohne anderen Zusätzen. — Es wird ein Sprengstoff von der hohen Brisanz der Carbonsprengstoffe erhalten, der erst an der Verbrauchsstelle aus seinen Bestandteilen erzeugt werden kann. (D. R. P. 419127 Kl. 78c vom 8/8. 1924, ausg. 21/9. 1925.) OELKER.

**Verona Chemical Co.**, North Newark, New Jersey, übert. von: **Jacob Ehrlich**, Belleville, N. J., *Sprengstoff*, welcher aus einem wasserlöslichen Salz einer arom. Aminosulfosäure, z. B. dem Na-Salz der Sulfanilsäure, u. einem Sauerstoffträger besteht. (A. P. 1550064 vom 5/5. 1925, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

**Rockburst Explosives Co.**, Cleveland, Ohio, übert. von: **Edward M. Werner**, Cleveland, *Herstellung von Sprengstoffen*. Man vermischt gepulvertes  $\text{KClO}_3$  von geringem Feuchtigkeitsgehalt mit Glycerin, welches ebenfalls einen geringen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, u. setzt der Mischung ein vegetabil. Öl, Holzmehl u. Nitrobenzol zu. (A. P. 1550639 vom 4/6. 1924, ausg. 18/8. 1925.) OELKER.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Sprengstoff*, welcher aus verflüssigten, im n. Zustande gasförmigen KW-stoffen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  etc.) u. einem O-Träger zusammengesetzt ist. (A. P. 1551650 vom 26/8. 1921, ausg. 1/9. 1925.) OELKER.

**Adolphe Legay**, Montrouge, Frankr. (Seine), *Sprengstoff*, welcher aus einer mit Wachs o. dgl. behandelten Mischung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. Ammoniumperchlorat u.

einem exotherm. verbrennenden Metall zusammengesetzt ist. (Can. P. 246057 vom 3/5. 1923, ausg. 13/1. 1925.) OELKER.

**Alfred Melin**, Frankreich, *Herstellung von Sicherheitshülsen für Schießpulver, Sprengstoffe u. dgl.* Die Hülsen werden aus einem mit unentzündlichen Substanzen, z. B. Silicatlagg., imprägnierten Blatt oder Band aus Faserstoffen hergestellt, auf dem Salze in gel., pasten- oder pulverförmiger Form niedergeschlagen sind. (F. P. 594521 vom 5/3. 1925, ausg. 14/9. 1925.) OELKER.

**Leopold Lisse**, Berlin, und **Wilhelm Eschbach**, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Zünder für Sprengluftpatronen.* Um bei dem Zünder des Hauptpat. eine sichere Zündung zu gewährleisten, wird auf den Verzögerungssatz ein aus Pulver o. dgl. bestehender Hohlzylinder aufgesetzt. (D. R. P. 417807 Kl. 78e vom 8/12. 1923, ausg. 20/8. 1925. Zus. zu D. R. P. 412097; C. 1925. I. 2749.) OELKER.

**Bennett Grotta**, Tamaqua, Pa., V. St. A., *Zündsatz für Sprengkapseln*, welcher aus Knallquecksilber, Quecksilberazid u. Trinitrotoluol, Tetryl oder Hexanitrodiphenylamin besteht. (Can. P. 246338 vom 19/12. 1923, ausg. 27/1. 1925.) OEL.

**Western Cartridge Company**, V. St. A., *Detonator.* Die Zündschnurenden sind gepreßt um den Draht in Kerben. Auf dem Draht befindet sich ein die Elektrizität nicht leitender Überzug. (F. P. 591307 vom 2/1. 1925, ausg. 2/7. 1925.) K.

**John Clifford Savage**, England, *Gefärbter Rauch.* Man verdampft ein Färbemittel durch Hitze u. treibt den Dampf in die Luft. (F. P. 591113 vom 20/11. 1924, ausg. 29/6. 1925. A. Prior. 3/4. 1924.) KAUSCH.

**Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H.** und **Oscar Martiensen**, Kiel, *Kammer mit porösen Wänden zur Verbrennung für gewöhnlich explosiver Gasgemische durch einen Glühdraht, Funken o. dgl.* zum Zweck chem. Umwandlungen irgendwelcher Art, ausgenommen für Schlagwetteranzeige, dad. gek., daß die Wände ganz oder teilweise aus festen porösen Steinen von solcher Durchlässigkeit bestehen, daß in der Kammer einerseits bei der Verbrennung der Gase kein nennenswerter Überdruck entsteht, andererseits aber doch keine dauernde Verbrennung unter Flammenbildung möglich ist. — Die Vorr. kann zur Best. des Gehaltes von Gasen an explosiven Bestandteilen dienen. (D. R. P. 416818 Kl. 12g vom 27/3. 1923, ausg. 27/7. 1925.) KÜHLING.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**H. B. Stocks** und **C. V. Greenwood**, *Das Wesen der Reaktion zwischen Tannin und Kohlehydraten. I. Eine vergleichende Untersuchung über die Einwirkung von Tannin auf Gelatine und gewisse Kohlehydrate.* Tragasol — ein Galakto-Mannan — wird in wss. Lsgg. durch Tannin gefällt. Während die Tannin-Gelatine-Fällung erst in schwach alkal. Rk. bei  $p_H > 8$  unterbleibt, hört die Tragasol-Tanninfällung schon bei  $p_H > 4$  auf; sie findet also nur in ausgesprochen saurer Lsg. statt. In Gemischen von Gelatine u. Tragasol wird durch Tannin eine alle 3 Stoffe enthaltende homogene Masse ausgefällt. Gelatinefilme saugen bloß Tanninlsg. auf, ohne sich mit Tannin zu verbinden, während Tragasolfilme begierig Tannin adsorbieren u. sich mit ihm verbinden. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 315—22. 1925.) GERNGROSS.

**P. Chambard** und **E. Mezey**, *Notiz über die Gerbung in wasserfreien alkoholischen Lösungen.* In W.-freiem A. entwässertes u. mit alkoh. Tannin u. Quebracho behandeltes Hautpulver nimmt so gut wie keinen Gerbstoff auf. Es bestätigt dies die Procter-Wilsonsche Theorie, der zufolge die Gerbung durch Ausgleich der entgegengesetzten Ladungen von Haut u. Gerbstoff zustande kommt. Die Ladungen können nämlich durch elektrol. Dissoziation nur in wss. nicht in alkoh. Lsgg. entstehen. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 57—58. 1925.) GERNGROSS.

**L. Meunier und M. Queroix**, *Über die Entwicklung der Chinonlösungen*. Wenn man Haut, Gelatine oder Wolle in w. Chinonlsgg. bei einem  $pH < 7$  unter Lichtabschluß aufbewahrt, so findet Gerbung ohne Verfärbung der Lsg. durch Oxydationsprodd. statt, ein Zeichen, daß MOELLERS Ansicht (Collegium 1918. 210; C. 1918. II. 1103), Chinon gerbe bloß mittels seiner Oxydations- u. Polymerisationsprodd., unzutreffend ist. Es wird in einem Diagramm gezeigt, daß Gelatine die Hydrochinonbildung in einer Chinonlsg. von  $pH = 6$  stark vermehrt. Die Chinongerbung findet in 2 Phasen statt. Zuerst wird das *Kollagen* bei Ggw. von W. oxydiert, wobei das Chinon als H-Acceptor unter Hydrochinonbildung funktioniert. Daß W. tatsächlich für die Chinongerbung nötig ist, haben MEUNIER u. REY (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 8. 149 [1924]) dadurch gezeigt, daß trockenes Hautpulver durch trockenen Chinondampf nicht sondern nur bei Ggw. von Feuchtigkeit gegerbt wird. Die 2. Phase ist eine feste Verb. des oxydierten Proteins mit Chinon. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 26—31. 1925.) GERNGROSS.

**L. Meunier und P. Chambard**, *Herstellung des Analysenhauptpulvers*. I. Teil. *Herstellung der entmineralisierten und von ionogenen Verunreinigungen befreiten Hautsubstanz*. Die bei Gelatine erfolgreiche Loebische Methode — Waschen mit einem dem isoelekt. Punkt entsprechenden sauren W. — gelingt nicht bei Hautpulver, weil eine größere Acidität an der Oberfläche des Hautpulvers angewendet werden muß, um im Innern isoelekt. Rk. zu erreichen. Man kann die Asche jedoch bis auf 0,07% entfernen, wenn man die Blößen mit 100 cem 4—5%ig.  $NH_4Cl$ -Lsg. pro 100 g Haut entkält, sorgfältig wäscht u. dann in dest. W. mit  $CO_2$  mehrmals sättigt. Die Haut hat dann durch  $CO_2$ -Adsorption einen  $pH < 5$ , doch entweicht diese  $CO_2$  beim Trocknen. Die entmineralisierte Haut ist auffallend fäulnisresistent. (Journ. Soc. Leather Trades Chem. 9. 26—31. 1925.) GERNGROSS.

**Meunier, Chambard und Jamet**, *Herstellung des Analysenhauptpulvers*. (Vgl. vorst. Ref.). 3 verschieden vorbehandelte Häute, die mit der  $CO_2$ -Methode von Asche befreit sind, zeigen nach der Gleichgewichts- u. der Quellungsminimum-Methode einen isoelekt. Punkt von  $pH = 5,5$ . Dieser Wert stimmt mit dem Befund von GERNGROSS u. BACH (Collegium 1924. 1; C. 1924. I. 1937) überein, die aus gereinigter Haut *Gelatine* bereitet u. kataphoret. den isoelekt. Punkt 5,5 ermittelt u. ihn auch dem *Kollagen* zugeschrieben haben. Es wird eine genaue Beschreibung der Herst. des isoelekt. Hauptpulvers gegeben. Im Gegensatz zu den bisherigen Hauptpulvern liefert es überdies auch unabhängig von dem Zerkleinerungsgrad des Pulvers — vollkommen übereinstimmende Werte bei der Best. der Nichtgerbstoffe. Es wird der internationalen Kommission vorgeschlagen, dieses Standardhauptpulver offiziell einzuführen. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 200 bis 207. 1925. Lyon, Untersuchungs-Laborat. der französ. Gerberschule.) GERNGROSS.

**M. de la Bruère**, *Die Spektrophotometrie der Gerbextrakte im Ultraviolett und die  $pH$ -Werte*. An der Hand einer großen Zahl von Spektrogrammen wird gezeigt, daß die Ansicht von HUGONIN (Le Cuir technique 1925. 237), daß die Verschiedenheit der Adsorptionsspektren von Kastanien u. -Quebrachoextrakt nur durch den verschiedenen  $pH$  der Lsgg. veranlaßt sei, unrichtig ist.  $pH$  hat weder bei Gerbextrakt noch übrigens bei *Gelatine* einen Einfluß auf die Absorption im Ultraviolett. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 427—37. 1925.) GERNGROSS.

**M. de la Bruère**, *Mitteilung über die  $pH$ -Messung von Gerbextrakten*. Es werden für eine große Zahl von vegetab. Gerbextrakten die besten Bedingungen für ihre  $[H^+]$ -Messung mitgeteilt. Die Chinhydronelektrode scheint sich besser zu bewähren als die H-Elektrode, da letztere wechselnde Werte mit der Dauer der  $H_2$ -Passage liefert. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 438—48. 1925.) GERN.

**L. Meunier und André Bonnet**, *Über die Fluoreszenz des Fisetins im Wood-schen Licht*. — Anwendungen. Größtenteils wiedergegeben nach vgl. C. r. d. l'Acad.

des sciences 180. 2038; (C. 1925. II. 1657.) Mit der dort beschriebenen Methode kann man die Anwesenheit von *Quebracho* sowohl in Extrakten wie in Leder-auszügen rasch u. sicher noch in Verdünnungen 1 : 10000 feststellen. (Journ. Soc. Leather Trades Chemists 9. 340—41. 1925.) GERNGROSS.

**Dennis W. Mullen**, Brockton, Massachusetts, V. St. A., *Ausbessern von Lackleder*. Die beschädigten Stellen werden mit einem aus pflanzlichen Gummis u. Wachsen bestehenden Stift eingerieben, gebürstet u. dann mit einer Lsg. dieser Mischung überzogen. (A. P. 1551320 vom 28/11. 1924, ausg. 25/8. 1925.) FRANZ.

**Richard Hirschmann**, Wien, *Verfahren zur Entsäuerung von Leder, insbesondere Chromleder*, dad. gek., daß die von der Gerbung kommenden Häute u. Felle in W., dem nötigenfalls Leitsalze, wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zugesetzt werden können, einem elektr. Strom (zweckmäßig Gleichstrom) ausgesetzt werden, wobei die an den Stirnseiten des Bades angebrachten Elektroden durch Diaphragmen vom übrigen Badraum getrennt werden können u. zweckmäßig für eine stete Erneuerung der Badfl. Sorge getragen wird. — Z. B. werden Cr gegerbte Felle in ein 92%ig.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. enthaltendes Bad frei eingehängt u. ca. 4—5 Stdn. bei 15 Amp. u. 120 Volt Spannung der elektr. Gleichstrom hindurchgeleitet, wobei fast vollständige Entsäuerung der Felle eintritt. Der elektr. Strom entfernt die Säure in kürzerer Zeit u. vollständiger als die bisherige mechan. Entsäuerung mit Chemikalien. Gleichzeitig werden noch vorhandene Ca-Verbb. restlos aus dem Leder entfernt. (Oe. P. 99929 vom 29/3. 1924, ausg. 11/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

**Alfred Ehrenreich**, Paris, und **Kristian Bendixen**, Kopenhagen, *Leder aus Haifischhaut*. Zu dem Ref. nach F. P. 573921; C. 1925. I. 1260 ist nachzutragen, daß die Säurebehandlung auch in der Weise durchgeführt werden kann, daß die stachelige Oberseite der vorgegerbten Häute mit Säure von Zeit zu Zeit bestrichen wird, bis die Hornplättchen mit den Stacheln sich von der Oberhaut gel. haben, worauf sie durch Schrablen u. Auswaschen, gegebenenfalls in einer Walke, entfernt werden. (Oe. P. 101008 vom 18/12. 1923, ausg. 25/9. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

## XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

**Hugo Kühl**, *Die Leimstoffe als Kolloide*. Eine in der Wärme fl. 5%ig. Gelatinelsg. wird durch Zumischen frisch gefällten  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  in ihrer Klebkraft außerordentlich gesteigert. Tischlerleim klebt besser, wenn er anorgan. Kolloide enthält. Dasselbe gilt für Kaseinkaltleim. Furnierleim läßt sich aus Kasein oder Roheiweiß, Alaun,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. W. herstellen. Ausgezeichneten billigen Leim erhält man durch Auflösen für die Ernährung wertloser Fische u. von Lederabfällen in 3%ig. NaOH-Lsg. (Farbe u. Lack 1925. 378.) SÜVERN.

**E. O. Rasser**, *Fluornatrium in bezug auf seine Verwendung zu Kallleimen (Leimen, Kleistern und Klebmitteln)*. Vorschriften für Herst. verschiedener Leime werden mitgeteilt. Der Vorteil mit NaF hergestellter Leime ist die große Klebkraft, ein Nachteil besteht darin, daß z. B. Papier zu steif wird u. bei ungeleimten Papieren der Leim durchschlägt. (Kunststoffe 15. 151—53. 1925.) SÜVERN.

**H. Bechhold** und **A. Rosenberg**, *Elektro-Ultrafiltration von Gelatine und Leim*. Sie besteht in einer Kombination von Ultrafiltration u. Elektrodialyse. Bei ihrer Durchführung werden die Ultrafiltergeräte nach BECHHOLD-KÖNIG (Ztschr. f. angew. Ch. 1924. 494; C. 1924. II. 1115) mittels Eisessig-Kollodium mit einer Membran u. diese auf der Filtratseite mit einem porösen Metall- (Ag, Ni, Pt) Überzug versehen. An diesen leitenden Überzug wird z. B. die Kathode angelegt u. in die zu filtrierende Lsg., welche sich z. B. in einer Nutsche befindet, die Anode eingetaucht; während nun mit einer Vakuumpumpe angesaugt wird, wird gleichzeitig ein Gleichstrom von 115 V durchgeschickt. Die Elektrosmose fördert auf diese Weise die

Ultrafiltration u. gleichzeitig wird die Beseitigung von Elektrolyten aus dem Sol beschleunigt. Bei der Reinigung von Leim flocken globulinartige Stoffe (vgl. PRAUSNITZ, Ztschr. f. Elektrochem. 28. 27. 1922; C. 1923. III. 318) (unl. in W., wl. in  $\frac{1}{100}$ -n. HCl, ll. in  $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. verd. NaCl-Lsg.) aus, die bei schlechtem Leim 6,9%, bei gutem 2,3% der Trockensubstanz ausmachen. Die Temp. steigt bei dem Prozeß bis auf 60°. (Biochem. Ztschr. 157. 85—97. 1925. Frankfurt a. M., Inst. für Kolloidforsch.)

GERNGROSS.

**Serge de Procoudine-Gorsky** und **Nicolas Pozniakow**, Alpes-Maritimes, Frankreich, *Unlöslichmachen von Gelatine und Herstellung von Reliefbildern*. Man vermischt reinste Gelatine mit einem Silberhalogenid, daß keine Spuren eines Kolloids enthält, nach der Red. des Silberhalogenids, z. B. durch Belichten, wird die Gelatine an den Stellen, wo sich das reduzierte Silber befindet, in W. unl., während sie an den Stellen, an denen sich unverändertes Silberhalogenid befindet, in W. l. bleibt; zur Herst. von Reliefbildern bringt man die Gelatine-AgBr-Emulsion auf Papier, belichtet, entwickelt mit Pyrogallol oder Pyrocatechin, das Bild wird dann auf eine polierte Fläche aus Glas, Metall, Celluloid, gebracht u. mit W. von 45—55° gewaschen, nach dem Abziehen des Papiers wird fixiert, die Reliefbilder können als Klischees verwendet werden; das Verf. ist auch in der Zinkographie oder anderen photomechan. Vervielfältigungsverfahren anwendbar. (F. P. 589422 vom 19/11. 1924, ausg. 28/5. 1925.)

FRANZ.

**Joseph Charles Kernot**, England, *Herstellung von Leim, Gelatine und Fischmehl aus Fischabfällen*. Man behandelt die Abfälle nach gründlichem Waschen zunächst mit verd. Alkalilsgg. u. dann, nach nochmaligem Waschen mit W., mit verd. Säurelsgg., wodurch aus den Abfällen die Stoffe entfernt werden, welche dem nach den bisherigen Methoden aus Fischabfällen erzeugten Leim den unangenehmen Geruch verleihen. Die Abfälle werden dann in üblicher Weise entleimt u. die Rückstände auf Fischmehl verarbeitet. (F. P. 592603 vom 3/2. 1925, ausg. 6/8. 1925. E. Prior. 18/3. 1924.)

OELKER.

**Heinrich Renck**, Hamburg, *Druckplatten*. Chromgelatineplatten werden nach der Belichtung mit feuchtem Wasserdampf behandelt, dessen Temp. unterhalb des F. der nicht belichteten Gelatine liegt. Halogensilbergelatine wird belichtet, entwickelt, gehärtet u. erst dann mit Dampf behandelt. (A. P. 1547446 vom 25/4. 1922, ausg. 28/7. 1925.)

KÜHLING.

**Henry V. Dunham**, Mount Vernon, New York, *Herstellung eines als Kleb- und Bindemittel geeigneten Caseinpräparates*. Man behandelt Casein mit einem Überschuß von kaust. Alkali u. W., erhitzt bis zur NH<sub>3</sub>-Entw. u. gibt schließlich ein Ammoniumsalz, wie NH<sub>4</sub>Cl, hinzu. (A. P. 1551471 vom 22/3. 1923, ausg. 25/8. 1925.)

OELKER.

**Henry V. Dunham**, Mount Vernon, *Herstellung eines Klebmittels aus Stärke*. Man behandelt die Stärke mit einem Alkalisaccharat u. erhitzt die M. mit W. unter Rühren bis zur Sprengung der Stärkekörner. (A. P. 1551472 vom 5/10. 1923, ausg. 25/8. 1925.)

OELKER.

**Canadian Westinghouse Company, Ltd.**, Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Edward Robert Schmid**, Verona, N. J., V. St. A., *Bindemittel*, welches aus einer l. Substanz, einem geeigneten Füllmittel u. einem flüchtigen Lösungsm. für erstere u. einer Substanz zusammengesetzt ist, welche eine zu schnelle Verdampfung des Lösungsm. verhindert. (Can. P. 244584 vom 15/12. 1923, ausg. 18/11. 1924.)

OELKER.

**James Ralph jr.**, San Francisco, übert. von: **Otis Johnson**, San Francisco, Calif., *Kleb- und Bindemittel*. Zur Herst. desselben wird der bei der Ölextraktion



von Sojabohnen erhaltene Rückstand gemahlen u. mit  $\text{Ca(OH)}_2$  u.  $\text{NaF}$  vermischt. (Can. P. 245234 vom 30/5. 1924, ausg. 9/12. 1924.) OELKER.

**Colco Chemical Company, Inc.**, übert. von: **Julius G. Collins**, Topeka, Kansas, *Mittel zur Verhütung des Gefrierens und Undichtwerdens von Radiatoren.* Man stellt eine Mischung von  $\text{NaCl}$  (100 Pf.) u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (calc.) (3 Pf.) her, mahlt diese u. löst sie u. zwar je 2 Pf. in einer Gallone W., rührt, läßt 12 Stdn. oder länger stehen u. filtriert die Lsg. vom Nd. ab. (Can. P. 246215 vom 1/10. 1923, ausg. 20/1. 1925.) KAUSCH.

## XXIV. Photographie.

**T. Slater Price** und **S. O. Rawling**, *Die Theorie der photographischen Empfindlichkeit.* Vff. geben einen Überblick über die geschichtliche Entw. der Theorien von der Entstehung des latenten Bildes; folgende Anschauung wird als die wahrscheinlichste bezeichnet: Das Licht zersetzt das  $\text{AgBr}$  in  $\text{Ag}$  u.  $\text{Br}$ . Durch das photochem. entstandene  $\text{Ag}$  werden die Träger der Empfindlichkeit, die Kerne, bis zur Entwickelbarkeit vergrößert, es entstehen sog. Zentren. Die Lichtenergie wird vom ganzen  $\text{AgBr}$ -Korn absorbiert; durch strahlungslose Zusammenstöße wird die Energie bis in die Nähe eines Kernes weitergegeben, an der Grenze entsteht  $\text{Ag}$ , u. der Kern wird vergrößert. Die Kerne entstehen durch Adsorption u. Rk. einer in der Gelatine vorhandenen Substanz mit dem  $\text{AgBr}$ . Die durchschnittliche Anzahl der Kerne auf großen Körnern ist größer als auf kleinen bei derselben Emulsion; deshalb sind grobkörnige Emulsionen meist empfindlicher. Je größer die Kerne sind, um so größer ist die Empfindlichkeit. Außerdem stehen bei großen Körnern den Kernen mehr zersetzbare Molekeln in der Nachbarschaft zur Verfügung, auf deren Kosten sie sich vergrößern können. Nach SHEPPARD kommt dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  die Rolle des Trägers der Empfindlichkeit zu; in der Gelatine wurde ein Gehalt von *Allyl-i-thiocyanat* (*Allylsenföl*) nachgewiesen; diese geben bei der Fabrikation mit dem  $\text{AgBr}$  Kerne von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Andere Schwefelverb. können in derselben Weise wirken, ebenso analoge Verb. des  $\text{Se}$  u.  $\text{Te}$ . Durch die Anwesenheit eines  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Kernes wird im Krystallgitter des  $\text{AgBr}$  eine Verlagerung verursacht, dadurch entsteht eine Instabilität (vgl. HEVESY, Ztschr. f. physik. Ch. 101. 337; C. 1923. I. 385) mit den oben gekennzeichneten Folgen. (Nature 116. 281—82. 1925.) KELLERMANN.

**E. P. Wightman**, **A. P. H. Trivelli** und **S. E. Sheppard**, *Studien über die photographische Empfindlichkeit.* VII. *Die Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Einsicht-Silberhalogenidplatten.* (VI. vgl. Journ. Franklin Inst. 200. 51; C. 1925. II. 1919.) Die Möglichkeit, photograph. Platten durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu schwärzen, hat zu verschiedenen Theorien Anlaß gegeben; man hat vermutet, daß es sich um einen rein chem. Effekt handelt. Danach bestünden die  $\text{Ag}$ -Keime aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{AgOH}$  u. die Wrkgg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  wären einander vollkommen ähnlich. Vff. bestreiten das; bei  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  wird eine komplexe, unbeständige  $\text{Ag}$ -Verb. gebildet, bei  $\text{H}_2\text{O}_2$  handelt es sich jedoch wahrscheinlich um Chemiluminescenz. Der Einfluß der  $[\text{H}^+]$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird untersucht; selbst bei großer Variation von  $p_{\text{H}}$  ist die Änderung der Schwärzung gering. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß adsorbiertes  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Entwicklungsvorgang Chemiluminescenz gibt, wird die Platte vor der Entw. mit stark verd. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gebadet. Der Schwärzungseffekt wird dadurch nicht geändert, es liegt also auch keine Chemiluminescenz mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  vor. An Einsichtplatten wird nur eine sehr geringe Wrkg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beobachtet. Gelatine hat keinen Einfluß, ebensowenig ihr Aschengehalt. Auch die Konz. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in weiten Grenzen ohne Einfluß. Ein Vergleich der Lichtmengen, die nötig sind, um auf Einsicht- u. auf Vielschichtplatten die gleiche Schwärzung zu erzeugen, ergibt das Verhältnis 1000 : 1. Daraus könnte

geschlossen werden, daß bei den verschiedenen Platten auch die Prodd. aus Konz. u. Einwirkungsdauer von  $H_2O_2$  in demselben Verhältnis stehen müßten. Es zeigt sich jedoch, daß selbst ein Verhältnis von 5000 : 1 nicht genügt, um die gleiche Schwärzung zu erzeugen. Mit Platten, die eine Dicke von 3—4 Schichten haben, wird die Existenz eines Maximums in der Kurve festgestellt, welche die Schwärzung in Beziehung zur Einwirkungsdauer des  $H_2O_2$  darstellt. Schließlich wird gefunden, daß die Wrkg. von Licht u.  $H_2O_2$  zusammen größer ist als die aus der Summe der einzelnen Einflüsse erhaltene. Es wird vermutet, daß das Licht nicht nur ein entwickelbares latentes Bild erzeugt, sondern auch ein unentwickelbares; das letztere wird durch  $H_2O_2$  in den entwickelbaren Zustand übergeführt. Eine einwandfreie Erklärung aller Tatsachen läßt sich noch nicht geben. (Journ. Franklin Inst. 200. 335—48. 1925.)

KELLERMANN.

H. Stammreich und H. Thüring, *Untersuchungen über die Wirkung von Desensibilisatoren auf sensibilisierte Platten*. Vf. prüfen die Frage, ob sich die Desensibilisation durch einen Farbstoff auf einen bestimmten Spektralbezirk beschränkt oder von der Wellenlänge des Lichts unabhängig ist. Es ergibt sich, daß die größte Desensibilisationswrkg. der Farbstoffe im Ultraviolett u. im Blau liegt; *Tetramethylsaffranin* u. *Nilblau 2B* zeigen die günstigsten Wrkgg. Bei panchromat. Platten muß die Konz. des Desensibilisators erheblich gesteigert werden. Ferner wird festgestellt, daß Farbstoffe, die für sich allein nicht sensibilisieren, als Zusatzsensibilisatoren geeignet sein können für Platten, die z. B. mit *Erythrosin* oder *Dicyanin A* sensibilisiert sind. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 363—67. 1925.)

KELLERMANN.

J. Eggert und J. Reitstötter, *Die photographische Wirksamkeit von Methylenblau als Adsorptionseffekt*. LÜPPO-CRAMER fand, daß beim Baden von Bromsilbergelatineplatten in wss. Methylenblauslg. 1. Die Empfindlichkeit der Emulsion abnimmt, 2. die Platte bei der Entw. einen Schleier erhält. Vf. deuten beide Effekte als Folge der Adsorption des Methylenblau am AgBr-Korn. Methylenblau wird prakt. quantitativ adsorbiert. Beide Effekte treten ein, wenn im Mittel 5000 Moleküle auf ein AgBr-Korn kommen; das entspricht einer Oberflächenbesetzung von etwa 0,01%. Der zweite Effekt, daß ein Korn entwickelbar wird, wenn Methylenblau an ihm adsorbiert ist, scheint auf der Ggw. von Schwefel im Methylenblau zu beruhen u. steht in Analogie zu der Ag-Katalyse des gleichen Prozesses. Warum die katalyt. Einflüsse von Licht u. Methylenblau sich nicht addieren, muß noch geklärt werden. Eine Filterwrkg. des Farbstoffs kommt hierfür nicht in Frage. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 298—305. 1925. Berlin-Treptow, Photochem. Lab. der A.-G. f. Anilinfabrikation.)

LESZYNSKI.

George B. Harrison, *Photographische Sensitometrie mit fluoreszierenden Ölen*. Infolge der Absorption der Gelatine versagt die übliche photograph. Sensitometrie im Kurzwelligen von etwa 2400 Å an. Man kann nun eine gewöhnliche photograph. Platte noch bis fast 500 Å empfindlich machen, indem man sie mit einer Schicht eines fluoreszierenden Öles bedeckt, das die Wellenlängen des aufgesandten Lichts in photograph. wirksame verwandelt. Eine systemat. Unters. soll diese Methode für quantitative Unterss. nutzbar machen, u. Vf. beginnt mit einer Unters. des Gebiets von 2400—2200 Å. Vf. untersucht Gradation u. Empfindlichkeit bei der Einw. von verschiedenen Ölsorten auf drei verschiedene Plattentypen. Bei gleichmäßiger Schichtdicke sind Ölplatten mit einer Genauigkeit bis zu 1% für Photometrie im untersuchten Spektralgebiet geeignet. Für Intensitätswechsel im Verhältnis 1 : 30 gehorchen diese Platten innerhalb der Versuchsfehler dem Reziprozitätsgesetz. Einzelne Öle schwächen oder verstärken die Empfindlichkeit je nach der Intensität des aufgesandten Lichts. Da der Umkehrungspunkt von der Wellenlänge abhängig ist, ergibt sich eine Anwendungsmöglichkeit dieser Öle zur Er-

zeugung gleichmäßiger Spektren. (Journ. Opt. Soc. America 11. 113—23. 1925. Jefferson, Physical Laboratory. HARVARD University.) LESZYNSKI.

**Luigi Gorini und Alfredo Dansi**, *Über die Wirkung der Farbstoffe auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine*. Die Hypothese LÜPPO-CRAMERS, die die desensibilisierende Wrkg. der Farbstoffe der Anwesenheit u. Anzahl der Aminogruppen im Farbstoffmolekül zuschreibt, wird einer näheren Betrachtung unterzogen. — Es werden Bromsilbergelatineplatten in Lsgg. (1 : 20000) folgender Farbstoffe eingetauscht: Safranin, Safraninon, Phenosafranin, Toluosafranin, Aminosafrafin, Diaminosafrafin, Naphthosafranin, Pinacriptol, Pinacriptol „grün“, Pinacriptol „gelb“, Aurantia, — u. nach dem Trocknen durch ein Funkenspektrum belichtet. Die Belichtungsdauer wird zwischen 30—240 Sek. variiert u. die Schwärzung der Platten für die einzelnen Farben des Spektrums in Diagrammen niedergelegt. — Die Einreihung der Platten nach wachsender Desensibilisierung zeigt Widersprüche mit der Lüppo-Cramerschen Theorie, wodurch die Vf. zur Feststellung gelangen, daß eine Erklärung der desensibilisierenden Wrkg., die ausschließlich auf der chem. Formel basiert, unzulänglich sei. (Rivista Fotografica Italiana 1925. 8 Seiten. Sep.) GERNGROSS.

**Lüppo-Cramer**, *Zur Kenntnis des Entwicklungsvorganges*. Allgemein angenommen wird die Theorie von OSTWALD u. SCHAUM, wonach etwas AgBr in Lsg. geht; mit dem Entwickler entsteht eine übersättigte Lsg. an Ag, das sich dort absetzt, wo Keime vorhanden sind. Damit ist der grundsätzliche Gegensatz zwischen chem. u. physikal. Entw. beseitigt, trotzdem besteht in der Praxis ein erheblicher Unterschied zwischen beiden Entwicklungsarten. Das hat seinen Grund darin, daß bei der chem. Entw. eine durchgreifende Red. des Kornes stattfindet, während bei der physikal. nur die Oberfläche reduziert wird. Aus diesem Grunde ist der Unterschied zwischen chem. u. physikal. Entw. bei feinkörnigen Emulsionen weniger ausgeprägt. Die Entw. mit naszierendem Ag in saurer Lsg. ist ausschließlich physikal., in alkal. Lsg. können auch die gebildeten Komplexsalze mit reduziert werden. Mit Hydrochinonentwickler wird das reduzierte Ag unter gewissen Umständen farbig. Durch Zusatz von Neutralsalzen; z. B. KNO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann die Entw. beschleunigt werden, ebenso durch Zusatz von gewissen Farbstoffen. Andere Farbstoffe zeigen aber gerade die gegenteilige Wrkg.; eine Erklärung für dieses Verhalten kann noch nicht gegeben werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 368—76. 1925.) KELLERMANN.

**Gabriel A. Rousseau**, *Verfahren für Farben-Momentaufnahmen*. Das Verf. basiert darauf, daß eine photograph. Platte im allgemeinen die u. nur die sichtbaren Strahlen durchläßt, für die sie nicht empfindlich ist. Drei übereinander liegende Filme werden gleichzeitig belichtet. Der oberste Film hat eine normale Emulsion, wird also ein Bild der blauen u. violetten Strahlen geben. Der zweite Film hat eine grün- u. gelbsensibilisierte Emulsion; da zu ihm keine blauen u. violetten Strahlen mehr gelangen, wird er ein Bild der grünen u. gelben Strahlen geben. In analoger Weise wird der dritte Film, der für Rot sensibilisiert ist, ein Bild der roten Strahlen geben. Die Weiterbehandlung kann nach einem der üblichen Dreifarbenverfahren erfolgen. Um die Absorptionen zu vervollständigen, befindet sich zwischen dem ersten u. zweiten Film eine dünne Auraminschicht, zwischen dem zweiten u. dritten eine Fuchsinschicht. Nach diesem Verf. kann man mit den drei Filmen wie mit einer gewöhnlichen photograph. Platte photographieren. Man kann Momentaufnahmen machen u. Vf. glaubt an eine Anwendungsmöglichkeit für die Kinematographie. (C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 110—12. 1925.) LESZYNSKI.

**Leopold Johan Gerard van Ewyk und Hendrik Jacobus Prins**, Holland, *Photographisches Verfahren*. Eine lichtempfindliche Platte, Film o. dgl. wird unter

solchen Bedingungen belichtet, daß ein Teil des lichtempfindlichen Stoffes unverändert bleibt, entwickelt, ausgewaschen u. von neuem, diesmal aber stärker belichtet. Es wird nun mit einem Bleichmittel, z. B. Bichromat u. HNO<sub>3</sub>, behandelt gewaschen, entwickelt, wieder gewaschen, fixiert, von neuem gewaschen u. getrocknet. (F. P. 591312 vom 2/1. 1925, ausg. 2/7. 1925. E. Prior. 2/1. 1924.) KÜ.

**Jesus Gomez Segarra**, Spanien, *Wiedergewinnen des Silbers aus Abfällen photographischer Verfahren*. Die Abfälle werden mit Alkalipolysulfid oder anderen leicht Schwefel abspaltenden Stoffen behandelt. Es bildet sich Ag<sub>2</sub>S, das durch Verschmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaNO<sub>3</sub> in Metalli, mit PbO in eine Legierung von Ag u. Pb verwandelt wird, aus der das Ag in bekannter Weise gewonnen wird. (F. P. 591546 vom 12/1. 1925, ausg. 6/7. 1925.) KÜHLING.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: **Walter Frankenburger**), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung lichtempfindlicher Präparate zur Verfertigung von Lichtbildern*, 1. dad. gek., daß man als lichtempfindliche Substanz Eisencarbonyl verwendet. — 2. dad. gek., daß man die belichteten Präparate durch Behandeln mit Fll., welche das unbelichtete Eisencarbonyl entfernen, fixiert. — Das Carbonyl wird mit oder ohne Bindemittel auf Papier, Glas o. dgl. aufgebracht. Zum Auswaschen des nicht belichteten Carbonyls dient W., Bzl., A., Bzn. usw. (D. R. P. 416995 Kl. 57b vom 10/8. 1924, ausg. 4/8. 1925.) KÜHLING.

**M. Martinez**, London, *Lichtempfindliche Schichten*. Auf einem Träger wird mittels eines Bindemittels Hg(CN)<sub>2</sub> oder eine Mischung von Hg(CN)<sub>2</sub> mit oxalsaurem, weinsaurem, Brom- oder Chloralkali, einem organ. Eisensalz, Chloral, AgNO<sub>3</sub> oder mehreren dieser Stoffe, gegebenenfalls auch etwas Oxal-, Essig- oder Weinsäure, NaSO<sub>3</sub>, Natriumphosphat, SnCl<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> u., als Beschleuniger, HCOOH oder einem ihrer Salze, CH<sub>3</sub>OH, Aceton o. dgl. oder einer Mischung von bas. Hg(CN)<sub>2</sub> u. Fluorescein befestigt. Nach der Belichtung wird mit W. gewaschen oder mit der Lsg. eines der nachstehenden Fixiermittel behandelt: Essigsäure, Blei- oder Chromacetat, HCl, AsO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Alkalichlorid, Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>3</sub> bezw. AgNO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Auch kann durch Pressen der feuchten Schicht gegen eine Silber- oder versilberte Platte fixiert werden. (E. P. 232307 vom 9/1. 1924, ausg. 14/5. 1925.) KÜ.

**Max Wieland**, Berlin-Tempelhof, *Chromatleim-Druckplatten für Hand- oder Preß-Tiefdruck*. (Schwz. P. 110953 vom 31/10. 1924, ausg. 16/7. 1925. D. Prior. 13/11. 1923. — C. 1925. II. 380.) KÜHLING.

**Selik Schapovaloff**, Bern, Schweiz, *Kopierverfahren zur Herstellung von mehrfarbigen Kinofilmen*. Sämtliche Schichten des herzustellenden farbigen Kinofilms werden nacheinander auf dem zu kopierenden Kinofilm gebildet, indem jede lichtempfindliche Schicht für sich fl. aufgetragen, getrocknet, belichtet u. entwickelt wird, hierbei bleiben die Schichten während dieser Maßnahmen mit dem kopierenden Kinofilm in unmittelbarer Verb. u. werden als zusammenhängende Schichtenfolge von ihm abgezogen. (Schwz. P. 111137 vom 3/6. 1924, ausg. 16/7. 1925. D. Prior. 6/6. 1923.) FRANZ.

**Paul Plagwitz**, Berlin-Steglitz, *Abschwächen von photographischen Negativen, Diapositiven, Filmen, Bromsilber- und Gaslichtbildern*, 1. dad. gek., daß diese mit einem tunlichst mildwirkenden Abschwächer u. gleichzeitig oder vorangehend mit Chromaten oder Bichromaten der Alkalien behandelt werden. — 2. dad. gek., daß die Silberbilder mit einer Lsg. von J<sub>2</sub>, KJ u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> behandelt werden. — 3. dad. gek., daß die Behandlung mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> der Behandlung mit J-KJ vorangeht. — Die Abschwächlsg. kann Zucker enthalten. (D. R. P. 417872 Kl. 57b vom 16/8. 1924, ausg. 19/8. 1925.) KÜHLING.