Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. **Nr. 5.** **3. Februar.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. P. Jorissen, *Über die Auslöschung von Flammen. (Eine historische Bemerkung).* Hinweis auf einige Beobachtungen von THEOPHRASTOS (400 v. Chr.), DAVY (nach 1800), CAVENDISH (1766), RUTHERFORD (1772), PRIESTLEY (1775) u. MARAT (1779), die bisher teilweise in Vergessenheit geraten waren. (Chem. Weekblad **22**. 576—77. 1925. Leiden.) GROSZFELD.

Charles Albert Browne, *Das Leben und die Verdienste in der Chemie von Frederick Accum.* Historisches über den am 29/3. 1769 in Bückeburg geborenen Chemiker, der später lange in London tätig war u. als Professor in Berlin am 28/6. 1838 starb. (Journ. Chem. Education **2**. 829—52. 1925. Washington [D. C.], Bureau of Chem.) BEHRLE.

H. B. D., *Francis Jones. (1845—1925.)* Nachruf. (Nature **116**. 720—21.) Jos.

Henri Wuyts, *René Lucion* †. Nachruf für *René Lucion* 1854—1925, langjähriges Mitglied der Société Chimique de Belgique u. Leiter des Laboratoriums der Société Solvay. (Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 219—20. 1925.) LASCH.

E. Gehrcke, *Otto Lummer* †. Lebensbeschreibung u. Würdigung der Arbeiten LUMMERS auf den Gebieten der Interferenz, Photometrie, Optik, Temperaturstrahlung, Akustik u. das Verzeichnis seiner Werke mit Ausnahme der Patentschriften. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 482—88. 1925.) SITTIG.

D. Vorländer, *An die Nomenklaturkommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin.* Vf. macht folgende Vorschläge: 1. Die Bezeichnung „Ammin" für komplexförmig gebundenes NH_3 wegen ihres Gleichklangs mit Amin durch „Ammon", Plural „Ammone", zu ersetzen. Verwechselung mit Ammoniumverbb. sei nicht zu befürchten, z. B. könne Salmiak als Ammonhydrochlorid oder Ammoniumchlorid bezeichnet werden. — 2. Die Bezeichnung „Basen" für salzbildende N-Verbb., die doch keine Basen sind, fallen zu lassen u. nur von „Aminen" oder allgemein von „Stickstoffverbb." zu sprechen. Amin. u. bas. Eigenschaften sind verschiedene Begriffe. — 3. Die häufig verwendeten Bezeichnungen „Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfhydrat" usw. durch „Hydrochlorid, -bromid, -jodid, -sulfid" zu ersetzen u. mit dem Worte Hydrat nichts anderes als eine Wasserverb. zu bezeichnen. — 4. Mit „Hydrierung" oder „Hydrieren" nie etwas anderes als eine H-Anlagerung, mit „Hydro"- stets eine H-Verb. zu bezeichnen (abgesehen von Hydrolyse). Das von ERDMANN vorgeschlagene Wort „Hydrogenierung" ist dann überflüssig. Namen wie „Hydracrylsäure" sind falsch. Anlagerung von W. = „Hydratisierung." (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1154—55. 1925. Halle, Univ.) LINDENBAUM.

Hamilton P. Cady und **Robert Taft**, *Elektronation.* Zur Vermeidung der Bezeichnungen Oxydation u. Reduktion, mit denen im landläufigen Sinne irreführenderweise die Aufnahme von O u. H verknüpft ist, schlagen Vff. den Ausdruck „*Elektronation*" („electronation") vor. Sie verstehen darunter die Addition eines Elektrons (oder mehrerer) durch ein Element, entsprechend der Red. Für die Entfernung eines oder mehrerer Elektronen, entsprechend der Oxydation, prägen sie den Ausdruck „Deelektronation" (de-electronation). (Science **62**. 403—4. 1925. Kansas, Univ.) HANTKE.

Raymond Szymanowitz, *Demonstrationsapparat zur gleichzeitigen Darstellung der Halogene.* (Journ. Chem. Education **2**. 440—41. 1925. Newark [N. J.].) Behrle.

Alfred T. Larson, *Die direkte Synthese des Ammoniaks: ein Vorlesungstischexperiment.* Vf. beschreibt einen App. (Abb.) zur Demonstration der katalyt. B. von NH_3 aus seinen Elementen, der sowohl auf dem Vorlesungstisch als auch als Laboratoriumsübung verwendbar ist. (Journ. Chem. Education **2**. 285—88. 1925. Washington [D. C.], U. S. Dep. of Agric., Fixed Nitrogen Res. Lab.) Behrle.

G. O. Higley, *Ein verstellbares Atommodell.* Beschreibung u. Abbildung eines Modells, bei dem der Atomkern für alle Elemente derselbe bleibt u. die Elektronen der verschiedenen Außenhüllen verstellbar sind. (Journ. Chem. Education **2**. 499—500. 1925. Delaware [O.], Ohio Wesleyan Univ.) Behrle.

Edward Le Roy Moore, *Eine neue Methode zum Unterricht über Atome und Moleküle.* Vf. möchte bei der Einführung von Atomen u. Molekeln im Chemieunterricht an Stelle des Beispiels der Zers. von H_2O die Vereinigung von H_2 u. Cl_2 in Verbindung mit Avogadros Hypothese setzen. (Journ. Chem. Education **2**. 248—54. 1925. San Diego [Cal.], San Diego High School.) Behrle.

Worth H. Rodebush, *Eine kompakte Anordnung des periodischen Systems.* Vf. gibt für Unterrichtszwecke eine Anordnung, die zu veranschaulichen sucht 1. die aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen, 2. die Rydbergperioden, 3. die Gruppierung der Elektronen um den Kern, 4. die Anzahl der Valenzelektronen, 5. die tatsächlichen chem. Ähnlichkeiten u. 6. den Grad, den die Elemente an der Eigenschaft besitzen, die man gewöhnlich als Elektronegativität bezeichnet. (Journ. Chem. Education **2**. 381—83. 1925. Urbana [Ill.], Univ.) Behrle.

H. A. Geauque, *Eine Klassifizierung der Elemente in Bezug auf ihre Eigenschaften.* Tafel zur Erleichterung des Unterrichts. (Journ. Chem. Education **2**. 464—66. 1925. Galesburg [Ill.], Lombard Coll.) Behrle.

Ignacio Puig, *Bestimmung der Reaktionskoeffizienten durch positive und negative Valenzen.* Der vorliegende Teil der Arbeit behandelt die *Valenzen* der Elemente, wie sie in den verschiedenen Verbb. auftreten. Vf. unterscheidet zwischen möglichen u. (tatsächlich u. scheinbar) betätigten Valenzen u. erläutert diese Begriffe an Beispielen. Weiter werden Regeln angegeben, die zur Erkennung von Zahl u. Vorzeichen der Valenzen der Elemente in den einzelnen Verbb. dienen. (Quimica e Industria **2**. 281—83. 1925.) Hantke.

Henry E. Armstrong, *Die Bedingungen für eine chemische Veränderung.* Der Vf. wendet sich in einem stark polemischen Brief gegen die derzeitige Richtung in der Chemie u. Physik u. betont erneut seine seit 40 Jahren vertretene Auffassung über die Theorie der chem. Wrkgg. Nach seiner Meinung ist jede chem. Wrkg. elektrolyt. Natur, zu ihrem Zustandekommen ist daher stets W. u. ein Elektrolyt notwendig. Vf. findet eine Bestätigung seiner Theorie in den Trocknungsverss. von Baker, der zeigen konnte, daß viele Rkk. bei weitgehender Trocknung nicht mehr stattfinden. Nach Ansicht der Vff. soll vollständig trockner O_2 mit trocknem H_2 nicht reagieren. Vor 3 Jahren zeigten aber Coehn u. Tramm, daß O_2 u. H_2 nicht allein miteinander reagierten, wohl aber bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht u. zwar in derselben Weise gleichgültig ob sie trocken oder feucht waren. Neuerdings zeigte aber wiederum Baker, wie der Vf. mitteilt, daß O_2 u. H_2 nach einer Trocknung von 13 Wochen auch bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nicht mehr reagierten, während bei schlechter Trocknung die Rk. eintrat. In diesen Versuchsergebnissen sieht der Vf. eine neue Stütze seiner Theorie. (Nature **116**. 537. 1925.) Steiner.

D. Alexejew, *Über die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen.* Der *Mechanismus der monomolekularen Gasrkk.* wird erklärt durch den Zusammenstoß von energiereicheren Moll. des Reaktionsprod. mit den gewöhnlichen Moll. des re-

agierenden Stoffes, ohne die Annahme einer Aktivierung durch die Hohlraumstrahlung heranzuziehen. Zwischen den Gasrkk. 1. u. 2. Ordnung besteht hiernach also kein prinzipieller Unterschied. Die Verteilung der Energie zwischen den Gasmoll. geht mit Schallgeschwindigkeit vor sich. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 119—22. 1925. Perm, Phys.-chem. Lab. der Univ.) Hantke.

W. F. G. Swann, *Eine Ableitung von Sahas Gleichung für Temperatur-Ionisierung.* Vf. gibt eine einfache mathemat.-thermodynam. Ableitung der Sahaschen Gleichung für die bei sehr hohen Tempp. sich einstellenden Gleichgewichte zwischen Gasatomen- bezw. Molekeln einerseits, deren Ionen u. abgespaltenen Elektronen andrerseits. (Journ. Franklin Inst. **200**. 591—94. 1925.) Frankenburger.

Hans Fränz und **Hartmut Kallmann**, *Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen.* Vff. diskutieren auf Grund molekularkinet.-thermodynam. Betrachtungen die Möglichkeiten für das Zustandekommen des nichttherm. Leuchtens molekularer chem. Rkk. im Gasraum u. untersuchen, welche Einzelprozesse der Rk. in der Hauptsache für die Anregung einer Strahlung in Betracht kommen. Es wird eine Methode zur Unters. von Gasrkk. auf ihre Elementarprozesse angegeben. Experimentell lassen sich die theoret. Erwartungen durch die Anregung der Resonanzlinie 2537 Å des Hg bei der Rk. zwischen Na-Dampf u. Chlor u. deren Nichterscheinen bei der Rk. zwischen Na-Dampf u. Brom bestätigen. Bei den Rkk. zwischen *Hg-Dampf* mit *Brom-* u. *Joddampf* werden, analog den Feststellungen von Haber u. Zisch (Ztschr. f. Physik **9**. 302; C. **1923**. I. 720) für die Rk. mit Chlor keine Linien-, sondern Bandenspektren beobachtet, zu deren energet. Erklärung man das Zusammenwirken zweier Elementarprozesse annehmen muß. Auch für alle sonstigen Anregungserscheinungen, z. B. die bei den mit *Na-Dampf* ausgeführten Rkk. auftretenden, werden die Energiebilanzen diskutiert. Bei der Quecksilber-Chlorrk. stimmt das in der Flamme auftretende Bandenspektrum mit demjenigen einer elektr. Entladung in Hg-Cl_2-Dampf überein, während bei der Hg-Br_2 u. HgJ_2 auftretenden Flammenspektren von den Entladungsspektren verschieden u. nach Rot zu verschoben sind. Auch in der Hg-Cl_2-Flamme vermag ein zweites, röteres Spektrum aufzutreten. Die Anregung einiger Kohlenstoffspektren, des Cyan- u. Kupferchloridspektrums in der Na-Cl_2-Flamme wird beobachtet. (Ztschr. f. Physik **34**. 924—50. 1925. Kaiser Wilhelm Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Frankenburger.

F. A. Henglein, *Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen.* II. Nach Versuchen mit **G. Hähnel**. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **115**. 91; C. **1925**. I. 2606.) Vf. bestimmt mittelst eines Gasvolumenometers die DD. der Alkalihalogenide bei 0°, —79° u. —184° u. berechnet daraus die Ausdehnungskoeffizienten: *LiF* $\alpha \cdot 10^6$ von 0 bis —79° gleich 92. —79° bis —184° gleich 61; *LiCl* 122, 100; *LiBr* 140, 118; *LiJ* 167, 141; *NaF* 98, 68; *NaCl* 110, 93; *NaBr* 119, 107; *NaJ* 135, 123; *KF* 100, 79; *KCl* 101, 89; *KBr* 110, 101; *KJ* 125, 116; *RbCl* 98,5, 91,5; *RbBr* 104, 97; *RbJ* 119, 112. (Vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 424; C. **1925**. II. 2194.) (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 285—92. 1925. Danzig, Techn. Hochsch.) Ulmann.

Wheeler P. Davey, *Plastizität von Einkrystallen.* Es wird eine Theorie entwickelt, welche die Größe der Plastizität aus der Krystallstruktur bestimmen läßt. Duktile Metalle weisen flächenzentr. nicht plast. Metalle raumzentr. kub. Struktur auf. Die Plastizität wird verursacht durch das Gleiten der Krystalle an angrenzenden Flächen, welche die größte Atombesetzung haben. Die Theorie wird am Beispiel des Zn, Mg, Co, Fe, NaCl u. Calcit veranschaulicht; sie wird den Tatsachen — mit Ausnahme des Fe, das auch sonst viel Abweichungen zeigt — in allen Fällen gerecht. (Journ. Physical Chem. **29**. 1211—14. 1925. New York, General Electric Co.) Hantke.

Wilder D. Bancroft und **L. E. Jenks**, *Die Plastizität von Ton.* Vff. nehmen an, daß die *Plastizität von Ton* durch eine gelatinöse Masse hervorgerufen wird, die beim Brennen im Gegensatz zu feuchtem geformtem Sand den Ton in seiner Gestalt erhält. Diese Gelatine besteht nach Ansicht der Vff. aus *Hydroxyden des Al oder Si* u. außerdem enthält sie geringe Mengen Elektrolyt u. organ. Substanz, „Humus". — Verss. von Jenks zeigen, daß Zusätze von $^1/_4$% *Li-Salz* zu nichtplastischem Kaolin diesem einen beträchtlichen Grad von Plastizität verleihen. Doch reagieren andere nichtplast. Tonarten nicht in dieser Weise mit dem Li-Salz, so daß die Ggw. von Humus für die Plastizität von Bedeutung zu sein scheint. (Journ. Physical Chem. **29**. 1215—16. 1925. Cornell University.) Hantke.

Carl Bergquist, *Plastizität von Stärkekleister.* Es wird die *Plastizität* einer 7%ig. *Stärkelsg.* im Plastometer von Bingham untersucht. (Journ. Physical Chem. **29**. 1264—65. 1925. Edgewater N. J. Corn Products Refining Co.) Hantke.

Chas. S. Venable, *Plastizität, angewandt auf Viscose und Kunstseide.* An Hand von Streckverss. wird gezeigt, daß *Viscoseseide* entschieden plast. Natur ist. Ihre Plastizität wird in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt untersucht: mit steigendem Wassergehalt nimmt der Wert der inneren Reibung ab u. die Beweglichkeit zu. — Weiterhin werden Lsgg. von 7,7%ig. techn. *Cellulose* nach der Methode des Durchfließens durch Capillaren bei verschiedenem Druck auf ihre Plastizität untersucht, wobei festgestellt wird, daß diese Lsgg. gut den Gesetzen für viscose Fll. folgen. Der Einfluß der Temp. zwischen 12 u. 24° u. der Effekt des Alterns auf die Fluidität werden ebenfalls gemessen. (Journ. Physical Chem. **29**. 1239—43. 1925.) Hantke.

S. E. Sheppard und **E. K. Carver**, *Plastizität in Bezug auf Cellulose und Cellulosederivate.* Es wird nachgewiesen, daß *Cellulose*lsgg. in Kupferoxydammoniak ein typ. plast. Verh. zeigen. An Filmen von *Celluloseacetat* u. *-nitrat* werden Messungen des *Elastizitätsmoduls* unternommen; sie ergeben Werte in der Größenordnung von 15000—20000 kg/qcm. In Lsgg. von Nitrocellulose in Methylalkohol wird die Beweglichkeit der Lsg. als Variable der Konz. bestimmt. Mit Hilfe eines Schopperdynamometers wird die *Zugelastizität* von Celluloseacetat u. -nitrat ermittelt u. mit den Befunden von Clément u. Rivière (La Cellulose 1920) verglichen. Die Kurven (Dehnung/Belastung) zeigen einen charakterist. Verlauf, der allerdings durch die Vorbehandlung der Substanz etwas modifiziert wird: bis zur Erreichung der Elastizitätsgrenze findet mit steigender Belastung reversible Ausdehnung statt, dann wird sie irreversibel, um kurz vor Erreichung der Belastungsgrenze noch einen reversiblen Verlauf zu zeigen, es tritt auch gelegentlich pseudoelast. Fließen an dieser Stelle auf. — Weiter wird der Einfluß von Zusammensetzungsänderungen dieser Cellulosederivv. behandelt u. über ihr Verh. unter konstanter Belastung berichtet. In vielen Punkten ähnelt das Benehmen der Celluloseestergele stark dem der dehnbaren Metalle. Es wird erklärt durch die Hypothese, daß sie ihrer Struktur nach aus einer faserförmigen kontinuierlichen Phase bestehen, in der die Fasern aus Ketten von Molekülen bestehen, die durch Restvalenzen aneinander gebunden sind. (Journ. Physical Chem. **29**. 1244—63. 1925. Rochester, N. Y.) Hantke.

Walter S. Crowell und **Albert Saunders jr.**, *Plastizität von Zahn-Abdruck-Wachs.* Es werden die Fluidität u. die Elastizitätsgrenzen (yield values) einer Zahn-Abdruck-Substanz, die aus einer Mischung von 35% *Stearinsäure*, wechselndem Gehalt an *Talkum* u. zum Rest aus Harzen besteht, bei Tempp. zwischen 37° u. 56° mit Hilfe des von Bingham beschriebenen App. gemessen. Dieses Wachs ist bei 37° fest u. schmilzt bei 41,4°. Die Fluidität nimmt mit fallender Temp. in nicht linearer Funktion ab. Bei 46,5° zeigt die Fluidität-Temp.-Kurve einen Knick; die Fluidität nimmt unterhalb dieser Temp. stärker ab, da die Stearinsäure hier zu

krystallisieren beginnt. Der Gehalt an Talkum verändert die Temp.-Fluidität-Kurve nicht in prinzipieller Weise; mit wachsendem Talkumgehalt wird nur der Absolutwert der Fluidität geringer. Weiter wird für verschiedenen Talkgehalt die Temp. bestimmt, bei der die Fluidität den Wert 0 erreicht. Die Werte für die Elastizitätsgrenzen zeigen keine Temp.-Abhängigkeit. (Journ. Physical Chem. **29**. 1267—81. 1925.) Hantke.

Nicolas de-Kolossowski, *Die scheinbare molekulare Wärmekapazität und die Zähigkeit der Naphthalinlösungen in organischen Lösungsmitteln.* Nach Vfs. Theorie (vgl. Journ. de Chim. physique **22**. 353; C. **1925**. II. 2042) wird die spezif. Wärme der Lsgg. u. a. auch durch die Temperaturabhängigkeit der Viscosität η bestimmt. Um die Angaben von Forch (Ann. der Physik [4] **12**. 202; C. **1903**. II. 575) über die spezif. Wärme der *Naphthalin*lsgg. in organ. Fll. mit der Theorie vergleichen zu können, bestimmte Vf. η der entsprechenden Lsgg. Er fand: 9,150%ig. Lsg. in Bzl. $\eta = 0{,}00979 - 0{,}000149\,t + 0{,}00000089\,t^2$ (13—32°); 10,87%ig. Lsg. in Toluol $\eta = 0{,}00854 - 0{,}000123\,t + 0{,}000001\,t^2$ (7—31°); 7,419%ig. Lsg. in CCl_4 $\eta = 0{,}01422 - 0{,}000225\,t + 0{,}00000166\,t^2$ (15—32°); 7,515%ig. Lsg. in Chlf. $\eta = 0{,}00768 - 0{,}0001049\,t + 0{,}00000109\,t^2$ (6—22°) u. für die reinen Lösungsmm.: *Bzl.* $\eta = 0{,}00896 - 0{,}000142\,t - 0{,}00000102\,t^2$ (12—40°); *Toluol* $\eta = 0{,}00772 - 0{,}000112\,t + 0{,}00000098\,t^2$ (14—33°), *CCl_4* $\eta = 0{,}01329 - 0{,}00021\,t + 0{,}00000164\,t^2$ (10—50°); *Chlf.* $\eta = 0{,}00706 - 0{,}0000781\,t + 0{,}00000051\,t^2$ (9—23°). — Die Theorie wird durch diese Messungen der Größenordnung nach bestätigt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 221—31. 1925. St. Petersburg.) Bikerman.

A. Bergmann, *Über das Hydratwasser krystallinischer Verbindungen. Tensimetrische Analyse des Systems „Anhydrid-Wasser“.* I. Es wurde die Abhängigkeit der Spannung des Wasserdampfes über dem aus dem wasserfreien Salz u. W. hergestellten System von der relativen Menge der Komponenten theoret. u. experimentell untersucht. Die Wasserdampfspannung über einem wasserhaltigen Krystall ist anscheinend für den unverletzten Krystall viel geringer, als für einen gepulverten (Messungen an $CdSO_4$, $^3/_3\,H_2O$); die Erscheinung hängt wohl mit der Verfestigung der Krystalle unter W. (vgl. Joffé, Kirpitschewa, Lewitzky, Ztschr. f. Physik **22**. 286; C. **1924**. I. 2853) zusammen. In der vorliegenden Abhandlung werden nach van Bemmelens Methode die Dampfdrucke p von folgenden mit wechselnden Mengen W. versetzten Salzen mitgeteilt: 1. $CuCl_2$ bildet nur Dihydrat ($p_{15} = 1{,}1 \pm 0{,}1$ mm Hg, $p_{25} = 2{,}30 \pm 0{,}2$ mm Hg) u. keine festen Lsgg.; über der gesätt. Lsg. ist $p'_{25} = 8{,}75 \pm 0{,}15$ mm Hg. — 2. $Na_2S_2O_3$ bildet ein Dihydrat ($p_{15} = 3{,}3 \pm 0{,}2$), ein Pentahydrat ($p_{15} = 4{,}45 \pm 0{,}1$) u. keine festen Lsgg.; über der gesätt. Lsg. ist $p'_{15} = 10{,}3 \pm 0{,}15$ mm Hg. — 3. $Na_2[PtCl_6]$ bildet ein Dihydrat ($p_{15} = 0{,}42 \pm 0{,}05$, $p_{25} = 0{,}80 \pm 0{,}1$) u. ein Hexahydrat ($p_{15} = 2{,}0 + 0{,}1$, $p_{25} = 4{,}0 + 0{,}15$); anscheinend keine festen Lsgg.; $p'_{15} = 11{,}0 + 0{,}1$ mm. — 4. $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ enthält bei 15° höchstens 3,51 Moll. H_2O; die Wasserabgabe u. -aufnahme erfolgt stetig, ohne einen Anhaltspunkt für ein Hydrat zu geben. — 5. $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ bildet ein Dihydrat ($p_{15} = 0{,}95$) u. ein Hydrat mit 2,5 H_2O; das Dihydrat ist im Anhydrid ll., das Anhydrid im Dihydrat swl., das Di- u. das 2,5-Hydrat sind im festen Zustande nicht mischbar; das 2,5-Hydrat bildet mit W. (bis 0,4 Mol.) feste Lsg. — 6. $Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$ bildet (15°) ein Pentahydrat u. wohl auch ein Tetrahydrat, welches aber mit dem Anhydrid u. dem Pentahydrid unbeständige feste Lsgg. gibt. — 7. $[Co\,en_3]Cl_3$ (en = Äthylendiamin) bildet (15°) ein Monohydrat, das mit dem Anhydrid feste Lsgg. gibt, u. ein Trihydrat (?), welches mit dem Monohydrat u. W. feste Lsgg. zu bilden vermag. — 8. $[Co\,en_3]Br_3$ gibt (15°) Hydrate mit 1,3 u. 4,5 H_2O; diese Zahlen sind indessen nicht ganz zuverlässig, weil die Hydrate ineinander gut l. sind. — 9. $[Co\,en_3]J_3$ liefert nur das Monohydrat, das mit dem Anhydrid u. W. wenig mischbar ist. — 10. $[Co\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ fällt aus der Lsg. bei Zusammengießen

von $[Co\ en_3]Br_3$ u. $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$-Lsg. in einer instabilen Form, die viel mehr W. aufnimmt, als die mehrere Tage gestandenen Krystalle; eine reversible W.-Aufnahme erfolgt in gealterten Krystallen bis ca. 0,26 Mol. W. — 11. $[Co\ en_3][Co(C_2O_4)_3]$ hält bis 0,33 Mol. H_2O fest (15°), die längs einer stetigen Kurve aufgenommen u. abgegeben werden. — 12. Doppelsalz $NiCl_2 + 2[Co\ en_3]Cl_3$ nimmt W. stetig auf, aber auf der Entwässerungskurve sind Andeutungen auf ein Hydrat mit $12H_2O$ vorhanden. — 13. $Ca(UO_2)_2(PO_4)_3$ (15°): ein Octo- u. ein Dekahydrat, die miteinander feste Lsgg. bilden; auch ist das Octohydrat im Anhydrid u. W. im Dekahydrat ll. — 14. $Co(UO_2)_2(PO_4)_2$ aus $UO_2(NO_3)_2$ u. $CoHPO_4$ in W., bildet ein Octo- u. ein Dekahydrat. — 15. $Cu(UO_2)_3(PO_4)_2$ (15°): ein Octo- u. vielleicht ein Dodekahydrat. — 16. $Cu(UO_2)_3(AsO_4)_2$: ein Octo u. ein Dodekahydrat (15°). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 177—232. 1925. St. Petersburg, Akad. d. Wiss.) Bikerman.

Ernst Cohen und **W. D. J. van Dobbenburgh**, *Der Einfluß von sehr geringen Spuren Wasser auf Lösungsgleichgewichte.* I. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 37—48. 1925. — C. **1926**. I. 5.) Zander.

N. Sawaritzki, *Über die Regel von Duhem-Margules.* Die Messungen von Wrewski, Sawaritzki u. Scharlow (Ztschr. f. physik. Ch. **112**. 97; C. **1924**. II. 2514) bestätigen die Duhem-Margulessche Regel bis ca. 30 Gew.% HCl u. ca. 55% HBr; im Falle der noch konzentrierteren Lsgg. ist die Genauigkeit zu gering. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 367—71. St. Petersburg, Univ.) Bikerman.

Jh. Martinet und **Louis Bornand**, *Die Molekülverbindungen.* Die Molekularverbb. werden — abgesehen von den Wernerschen Komplexen — durch ungesätt. Moll. gebildet. Diese Ungesättigkeit kann entweder eine atomare (O, S, N in Radikalen OH, SH, NH_2) oder eine Bindungseigenschaft (mehrfache Bindungen: $-NO_2$, $-CO$, $\equiv CN-$, $-N:N-$) sein. Man sieht, daß die erstgenannten Gruppen Auxochrome, die zuletzt genannten Chromophore sind; Vff. nennen die entsprechenden Verbb. auch *Basoide* bezw. *Acidoide*. Es stellt sich nun heraus, daß im allgemeinen die Molekularverbb. aus je einem Basoid u. Acidoid, nicht aus 2 Basoiden bezw. 2 Acidoiden gebildet werden; diese Gesetzmäßigkeit wird durch zahlreiche Beispiele belegt. Eine scheinbare Ausnahme bilden Triphenylmethan u. Benzhydrol, die Molekülverbb. mit Bzl., Thiophen, Pyrrol, Anilin liefern, obwohl sie keine chromophore Gruppe enthalten, — aber die Triphenylmethanfarbstoffe sind auch ohne eigentliche chromophore Gruppe farbig. Die Molekülverbb. zwischen zwei Säuren werden wahrscheinlich durch die Oxoniumtheorie erklärt, brauchen also keine neue; die Verbb. von Chlf. oder CCl_4 mit Tetraalkylammoniumhalogeniden werden den Wernerschen Salzen zur Seite gestellt. — Die Schätzung der Stabilität von Molekülverbb. wird durch die Beobachtung erleichtert, wonach — in einer u. derselben Reihe — die Stabilität um so größer ist, je tiefer die Farbe. Beispiel: Chloranil löst sich in Bzl. mit grüngelber, in Xylol mit Orangefärbung, gibt aber keine festen Additionsprodd., löst sich dagegen in Tetra- u. Hexamethylbenzol, mit denen es Molekülverbb. liefert, mit rotblauer bezw. violettroter Farbe. Dieses Beispiel zeigt auch, daß die Einführung der CH_3-Gruppe die basoiden Eigenschaften verstärkt. NO_2 u. Cl schwächen die basoiden Eigenschaften ab, verstärken die acidoiden. Durch $-OH$, $-O\cdot CH_3$ u. $-NH_2$ werden die basoiden Eigenschaften der KW-stoffe ausgeprägter; die Einw. dieser Radikale auf die Eigenschaften der Acidoide scheint nicht regelmäßig zu sein. Substitution von Alkyl- oder Säureradikalen in auxochrome Gruppen erhöht im allgemeinen ihre Fähigkeit zur B. von Additionsverbb. — Zum Schluß wird der Zusammenhang der Ungesättigkeit mit der elektr. u. magnet. Doppelbrechung besprochen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **36**. 569—77. 1925.) Bikerman.

F. Elam, *Die Orientierung von Krystallen in Metallstücken, die geringem Zug und darauffolgender Erhitzung unterworfen wurden.* (Vgl. Proc. Royal Soc.

London, Serie A, **109**. 143; C. **1925**. II. 2229.) In den so behandelten Metallen (*Zn-Al-Legierung* mit 18% Zn u. Eisen) werden nach der Methode von Alex Müller (Proc. Royal Soc. London, Serie A, **105**, 500; C. **1924**. II. 884) die Krystallachsen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen eine Mannigfaltigkeit der Orientierung, aber auch gelegentlich eine Bevorzugung gewisser Richtungen, die jedoch von der Zugrichtung nur in geringem Maße abhängt. (Philos. Magazine [6] **50**. 517—20. 1925.) Hantke.

N. Puschin und **J. Grebenschtschikow**, *Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen.* I. Aus der Annahme, daß in einem binären System, dessen beide Komponenten unter Ausdehnung schmelzen, die Krystallisationskurven bei verschiedenen Drucken einander parallel sind, folgt, daß die Zus. der eutekt. Mischung mit steigendem Druck sich an der Komponente anreichert, die den kleineren Wert für dt/dp besitzt. Daher ist es möglich, durch Druckerhöhung von der Krystallisationskurve des Stoffes mit kleinerem dt/dp über den eutekt. Punkt auf die Krystallisationskurve des Stoffes mit größerem dt/dp zu gelangen. Aus der Formel von van't Hoff leiten Vff. ab, daß die Krystallisationskurven ein u. desselben Stoffes mit steigendem Druck immer mehr von der parallelen Richtung abweichen; das tritt besonders deutlich bei den Stoffen mit großem dt/dp auf. Zur Kontrolle dieser Sätze haben Vff. die *Schmelzdiagramme* von den Systemen *Urethan-Diphenylamin*, *Urethan-p-Nitranisol* u. *Na-Hg* in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Die Methode der Unters. bestand in der Beobachtung der Abkühlungskurven, die von den Vff. für größere Drucke modifiziert worden ist (Ztschr. f. physik. Ch. **113**. 57; C. **1925**. I. 551). Unter Atmosphärendruck besteht die Krystallisationskurve für die Mischung von Urethan u. Diphenylamin aus 2 Geraden, die sich im eutekt. Punkt schneiden. Unter höheren Drucken (bis 4050 kg/qcm) wurden die Abkühlungskurven der eutekt. Mischung (39 Mol.-% Diphenylamin) u. einer Mischung mit 15% Diphenylamin aufgenommen. Aus den Verss. folgt, daß mit der Drucksteigerung die Differenz zwischen der Zus. der angewandten (mit 39 Mol.-% Diphenylamin) u. der bei dem jeweiligen Druck eutekt. Mischung wächst. Die 15%ig. Diphenylaminmischung ist bei einem Druck von 1300 kg qcm Eutekticum. Es wird ein vollständiges *t-c*-Diagramm für dieses System aufgestellt, es entspricht vollkommen den Forderungen der Theorie: dt/dp ist kleiner für Urethan als für Diphenylamin; die Eutektica sind mit steigendem Druck reicher an ersterem. Die Verss. mit der Mischung p-Nitranisol-Urethan bestätigen die Theorie ebenfalls. Bei beiden Systemen war stets eine beträchtliche Differenz der dt/dp-Werte vorhanden; das ist nicht der Fall bei dem System Na-Hg, in dem beide Komponenten ungefähr gleiches dt/dp besitzen. Daher konnte bei der Messung der Abkühlungskurve der eutekt. Mischung unter verschiedenen Drucken — ganz der Erwartung entsprechend — keine Veränderung der Zus. des Eutekticums festgestellt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 276—94. Petrograd, Elektrotechn. Inst.) Hantke.

Otto Schmidt, *Beiträge zur Kenntnis der katalytischen Hydrierung organischer Substanzen.* Vf. sucht den Mechanismus der katalyt. Hydrierung aufzuklären u. beschäftigt sich zunächst mit den Elementen, die als *Katalysatoren* wirksam sind. Die typ. Katalysatoren gehören alle einer Gruppe an, wenn man die Anordnung des period. Systems nach Staigmüller (Ztschr. f. physik. Ch. **39**. 245) benutzt. Sie bilden mit H_2 lockere Verbb., ihr Gehalt an Wasserstoff wird bei konstanter Temp. durch die Formel $L = k \cdot \sqrt{p}$ wiedergegeben. Die Wurzelbeziehung deutet auf Dissoziation des Wasserstoffs beim Lösungsvorgang, u. auf Grund vieler Beobachtungen hält Vf. Ionisation in diesem Falle für wahrscheinlich. Für die Elemente, in denen diese Ionisation vonstatten gehen kann, ist Bedingung, daß ihr Ionenradius u. ihre Ladung bestimmte Größen haben. Diese Theorie des Vfs.

wird bestätigt durch eine Versuchsreihe, in der an verschiedenen Metallpulvern die katalyt. Wrkg. auf die Rk. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ untersucht wird. Zn, Ni, Co, Fe sind infolge der Kleinheit ihrer Ionenradien unter günstigen Bedingungen gute Katalysatoren; Ag u. Au katalysieren wegen ihrer großen Ionenradien wenig, die katalyt. Wrkg. von Pb ist gleich 0. — Die katalyt. Hydrierung von Kohlenstoffbindungen wird als Ionenrk. gedeutet. Vf. konstatiert, daß bei all diesen katalyt. Prozessen die Elemente in metall. Form wirken, nicht etwa als Oxyde oder andere Verbb.

Im 2. Teil der Arbeit beschäftigt sich Vf. mit der Form der Katalysatoren u. untersucht ihren Einfluß auf *Wasserstoffaufnahme* u. *Reaktivität* von *Ni*. Es wird gezeigt, daß bei der Red. von Ni-Salzen zum Metall die Erhöhung der Reduktionstemp. auf die Gesamtoberfläche infolge Sinterung verkleinernd wirkt. Zur Best. der Oberflächenentw. von Katalysatoren wird eine Methode angegeben, die auf der Lösungsgeschwindigkeit von Metallpulvern in Säuren beruht. Die Messung des vom Katalysator aufgenommenen Wasserstoffs wird durch Abpumpen u. Verbrennung des nicht abpumpbaren Wasserstoffs vorgenommen. Aus den Verss. mit Ni-Pulver folgt, daß der abpumpbare Teil des Wasserstoffs, der mit wachsender Temp. größer wird, gut dem Quadratwurzelgesetz gehorcht. Aus der Konstanz des Verhältnisses der pro g Ni aufgenommenen Menge Wasserstoff in mg zur relativen Oberfläche bei gleichartig vorbehandeltem Metall, schließt Vf., daß der bei 20° u. 760 mm Druck aufgenommene Wasserstoff sich größtenteils an oder in der Oberfläche befindet, u. daß die Wasserstoffaufnahme proportional der Oberflächengröße des Ni-Pulvers erfolgt. Die Reaktivität von Ni-Pulver, gemessen durch die Halbwertszeit, in der eine gewisse Menge Zimtsäureäthylester mit 1 g Ni in H_2-Atmosphäre reduziert wird, ist proportional der Oberflächengröße u. Wasserstoffaufnahme. Gewisse Zusätze zum Ni üben sowohl auf die Wasserstoffaufnahme als auch auf die Reaktivität einen gewissen Einfluß aus. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 193—239. 1925. B. A. S. F.) Hantke.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. Bohr, *Atomtheorie und Mechanik*. Kurzer zusammenfassender Vortrag. (Nature **116**. 845—52. 1925; Naturwissenschaften **14**. 1—10. Kopenhagen, Univ.) Haase.

H. B. Dorgelo, *Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände des Neons*. Ausführliche Darst. der bereits kurz referierten Arbeit (vgl. S. 303). (Ztschr. f. Physik **34**. 766—74. 1925. Eindhoven, Philips' Glühlampenfabr. A.-G.) Josephy.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Mangans*. Vf. begründet seine früher gemachten Angaben über die atomare Zus. des *Mn* = *SiAl* rein rechner. mit Hilfe von relativen Voll. u. Bildungswärmen. (Chem. News **131**. 355—58. 1925.) Jos.

Ludwig Kaul, *Metall-Atome*. Vergleich der atomaren Zus. des *Al*, *Ni* u. *Fe*. (Metallbörse **15**. 2223. 2277. [1925]. Freiburg i. Br.) Behrle.

Victor Henri, *Molekularstruktur*. (Publ. Soc. Chim. phys. **12**. 122 Seiten. 1925. Sep. — C. **1924**. II. 9.) K. Wolf.

K. Weissenberg, *Krystallbau und chemische Konstitution*. I.—II. Mitt. 1. *Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung*. 2. *Die geometrische Strukturtheorie der Krystalle*. (Ztschr. f. Physik **34**. 406—20. 420—32. 1925. — C. **1925**. II. 2306.) Enszlin.

K. Weissenberg, *Krystallbau und chemische Konstitution*. 3. *Die Analyse des Krystallbaues*. (Ztschr. f. Physik **34**. 433—52. 1925. — C. **1926**. I. 581.) Enszlin.

Ernst Friederich, *Berichtigungen zu meiner Arbeit: Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes*. (Vgl. Ztschr. f. Physik **31**. 813; C. **1925**. II. 3.) Gudden macht darauf aufmerksam, daß ZnS auch als *Wurtzit* Isolator ist. — Vollkommen C-freies niederes

Titanoxyd ergibt σ. 10^4 zu ca. 18000 Ω. — Angaben über Ta_2O_3 sind zu streichen. — Unter „Kernelektronen" sind Elektronen innerer Schalen gemeint. (Ztschr. f. Physik **34**. 637. 1925. Berlin.) Ulmann.

F. Hund, *Versuch einer Ableitung der Gittertypen aus der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions.* Vf. zeigt in theoret. Ausführungen, wie sich aus der Annahme, daß die Krystallgitter aus isotropen Ionen gegebener Ladung, Polarisierbarkeit u. nichtcoulombscher gegenseitiger Abstoßung bestehen, Aussagen über das Zustandekommen bestimmter Gittertypen machen lassen. Ist die Polarisierbarkeit der Ionen klein, so erhält man typ. Ionengitter, „Koordinationsgitter", deren Folge u. Systematik sich in einfacher Weise als Folge verschiedener Abstoßungspotenzen erklären lassen. Bei großer Polarisierbarkeit können Molekülgitter auftreten, sowie ein bisher wenig beachteter, vom Vf. als „Schichtengitter" bezeichneter Typ. Die experimentelle Erfahrung steht mit diesen theoret. Ergebnissen qualitativ im Einklang. Im Anhang berechnet Vf. die Energie des *Wurtzit*gitters; den nichtcoulombschen Anteil der Energie des *Rutil*gitters sowie die Energie des *Cadmiumjodid*gitters. (Ztschr. f. Physik **34**. 833—57. 1925. Göttingen.) Frankenburger.

Herbert Lenz, *Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Krystallen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 365; C. **1925**. II. 1333.) Vf. bemerkt zu der Erwiderung von Gudden u. Pohl (S. 312), daß, welche Vorstellung man sich auch von dem Mechanismus der beobachteten Ströme bilden mag, durch den Vers. mit Kathodenstrahlen bewiesen ist, daß ein lichtempfindlicher Krystall auch durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen leitend gemacht werden kann, während dies bei einem anderen Krystall nicht der Fall ist. Es ist hierdurch ein neues Hilfsmittel gewonnen, um den Durchgang der Elektronen durch lichtelektr. Krystalle zu untersuchen. (Physikal. Ztschr. **26**. 642—43. 1925. München, Univ.) K. Wolf.

Herbert Daecke, *Eine mathematisch statistische Untersuchung über Subelektronen.* Vf. schildert kurz die bisherigen, noch nicht entschiedenen Widersprüche in der Frage nach der Existenz der Subelektronen u. stellt mittels statist. Betrachtungen der bisher gefundenen Werte, die kleiner als das Elementarquantum e sind, fest, daß die Subelektronen durch den Ausdruck $\frac{m}{n} \cdot e$ dargestellt werden können, wobei n eine kleine ganze Zahl u. $m < n$ ist. Es besteht die Möglichkeit, daß bei kleinen Radien der Elektronenträger die Elementarquanten sich in n Teile spalten u. jeweils m dieser Subelektronen vereinigt sind. (Philos. Magazine [6] **50**. 637—44. 1925. Hamburg.) Frankenburger.

J. F. Lehmann und **T. H. Osgood**, *Der Durchgang von Elektronen durch kleine Öffnungen.* Es wurden die Geschwindigkeiten von Elektronen gemessen, die durch eine kleine Öffnung einer Anode aus Cu-Blech, gegen die ihnen eine Beschleunigung erteilt worden ist, hindurchfliegen. Hinter dieser Öffnung, auf der von der Kathode abgewandten Seite, befand sich ein Faraday-Zylinder, in dem die Elektronen aufgefangen wurden. Ihre Geschwindigkeit wurde durch ein verzögerndes Feld gemessen, das zwischen Anode u. Faraday-Zylinder herrschte. Die Verss. wurden bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mm u. mit Öffnungen der Anode von 0,13—3,24 mm vorgenommen. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt; sie zeigen, daß bei geringerem Radius der Öffnung nur ein minimaler Teil der durchfliegenden Elektronen (bei einem Durchmesser von 0,13 u. 0,19 mm weniger als 1%, bei 0,47 mm 20%) die dem beschleunigenden Potential (204 Volt) entsprechende Geschwindigkeit besitzt. Erst bei 3,24 mm Durchmesser beträgt dieser Bruchteil 80%. In weiteren Verss. wurde die Methode modifiziert, indem Capillarröhren aus Cu (Durchmesser 0,40 bezw. 1,25 mm, Länge 5—16 mm) als Öffnung benutzt wurden. Sie befanden sich zwischen Faraday-Zylinder u. Anode, in deren Ebene ihre eine Öffnung lag. Die beschleunigenden Potentiale betrugen 204, 410, 620 u. 1025 Volt. Die Ver-

suchsresultate mit den Capillaren waren untereinander fast gleich u. ergaben, daß ca. 80% der Elektronen eine Geschwindigkeit besaßen, die dem beschleunigenden Potential entsprach. Ein Vers., die Geschwindigkeitsverteilung durch eine zwischen Faraday-Zylinder u. Anode angebrachte Hilfselektrode, die die langsameren Elektronen wegfangen sollte, zu verbessern, gelang nicht. Die Erklärung der beschriebenen Resultate basiert auf der Annahme, daß bei dem Durchgang durch Öffnungen ein großer Teil der Elektronen durch Anprall an die Wände Sekundärelektronen von geringerer Geschwindigkeit erzeugt. Bei den Öffnungen im Blech werden außerdem auch die Sekundärelektronen für den Effekt mitverantwortlich gemacht, die auf der der Kathode zugewandten Seite der Anode entstehen, während bei Röhren diese Sekundärelektronen keine Rolle spielen, so daß hier der Elektronenstrom homogener ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**. 731—37. 1925.) Hantke.

Güntherschulze, *Der Mechanismus der Glimmentladung.* (Vgl. Schottky u. Issendorff, Ztschr. f. Physik **31**. 163; C. **1925**. I. 1941.) Ein Überblick über den heutigen Stand der Erscheinungen der Gasentladungen im allgemeinen u. der Glimmentladung im besonderen. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 446—57. 1925.) K. Wo.

J. S. Townsend, *Elektronenbewegung in Gasen.* Vf. gibt in längeren mathemat. Ausführungen eine Theorie der Beweglichkeit von Elektronen in verschiedenen Gasen u. gibt eine Beschreibung von den entsprechenden Meßmethoden. Er diskutiert die Bedeutung der aufgefundenen Beziehungen für die Entscheidung der Frage nach dem Mechanismus der Elektronenbewegung in Gasen u. die Art der Zusammenstöße mit den Gasmolekeln sowie die Art der hierbei gebildeten Ionen. Vf. gibt im Anschluß hieran die Beschreibung seiner Versuchsanordnung u. der damit gemessenen Werte für die Elektronenbeweglichkeiten u. Art der Zusammenstöße in *Ar*, *Ne*, *He*, N_2, H_2, *CO*, CO_2, O_2, *Luft* sowie gegenseitigen Gemischen dieser Gase. (Journ. Franklin Inst. **200**. 563—90. 1925.) Frankenburger.

Hartmut Kallmann und **Max Bredig**, *Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen.* Zu dem Referat nach Naturwissenschaften (vgl. S. 305) ist hinzuzufügen, daß noch ein Ion $H_{1/2}^+$ mit der scheinbaren Masse $M/2$ gefunden wurde, welches ein H_1^+-Ion sein könnte, das durch irgendeinen Zerfall des H_2^+-Ions entsteht, dieser müßte allerdings von den Zusammenstößen nahezu unabhängig sein. Die Ionisierungsspannung (d. h. die Spannung, bei der die Ionen zum 1. Mal auftreten) von $H_{1/2}^+$ scheint merklich höher zu liegen als die der anderen Ionen. (Ztschr. f. Physik **34**. 736—50. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst.) Jos.

F. Krüger und **O. Utesch**, *Über die Ozonbildung durch Elektronenstoß.* Vff. unters. die B. von O_3 in strömendem O_2 durch den Stoß von *Kathodenstrahlen*. Es ist anzunehmen, daß diese Darst. nicht an die Ionisation gebunden ist, sondern daß durch den Stoß der Elektronen „angeregte“ O_2-Moll. durch Zusammenstoß mit anderen nicht angeregten O_3 bilden, wie das auch nach der photochem. B. des O_3 zu erwarten ist. Messung der Ausbeute erwies, daß sie viel geringer als die der techn. Ozongeneratoren ist. Auch die Energiebilanz wird best.: 2—4% der Gesamtenergie werden zur Ionisierung oder Sekundärstrahlung u. 5—11% zur O_3-B. verwandt, der Rest 80—90% wird in Wärme verwandelt. (Ann. d. Physik [4] **78**. 113—56. 1925. Greifswald, Univ.) Ulmann.

M. Born, **P. Jordan** und **L. Nordheim**, *Zur Theorie der Stoßanregung von Atomen und Molekülen.* Vff. schätzen die Übergangswahrscheinlichkeiten beim Stoß zwischen zwei Atomen bezw. Molekülen in ihrer Abhängigkeit von den Eigenschaften der beiden beteiligten Atome korrespondenzmäßig ab. Unter der Voraussetzung, daß die Bahnen der Atomschwerpunkte als geradlinige Stoßbahnen elast. Kugeln betrachtet werden können, u. daß bei den Stoßprozessen wie in der klass. Theorie das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gilt, lassen sich die quanten-

theoret. Sprungwahrscheinlichkeiten aus den Atomkonstanten berechnen. Im einzelnen werden folgende Ergebnisse erhalten: Die Wahrscheinlichkeit eines Quantenprozesses ist im allgemeinen größer, wenn beide Atome einen Quantensprung ausführen, als bei nur einseitiger Anregung bezw. Auslöschung. H u. H_2 werden von großer Wirksamkeit sein, Edelgase dagegen von sehr geringer, u. zwar wird die Wirksamkeit bei diesen mit kleiner werdender Ordnungszahl abnehmen. Das abweichende Verh. metastabiler Zustände wird dadurch verständlich, daß die verbotenen Übergänge nur durch höhere Momente ausgelöst werden können. Diese Resultate stehen im Einklang mit den Verss. von Franck u. seinen Mitarbeitern. (Naturwissenschaften **13**. 969—70. 1925. Göttingen.) Josephy.

Carl Eckart, *Die Erhaltung des Impulses und die Breite der kritischen Potentiale bei ihrer Bestimmung mit der Methode des Energieverlustes.* (Vgl. Franck, Ztschr. f. Physik **25**. 299; C. **1924**. II. 2118.) Im Anschluß an den Impulssatz stellt der Vf. Überlegungen an über die Anregung von Atomen durch schnell bewegte positive Ionen. Beim unelast. Zusammenstoß der Stoßpartner wird ein Teil der kinet. Energie in innere Energie des aus Ion u. Atom bestehenden Systems verwandelt. Die Verteilung dieser Energie auf Ion u. Atom führt zu einer gewissen Unschärfe des krit. Potentials für die Anregung des Atoms. Vf. sieht darin eine Erklärung dafür, daß scharf definierte Ionisierungsspannungen bei positiven Ionen experimentell bisher nicht aufgefunden wurden. (Science **62**. 265. 1925. Harrison [N. Y.], Edison Lamp Works.) Steiner.

H. B. Wahlin, *Der Alterungseffekt in der Beweglichkeit positiver Ionen.* Vf. wendet sich gegen den von Loeb (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 428; C. **1925**. II. 2044) erhobenen Einwand, daß die vom Vf. festgestellte u. einem „Alterungseffekt" der Ionen zugeschriebene Abnahme ihrer Beweglichkeit mit der Zeit (Physical Review [2] **20**. 267; C. **1923**. III. 1431] auf Einflüsse der Versuchsanordnung (Änderungen der „Hilfsfeldstärke" bei der Rutherfordschen Wechselstrommethode) zurückzuführen sei; er bringt experimentelle Angaben, welche diesen Einwand widerlegen. Ebenso wendet sich Vf. gegen Loebs Einwände gegen seine neueren Arbeiten (Physical Review [2] **25**. 630; C. **1925**. II. 1333) u. die dort festgestellte Existenz von „Haufenionen" verschieden abgestufter Beweglichkeiten u. betont, daß diese Feststellungen gut reproduzierbar waren, also nicht durch Meßfehler vorgetäuscht sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 606—08. 1925. Wisconsin Univ.) Frankenburger.

C. H. Kunsman, *Eine neue Quelle von positiven Ionen.* Bei Unterss. über die Eigenschaften der bei der NH_3-Synthese benutzten Katalysatoren fand der Vf., daß einige Katalysatoren bei konstanter Temp. einen reichlichen u. sehr konstanten Strom von positiven Ionen liefern. Als erhitzte Anode wurden entweder die Körner des Katalysators selbst benutzt oder ein Pt-Streifen, der mit dem gepulverten Katalysator überzogen war. Die Katalysatormischung bestand aus einem zusammengeschmolzenen Gemisch von Fe_2O_3 u. 1% eines Alkalioxydes oder eines Oxydes der alkal. Erden u. 1% Al_2O_3. Die Unters. einer Mischung mit K_2O, die von H. A. Barton in einem Massenspektrographen ausgeführt wurde, zeigte, daß die emittierten Ionen einfach ionisierte *K-Atome* waren. Die Temp.-Abhängigkeit des positiven Ionenstromes, die im Bereich von 400—1070° untersucht wurde, genügte der Gleichung von Richardson. Eine Mischung mit *Cs* lieferte Cs_+, ferner wurden Mischungen mit *alkal. Erden* untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Temp., bei der die Ionenemission begann, von der Zus. der Mischung abhängig war; sie war am niedrigsten für Cs u. am höchsten für die alkal. Erden. (Science **62**. 269 bis 270. 1925. Washington [D. C.], U. S. Depart. of Agric.) Steiner.

A. Becker, *Der Geschwindigkeitsverlust mittelschneller Kathodenstrahlen in Metallen aus direkten Messungen und aus Absorptionsversuchen.* Durch magnet. Ab-

lenkungsverss. u. Absorptionsmessungen wird festgestellt, daß der *Geschwindigkeitsverlust einer homogenen Kathodenstrahlung* beim Durchgang durch dünne Al-, Au- u. Pt-Folien einheitlich ist. Bei größeren Schichtdicken wird der Geschwindigkeitsbereich der austretenden Strahlung allmählich verbreitert. Die Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen sind bei Al u. Pt, auf gleiche M. bezogen, nahezu gleich, während Au die Geschwindigkeit weniger herabsetzt. Durch Best. der Grenzdicke für Al werden die Resultate bestätigt. (Ann. der Physik [4] **78**. 209 bis 227. 1925.) Hantke.

A. Becker, *Über die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung.* Eine mit einer Rußschicht versehene Metallplatte wird mit homogener Kathodenstrahlung, die eine Geschwindigkeit von 24—1075 Volt besitzt, bestrahlt; die Geschwindigkeit der aus ihr austretenden Elektronen wird im zentralen elektr. Felde gemessen. Bei Variation der Spannung zwischen der Metallplatte u. der sie umgebenden Kugel tritt in der Ladung der Platte ein Gang auf, aus dem auf die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen geschlossen wird. Diese bestehen zum größten Teil aus sekundären langsamen Elektronen u. werden von den reflektierten u. rückdiffundierten Primärstrahlen, die größere Geschwindigkeit besitzen, durch graph. Extrapolation getrennt. Die Verss. ergeben, daß die Geschwindigkeitsverteilungskurve der Sekundärstrahlung in ihrer Form unabhängig von der erregenden Primärstrahlgeschwindigkeit zwischen 25 u. 1100 Volt ist. Sie ist ident. mit der Geschwindigkeitsverteilung der δ-Strahlen, u. die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen beträgt wie die der δ-Strahlen 2 Volt. Für die Absolutwerte der Austrittsgeschwindigkeit sind weder die Art der erregenden Korpuskularstrahlung noch ihre Geschwindigkeit maßgebend, sondern allein das Atom, in dem die Erregung stattfindet. (Ann. der Physik [4] **78**. 228—52. 1925.) Hantke.

A. Becker, *Über die Rückdiffusion, Reflexion und Sekundärstrahlerregung langsamer Kathodenstrahlen.* Die durch Primärelektronen (Geschwindigkeit 10 bis 1100 Volt) auf einem Metallblech in einem feldfreien Raum erregte Strahlung wird in Bezug auf ihre Austrittsgeschwindigkeit untersucht. Als Metall wird ausgeglühtes reines u. berußtes Pt verwendet. Die Verss. ergeben, daß die in einer bestimmten Richtung austretenden Elektronen in allen Geschwindigkeiten von 0 bis zur erregenden Primärgeschwindigkeit vertreten sind. Mit abnehmender Primärgeschwindigkeit ändert sich die Geschwindigkeitsverteilungskurve so, daß der Anteil der schnelleren Elektronen bedeutend zunimmt. Diese Verteilungskurven bestehen aus 3 Teilen. Der erste ist ein rasch abfallender Ast, der der Sekundärstrahlung zugeschrieben wird; dann tritt ein nahezu horizontaler Verlauf ein, der in der Nähe der Primärgeschwindigkeit wieder scharf abfällt. Der letzte Kurventeil rührt von solchen Elektronen her, die nur einen geringen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben u. als echt reflektierte bezeichnet werden. Der horizontale Ast gibt die Zahl von Elektronen wieder, die das Metallblech mit einem Verlust von mindestens 5 Volt verlassen. Diese Korpuskeln sind erst nach dem Zusammentreffen mit mehreren Atomen zurückgeschleudert worden, sie werden als rückdiffundierte Elektronen angesehen. — Weiter wird die Abhängigkeit der Reflexion u. der Sekundärstrahlung von dem Emissionswinkel untersucht. (Ann. der Physik [4] **78**. 253—76. 1925. Heidelberg, Radiolog. Institut.) Hantke.

E. Chalfin, *Über die Explosionshypothese von H. Pettersson.* Vf. prüft die Forderungen der Explosionshypothese von Pettersson (Proc. Physical Soc. London **36**. 194; C. **1925**. I. 1842) an den bisher geringen experimentellen Befunden (vgl. Rutherford, Philos. Magazine [6] **42**. 809; C. **1922**. I. 229 u. Rutherford u. Chadwick, Nature **113**. 457. Proc. Physical Soc. London **36**. 417; C. **1924**. I. 2492. **1925**. I. 1936) u. findet, daß weder die Forderung der Unabhängigkeit der Energie

der H-Teilchen von der der α-Teilchen noch die der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der herausgestoßenen H-Teilchen von dem Winkel, den das H-Teilchen mit der Bahn des einfallenden α-Teilchens bildet, erfüllt ist. (Naturwissenschaften **13**. 969. 1925. Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninst.) Josephy.

P. A. Ross, *Röntgenstrahlenzerstreuung durch Molybdän.* (Vgl. S. 832.) Vf. mißt spektroskop. nach der Ionisationsmethode die von dem Kathodenhalter einer Coolidgeröhre zerstreute Strahlung einer Mo-Antikathode. Bei einem Vers. ist der Kathodenhalter aus W, bei einem zweiten Vers. aus Mo. In beiden Fällen findet Vf. im Spektrum der zerstreuten Strahlung neben der Fluorescenzstrahlung des Mo die verschobenen Mo-Linien, wie sie nach der Comptonschen Theorie zu erwarten sind. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 567—69. 1925.) Becker.

P. A. Ross, *Intensitätsverhältnis der unverschobenen zu den verschobenen Linien bei gestreuten Röntgenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Intensitätsverhältnis der unverschobenen Mo-K α-Linie zu der bei der Streuung dieser Strahlung an anderen Substanzen von verschiedenem At.-Gew. verschobenen Mo-K α-Linie nimmt mit steigendem At.-Gew. zu. Bei *Graphit* beträgt die Linienverschiebung $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ Å u. das Intensitätsverhältnis der Linien 5,0, bei *Pb* sind die entsprechenden Zahlen $24{,}0 \cdot 10^{-3}$ Å u. 42,0. Weiter sind diese Zahlen bei *Al*, *S*, *Cu* u. *Ag* angegeben. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 569—72. 1925. Stanford Univ.) Becker.

R. Herz, *Der Compton-Effekt.* Populäre Übersicht mit Abbildungen. (Umschau **29**. 929—33. 1925.) Behrle.

W. Seitz, *Über die Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen.* II. (I. vgl. Ann. der Physik [4] **73**. 182; C. **1924**. I. 1318.) Vf. wiederholt die früheren Verss. mit bedeutend engerem Röntgenstrahlenbündel u. *Cu*-, *Hg* u. *Pb*-Membranen als Sekundärelektronenstrahler. Die früheren Ergebnisse über die Asymmetrie der Röntgenelektronen wurden bestätigt u. auch für die aus der K-Schale des Cu stammenden Elektronen nachgewiesen, daß die Austrittsstrahlung größer als die Eintrittsstrahlung ist. Die Asymmetrie der L-Elektronen scheint größer als jene der K-Elektronen zu sein. (Physik. Ztschr. **26**. 610—15. 1925. Aachen.) Becker.

C. T. Chu, *Weiche X-Strahlung einiger Metalle.* Vf. beschreibt kurz die Ergebnisse der bisherigen Unterss. über die Anregung derjenigen Elektronenbahnen der Atome, welche weder in unmittelbarer Nähe des Atomkerns (K-Schale, Anregung in n. Röntgenröhren) noch in der äußersten Sphäre der Atome (opt. Serien, besonders im Ultraviolett) liegen. Das zwischen den Strahlungen $\sim$ 100 Å u. dem Gebiet der Röntgenstrahlung liegende Gebiet kann dadurch erforscht werden, daß man diese Elektronen der „subperipheren" Bahnen anregt. Infolge der äußerst geringen Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlung ist die Verwendung von Methoden, die mit Fenstern arbeiten, nicht möglich; vielmehr muß in dem Raum, in welchem die betreffende weiche X-Strahlung erzeugt wird, sie unmittelbar mit Hilfe ihrer lichtelektr. Einw. auf Metallscheiben nachgewiesen u. gemessen werden. Zur Verhütung von Täuschungen, die infolge der Wanderung von Elektronen oder Ionen zu den lichtelektr. erregbaren Platten eintreten können, müssen diese elektrostat. gut abgeschirmt sein. Vf. beschreibt eine derartige Versuchsanordnung, mit der er in einer Hochvakuumröhre Metalle (*Fe*, *Ni*, *Cu*) mittels Glühelektronen (von W-Drähten emittiert) bombardiert, die durch elektr. Felder in der Größenordnung von 1—100 Volt beschleunigt sind. Die infolge dieses Bombardements von den Metallen ausgehende Strahlung erzeugt einen lichtelektr. Effekt an einer Ni-Platte; die Knicke in der Kurve Photostrom/Beschleunigungspotential der bombardierenden Elektronen gibt Anzeichen für die Erregbarkeit der subperipheren Elektronenbahnen u. die Wellenlängen der emittierten Strahlung. Vf. gibt tabellar. die gemessenen Anregungspotentiale wieder u. diskutiert ihre physikal. Deutung. (Journ. Franklin Inst. **200**. 615—28. 1925. Univ. of Pennsylvania.) Frankenburger.

G. E. Uhlenbeck und **S. Goudsmit**, *Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons.* Weder das Landésche Vektormodell noch das Verf. von Pauli (Ztschr. f. Physik **31**. 373. 765; C. **1925**. I. 1845. 2358) erklären das Auftreten der der sog. relativist. Dubletts in den Röntgen- u. Alkalispektren. Vff. verfolgen den Weg von Pauli weiter, sie geben jedem Elektron mit seinen 4 Quantenzahlen auch 4 Freiheitsgrade. Von den Quantenzahlen behalten n u. k ihre übliche Bedeutung, R wird eine eigene Rotation des Elektrons zugeordnet, u. für das Elektron wird das Verhältnis des magnet. Momentes zum mechan. doppelt so groß wie nach der klass. Theorie, diese Eigenschaft schrieb Landé dem Atomrest zu. Ferner wird gefordert, daß die verschiedenen Orientierungen von R zur Bahnebene die Erklärung der relativist. Dubletts liefern. (Naturwissenschaften **13**. 953—54. 1925. Leiden, Inst. voor Theoret. Natuurkunde.) Josephy.

Richard C. Tolman, *Über die Abschätzung von maximalen Absorptionskoeffizienten.* An Hand einer korrespondenzmäßigen Überlegung leitet Vf. einen maximalen Absorptionskoeffizienten $(B_{na})_{max}$ für den Übergang aus einem normalen Quantenzustand S_n zu einem aktivierten Quantenzustand S_a ab. Der Koeffizient B_{na} ist der von Einstein eingeführte Absorptionskoeffizient u. ist definiert als die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit unter Einwrkg. von Strahlung der Strahlungsdichte t. $(B_{na})_{max}$ wird vom Vf. zu 10^{-9} angegeben. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den früher vom Vf. (Physical Review [2] **23**. 699; C. **1924**. II. 1768) aus Absorptionsmessungen berechneten Werten, die zwischen 10^{14} u. $2{,}3 \cdot 10^{19}$ liegen. (Physical Review [2] **26**. 431—32. 1925.) Steiner.

Lucy Mensing, *Beitrag zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien.* Ausgehend von theoret. Überlegungen schließt Vf., daß Linienverbreiterung auf Grund von *Starkeffekt* der molekularen Felder bei gleichem Druck ohne Zusatz fremder Gase größer sein muß als mit Zusatz. Dieser Effekt muß bei Beobachtung der Alkalihauptserien in Absorption nachweisbar sein. (Ztschr. f. Physik **34**. 611—21. 1925. Göttingen, Univ.) Ulmann.

Fritz Holland, *Messungen von „negativen" Sauerstoffbanden im sichtbaren Spektralgebiet.* Die Arbeit enthält die Meßresultate von 3 Gruppen der negativen Sauerstoffbande. Es wurden die Gruppen von 6226—5807 Å, von 5644—5509 Å u. von 5295—5196 Å untersucht. Die Banden sind nach violett abschattiert. Die Bandenköpfe haben eine auffallend schwache Intensität. Der Bau der Banden ist so kompliziert, daß eine Gesetzmäßigkeit nicht aufgefunden wurde. Die Aufnahmen wurden von G. Cario mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter in 1. Ordnung hergestellt. Das Spektrum wurde in einem Entladungsrohr erzeugt, das mit einer Spannung von 2200 V betrieben wurde. Der O_2 wurde aus $KMnO_4$ entwickelt u. strömte langsam durch das Entladungsrohr. Die Stromstärke betrug im Dauerbetrieb 400 Milliampere. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 342—63. 1925.) Steiner.

E. v. Angerer und **A. Müller**, *Zur spektroskopischen Bestimmung der Elektronenaffinität der Halogene.* (Vgl. Gerlach u. Gromann, Naturwissenschaften **13**. 608; C. **1925**. II. 888.) Die bei der Unters. von verdampftem *KF*, *NaCl*, *CsCl*, *KBr*, *CsBr*, *KJ* beobachteten Grenzwellenlängen λ u. die daraus berechneten Elektronenaffinitäten in cal pro Mol. sind: KF λ 3030 94,0, NaCl λ 3280 86,6, CsCl λ 3170 89,6, KBr λ 3590 79,1, CsBr λ 3490 81,3, KJ λ 3918 71,3. (Physikal. Ztschr. **26**. 643. 1925. München, Techn. Hochschule.) K. Wolf.

H. Sponer, *Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs.* Vf. bestimmt vermittelst Elektronenstoß u. opt. Beobachtung der auftretenden Spektrallinien die Anregungspotentiale für die Nullbanden der positiven u. negativen Gruppen

im N_2. Aus einer Zusammenfassung dreier Terme, die reinen Elektronensprüngen des Mol. entsprechen zu einer Ritzserie, kann man eine Seriengrenze berechnen, die mit der beobachteten Ionisierungsspannung übereinstimmt. Die Dissoziationsarbeit des N_2-Mol. ergibt sich zu ca. 11,5 V $\simeq$ 260000 cal. (Ztschr. f. Physik **34**. 622—33. 1925. Göttingen, Univ.) Ulmann.

N. K. Sur, *Das Bogenspektrum von Phosphor.* Der Vf. diskutiert die Messungen des Phosphorspektrums von Saltmarsh (Philos. Magazine [6] **47**. 874; C. **1924**. II. 1312) u. ordnet einige Linienpaare zu einer scharfen Nebenserie vom Typ $2\pi_{1 \text{ oder } 2} - m\sigma$, für deren kurzwellige Komponenten eine Formel gegeben wird. (Nature **116**. 542. 1925. Allahabad, Univ.) Steiner.

Joseph W. Ellis, *Emissions- und Absorptionsbanden von Kohlendioxyd im Ultraroten.* Mit Hilfe eines Quarzprismenspektrographen wird das Apsorptionsspektrum einer 12 cm langen Schicht von CO_2 u. das Emissionsspektrum der Bunsenflamme bis zu $\lambda = 3\ \mu$ untersucht. Es wurde ein neues, schwaches Absorptionsband bei $\lambda = 2{,}02\ \mu$ aufgefunden. Entsprechend findet man in Emission in der Bunsenflamme ein Maximum bei $\lambda = 1{,}99\ \mu$, das bisher von Paschen dem H_2O-Dampf zugeordnet wurde, aber nunmehr nach der Auffindung des entsprechenden Absorptionsbandes vom Vf. dem CO_2 zugeschrieben wird. Das bei 2,7 μ liegende Gebiet der Bunsenflamme wurde weitgehend aufgelöst u. in 2 Komponenten von gleicher Intensität zerlegt, deren Maxima bei 2,58 μ u. 2,76 μ liegen u. die dem H_2O-Dampf bezw. dem CO_2 angehören. Die Untersuchung der Gegend von 4,4 μ mit NaCl-Prismen zeigte ein ziemlich symm. Band, das früher von Barker (Astrophys. Journ. **55**. 391) in ein Dublett aufgelöst worden war. Aus den Werten von Barker berechnet Vf. die Temp. der Bunsenflamme zu 2000° abs. (Physical Review [2] **26**. 469—74. 1925. Steiner.

R. C. Johnson, *Die Bandenspektren von Kohlenstoff.* (Vgl. Proc. Royal. Soc. London. Serie A. **108**. 343; C. **1925**. II. 889.) Der Vf. gibt eine kurze Übersicht seiner experimentellen Beobachtungen über das Auftreten der verschiedenen Bandenspektra im Kohlebogen, die geeignet erscheinen, die Entstehung der verschiedenen Spektra aufzuklären. Ein Rohr, das mit Kohlenelektroden, zwei seitlichen Ansätzen für P_2O_5 u. KOH u. mit einem Pd-Regulator versehen ist, wird mit He, Ne oder Ar von 20—50 mm Druck gefüllt. Beim Durchgang des Stromes treten nur die Swan-Banden u. das Triplettsystem auf. Wird nun der Pd-Regulator erhitzt, so daß H_2 austritt, so verschwindet zunächst das Triplettsystem u. es bleiben allein die Swan-Banden mit großer Intensität übrig. Weiteres Entfernen von H_2 bringt auch diese zum Verschwinden, gibt man wieder H_2 zu, so erscheinen zunächst die Swan-Banden u. bei weiterer Zugabe auch wieder das Triplettsystem. Als Träger der beiden Spektren schlägt der Vf. versuchsweise vor ein Mol. CH oder $(CH)_2$ für die Swan-Banden u. CH_4 für das Triplettsystem. Eine Entscheidung bleibt einer weiteren Unters. über die Feinstruktur vorbehalten, mit der der Vf. beschäftigt ist. Ferner werden einige Zuordnungsmöglichkeiten der *CO*-Banden besprochen. (Nature **116**. 539—40. 1925. Belfast, Queens Univ.) Steiner.

B. Trumpy, *Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums.* Die Intensität u. die Breite der Hauptserienlinien des Na werden in Absorption untersucht. Der maximale Absorptionskoeffizient u. die Halbwertsbreite der Linien nehmen mit wachsender Gliednummer ab. Die Konz. des Na-Dampfes übt auf die Linienbreite einen bestimmenden Einfluß aus, der durch die Lorentzsche Stoßdämpfung nicht erklärt werden kann. Die Wahrscheinlichkeiten des Übergangs des die Absorption veranlassenden Elektrons in eine der äußeren Bahnen werden berechnet. (Ztschr. f. Physik **34**. 715—21. 1925. Trondhjem, Techn. Hochsch.) Hant.

J. Holtsmark, *Über die Absorption in Na-Dampf.* Die Beobachtung Trumpys (vorst. Ref.), daß mit wachsender Na-Dampfkonz. eine Verbreiterung der Absorptions-

frequenzen auftritt, wird auf Grund der Annahme erklärt, daß zwischen den bei der Absorption wirksamen Oszillatoren Koppelungskräfte auftreten. Es wird gezeigt, daß die mittlere Abweichung der Schwingungszahlen von der freien Schwingungszahl ν_0 proportional der Wurzel aus der Dichte der Na-Atome ist. (Ztschr. f. Physik **34**. 722—29. 1925. Trondhjem Techn. Hochschule.) Hantke.

Sven Werner, *Über das Funkenspektrum von Lithium.* Eine früher beschriebene Methode (vgl. Nature **115**. 191; C. **1925**. I. 1681) zur Erzeugung von Funkenspektren wird nach 2 Richtungen hin verbessert. Einmal gelingt es die Intensität der Lichtquelle zu steigern, u. sie mehrere Stdn. dauernd zu betreiben. Die Lichtquelle kann ferner mit einem Hilgerschen Vakuumspektrographen verbunden werden, ohne daß sich im Strahlengang Fluoritfenster befinden. Mit dieser neuen Anordnung wird die frühere Unters. des Li_+-Spektrums im Ultravioletten vervollständigt. Es werden von λ 2674,4 Å bis λ 1198,0 Å 11 Linien ausgemessen. Alle bisher bekannten Linien von Li_+, die daraus berechneten Terme u. effektiven Quantenzahlen sind in Tabellen zusammengestellt. Die Deutung des Spektrums wird im Anschluß an die frühere Mitteilung kurz diskutiert. (Nature **116**. 574. 1925. Kopenhagen, Univ.) Steiner.

Gregor Wentzel, *Zur modellmäßigen Interpretation der Erdalkalispektren.* „Bemerkungen zur Struktur der *Bogenspektren der Erdalkalien* u. der *Funkenspektren der Erden*, sowie der *Röntgenfunkenspektren*." (Ztschr. f. Physik **34**. 730 bis 735. 1925. München, Inst. f. theoret. Physik.) Hantke.

G. Eriksson und **E. Hulthén**, *Über die Bandenspektra von Aluminium.* Das *Spektrum des Aluminiumbogens* in Luft wird untersucht. Aus der Struktur der Banden wird geschlossen, daß wahrscheinlich ein AlO-Dipol für das Entstehen dieses Spektrums verantwortlich gemacht werden muß. Es wird ein Kantenschema der Aluminiumoxydbanden aufgestellt. — Die Banden des Al-Spektrums in H_2-Atmosphäre werden ausgemessen u. in ein System zusammengefaßt. (Ztschr. f. Physik **34**. 775—87. 1925. Lund.) Hantke.

Mitsuharu Fukuda, *Änderung der Wellenlänge für gewisse Linien von Zink, Cadmium und Quecksilber in der kondensierten Entladung.* Es wird die Wellenlängenänderung einiger Spektrallinien von *Zn*, *Cd* u. Hg in kondensierten Entladungen untersucht. Der größte Teil der verschobenen Linien gehört der scharfen Nebenserie an, ein Teil auch der diffusen Nebenserie. Die Verschiebung war im allgemeinen nach Rot gerichtet mit Ausnahme von einigen Linien der diffusen Nebenserie, die nach Violett verschoben waren. Der Betrag der Änderung wächst mit den Intensitäten der Funkenlinien u. mit der Länge der zwischengeschalteten Funkenstrecke, die in den Verss. von 1—5 mm geändert wurde. Er liegt zwischen 0,10 u. 1,25 Å. Das Spektrum wurde in einem gewöhnlichen Geißlerrohr hergestellt u. der capillare, leuchtende Teil des Rohres auf den Spalt eines Quarzspektrographen oder Gitters abgebildet. Die Ursache der Verschiebung sieht der Vf. in einem Einfluß der elektr. Felder der Ionen u. Elektronen, die im capillaren Teil im Mittel sehr dicht liegen, auf die Emission der strahlenden Gebilde. (Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **3**. 183—92. 1925.) Steiner.

Hildegard Stücklen, *Das Linien- und Bandenabsorptionsspektrum des Kupfers und seine Feinstrukturlinien.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **30**. 24; C. **1925**. I. 616.) Mit Hilfe des Unterwasserfunkens weist Vf. im Absorptionsspektrum des *Cu* neben dem alkaliähnlichen (durch das 4_1-Elektron hervorgerufen) ein nicht ähnliches Spektrum nach, als Erreger dieses wird ein 3_3-Elektron angesehen. Trabanten, die an einer großen Zahl von Bogenlinien auftreten, werden versucht als Bandenansätze sehr instabiler Cu-Moll. zu deuten. Eine bei λ 2240,69 Å auftretende Absorptionsbande wird gemessen, es handelt sich wahrscheinlich um eine Kupferhydridbande. (Ztschr. f. Physik **34**. 562—85. 1925. Zürich, Univ.) Ulmann.

Kuno Behner, *Über das Bogenspektrum des Titans von $\lambda = 7496$ bis $\lambda = 2273$.* Das Bogenspektrum des Ti wird unter Benutzung von Titansulfat im Bogen zwischen Cu-Stäben hergestellt u. mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter in der 1. u. 2. Ordnung photographiert. Die Linien wurden im Anschluß an das internationale System ausgemessen. Die gemessenen Linien, etwa 1330 an der Zahl, sind zusammen mit den geschätzten Intensitäten in Tabellen verzeichnet. Vf. bespricht das Verhältnis seiner neuen Messungen zu den früheren u. diskutiert kurz die bisher bekannten Gesetzmäßigkeiten im Ti-Bogenspektrum. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 325—42. 1925.) Steiner.

J. P. Cooley, *Die ultraroten Absorptionsbanden von Methan.* Vf. untersucht die Feinstruktur der bereits von Coblentz bestimmten 3 Bandengruppen des CH_4 bei 7,7 μ, 3,31 μ u. 2,35 μ. Die benutzten Gitter gestatteten die Auflösung der Banden bei 7,7 μ u. 3,31 μ, während sie für die Bande 2,35 μ nicht ausreichten. Von der Bande 7,7 μ wurden ungefähr 30 Linien bestimmt, die sich um ein in der Mitte liegendes, nicht auflösbares, starkes Absorptionsgebiet gruppieren, Die Bande 3,31 zeigt einen ähnlichen Bau, von ihr wurden ungefähr 60 Linien gemessen. Die Linien lassen sich in einen positiven u. negativen Zweig einordnen. Das in der Mitte gelegene starke Absorptionsgebiet, dessen komplexe Struktur durch die starke Änderung der Absorption mit der Dicke der absorbierenden Schicht nachgewiesen wurde, entspricht dem Nullzweig der Bande. Der Lage dieser Gebiete entsprechen für den rotationslosen Zustand des Mol. die Grundschwingungen $\nu_4 = 1304{,}3$ cm^{-1} für die Bande 7,7 μ u. $\nu_3 = 3013{,}4$ cm^{-1} für die Bande 3,31 μ. Diese beiden Banden liefern die Trägheitsmomente $10{,}2 \cdot 10^{-40}$ u. $5{,}66 \cdot 10^{-40}$. Von der Bande 2,35 μ konnten nur vier Absorptionsmaxima ausgemessen werden. Aus sämtlichen Messungen lassen sich im ganzen vier Grundschwingungsfrequenzen ableiten. (Astrophys. Journ. **62**. 73—83. 1925.) Steiner.

David M. Dennison, *Molekülstruktur und ultrarotes Spektrum von Methan.* Vf. versucht ein Molekülmodell des CH_4 zu konstruieren, welches das von Cooley (vgl. vorst. Ref.) untersuchte Rotationsschwingungsspektrum liefert. Er nimmt an, daß die vier H-Atome an den Ecken eines Tetraeders liegen, in dessen Mitte das C-Atom sitzt. Bei einer kleinen Verschiebung der Atome aus der Gleichgewichtslage tritt zwischen ihnen eine potentielle Energie auf, die proportional dem Quadrat der Entfernung aus der Ruhelage ist. Diese Annahmen führen zu den vier von Cooley beobachteten Grundschwingungsfrequenzen. Die Feinstruktur der Banden findet ihre Erklärung in einem der Richtung nach im Mol. festliegenden Elektronenimpuls von der Größe $^1/_2(h/2\pi)$. (Astrophys. Journ. **62**. 84—103. 1925.) Steiner.

Wilhelm Stenström und **Melvin Reinhard**, *Der Einfluß der p_H auf die ultravioletten Absorptionsspektren einiger cyclischer Verbindungen.* Die Lage der ultravioletten Absorptionsbanden wss. Lsgg. von *Benzoesäure*, *Phenylalanin* u. *Tryptophan* ist von der p_H unabhängig, bei *Phenol*, *Tyrosin*, *Resorcin*, *p-Oxybenzoesäure*, *Salicylsäure* u. *p-Oxybenzaldehyd*, d. h. bei Verbb. mit OH-Gruppen im Bzl.-Ring, tritt bei einer bestimmten Alkalität eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen ein. Wahrscheinlich gehört die ursprüngliche Absorptionskurve der neutralen Molekel, die neue dem betreffenden, durch Dissoziation an der OH-Gruppe gebildeten Ion an. Aus der p_H, bei der die Verschiebung eintritt, berechnen Vff. die zweite Dissoziationskonstante des Tyrosins zu 10^{-10} bis 10^{-11}. *Blutserum* verhält sich ähnlich wie Tyrosin; die Änderung des Absorptionsspektrums erfolgt jedoch erst bei höherer Alkalität. (Journ. Physical Chem. **29**. 1477—81. 1925. Buffalo, State Inst. for the Study of Malignant Disease.) Krüger.

W. Meidinger, *Fortschritte der Photochemie.* Zusammenfassende Darst. der in den letzten 10 Jahren veröffentlichten wichtigen Arbeiten auf dem Gebiete der Photochemie. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1029—32. 1925. Berlin.) Haase.

Edmund John Bowen, *Eine Bemerkung über die Photoaktivierung des Chlors.* Aus den Messungen von Taylor (Philos. Magazine [6] **49**. 1165; C. **1925**. II. 1010) über die Vereinigung von H_2 u. Cl_2 im Licht von verschiedener Wellenlänge λ ergibt sich, wenn man die Abhängigkeit der absorbierten Lichtmenge von λ berücksichtigt, daß entgegen der Taylorschen Behauptung nicht nur der kontinuierliche Teil der Absorptionsbande des Cl_2, sondern auch die Ribaudschen Feinstrukturbanden photoaktiv sind, u. daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der absorbierten Quanten direkt proportional ist. Die gleiche Proportionalität folgt auch aus den Daten von Coehn u. Jung (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 722. 1924; C. **1924**. II. 1314); Schlüsse über die Beziehung zwischen der Energie des Absorptionsspektrums u. der Dissoziationswärme des Cl_2 können jedoch aus dieser Arbeit nicht gezogen werden. (Philos. Magazine [6] **50**. 879—80. 1925. Oxford, Univ.) Krüger.

Abraham Lincoln Marshall, *Mechanismus der photochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor.* II. (I. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 842; C. **1925**. II. 1257.) Die photochem. Ausbeute bei der Rk. zwischen H_2 u. Cl_2 im Quarzquecksilberlicht steigt schnell mit dem Gesamtdruck u. zwar in einem Druckbereich von 0,001—6 cm Hg von 20 auf ca. 25000 Moll. *HCl* auf 1 absorbiertes Quantum. Dagegen wird bei konstantem Gesamtdruck (5,9 cm) die Ausbeute durch Veränderung der Lichtintensität im Verhältnis 1 : 20 nicht beeinflußt. (Journ. Physical Chem. **29**. 1453—61. 1925. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) Krüger.

Farrington Daniels und **Russell J. Fosbinder**, *Ultraviolettes Licht und die Oxydation von Lebertran.* Vff. zeigen, daß entgegen den Befunden von Kugelmass u. Mc Quarrie (Science **60**. 272; C. **1925**. I. 539) bei der Oxydation von Lebertran kein ultraviolettes Licht ausgesandt wird. Vff. nehmen eine sorgfältige Nachprüfung der Verss. vor. Lebertran wurde in einer Quarzzelle durch einen O_2-Strom oxydiert; die gleichzeitige photograph. Aufnahme der Zelle, die 10 Tage lang ausgedehnt wurde, zeigte keinerlei Schwärzung der Zelle. Das gleiche Ergebnis zeigten Verss., bei denen der Lebertran 3 Tage lang bei 100° oxydiert wurde. Die eingetretene Veränderung des Lebertrans durch die Oxydation wurde durch eine Änderung der Jodzahl gegenüber dem unbehandelten Lebertran nachgewiesen. Ernährungsverss. mit dem benutzten Lebertran zeigten eine Heilwrkg. bei Rachitis. Die Vff. führen ferner den Nachweis, daß nicht etwa die Vers.-Bedingungen das negative Resultat vortäuschen, indem sie bei der Oxydation von *p-Bromphenylmagnesiumbromid* unter den gleichen Bedingungen nach 2 Min. Einw. auf die photograph. Platte einen deutlichen Effekt nachwiesen. (Science **62**. 266. 1925. Univ. of Wisconsin.) Steiner.

K. F. Herzfeld und **K. L. Wolf**, *Dispersion von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.* Vff. weisen auf den zu erwartenden Zusammenhang zwischen der Dispersion der Alkalihalogenide u. der Edelgase hin, der sich sowohl auf die „Elektronenzahlen" als auch auf die Wellenlängen der Absorptionslinien bezieht. Nach einer Zwischenüberlegung, welche den Zusammenhang zwischen der n^2—1 $(n^2 + 2)$-Formel u. der n^2—1-Formel für Substanzen mit mehreren Eigenfrequenzen klarlegt, stellen Vff. Dispersionsformeln für *NaCl* u. *KCl* auf. Diese enthalten drei Glieder. Eines davon wird dem Kation, die beiden anderen dem Anion zugeordnet. Dabei ergeben sich die Elektronenzahlen für das Cl' sehr nahe gleich der des entsprechend gebauten Ar. Vff. zeigen, daß zur Loslösung das Elektron nicht nur die Arbeit gegen die Anziehung des eigenen Cl' zu leisten ist, sondern auch die Anziehung der Überschußladungen der anderen Gitterpunkte. Hieraus lassen sich die Wellenlängen mit guter Annäherung berechnen. Umgekehrt kann man dann aus den Wellenlängen des Kations die zugehörigen Ionisierungsspannungen von K^+ u. Na^+ berechnen. (Ann. der Physik [4] **78**. 35—56. 1925. München, Univ.) Ulmann.

K. F. Herzfeld und **K. L. Wolf**, *Die Molekularrefraktion einfacher Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Berechnung der Mol.-Refr. von *Alkalihalogeniden, Erdalkalioxyden* u. *Halogenwasserstoffen.* (Ann. der Physik [4] **78**. 195—203. 1925. München, Univ.) Ulmann.

D. Vorländer und **Robert Walter**, *Die mechanisch erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt.* Vff. untersuchen den Einfluß der Konst. der Moll. auf die mechan. erzwungene Doppelbrechung von amorphen Fll. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen den amorphen, chem.-mol. einheitlichen Ölen — amorphe Öle oder auch nur Öle genannt — u. den Gemischen u. Lsgg. aller Art, zumal kolloidalen Lsgg. Die krystallin., chem. einheitlichen Öle, Harze u. Lacke, welche ihre Anisotropie u. Gestaltung der inneren chem. Energie der Moll., Atome u. Ionen verdanken, blieben zunächst außer Betracht. Nach Kundt, de Metz u. Umlauf (Ann. der Physik **13**. 110 [1881]. **35**. 497 [1888]. **45**. 304 [1892]) sind für verschiedene Fll. vergleichbare Werte zu erwarten, wenn die „spezif. Doppelbrechung" [D] nach folgender Formel berechnet wird: $[D] = D/u \cdot z$ (D = beobachtete Doppelbrechung, u = Umdrehunzszahl des inneren Zylinders, z = Zähigkeit der Fl.); der Bequemlichkeit halber wird der so erhaltene Wert mit 100 multipliziert. [D] wurde zwar für die einzelnen Fll. nicht immer konstant gefunden; es ergeben sich jedoch für einheitliche amorphe Öle deutliche Beziehungen zur Gestalt der Moll. Die Anordnung der Moll. durch die mechan. Beeinflussung erfolgt anscheinend in dem Sinne, daß sich die Moll. parallel zur Zug- u. senkrecht zur Druckrichtung anordnen wollen; diese Anordnung würde um so leichter erreicht werden, je mehr das Mol. Stäbchenform annimmt. Dementsprechend ergaben die Verss., daß die lineare Gestalt der Moll. oder der Mol.-Bestandteile die Anisotropie der amorphen Öle begünstigt, u. daß sämtliche erzwungen anisotrope Öle positiv doppelbrechend sind mit Bezug auf die Zugrichtung, d. h. sie zeigen normale Doppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung. Bei den kolloidalen Harzen u. Lsgg. lassen sich weder so einfache Beziehungen zur Mol.-Gestalt feststellen, noch sind Charakter der Doppelbrechung u. Auslöschungsrichtung irgendwie festgelegt.

Die zur Erzeugung der Doppelbrechung in Fll. angewandte Methode war im wesentlichen die von Kundt u. Umlauf (l. c.) beschriebene, nur wurden die Dimensionen der App. kleiner gewählt. Die Zähigkeit der Fll. wurde nach der Formel $z_{20} = A_{20}\,D./Aw_{20}$ berechnet (A = Auslaufzeit bei 20° in einem Ostwaldschen Viscosimeter, D. = spezif. Gewicht, Aw = Auslaufszeit von W. bei 20°). In der folgenden Zusammenstellung der Messungsergebnisse bedeutet die 1. Zahl hinter der Angabe der D. die Zähigkeit (z_{20}), die 2. Zahl die „spezif. Doppelbrechung" ($[D] = 100 \cdot D/u \cdot z$). [$D$] ohne Vorzeichen bedeutet normale Doppelbrechung (positiv in bezug auf die Zugrichtung, negativ in bezug auf die Druckrichtung); [D] mit negativem Vorzeichen bedeutet anomale Doppelbrechung; — bedeutet, daß bei maximaler Umlaufszahl keine Doppelbrechung zu erkennen war. Letzterer Fall trat im allgemeinen bei Fll., deren $z < 5$ war, ein (Empfindlichkeitsgrenze des App.).

Öle: fl. *Paraffin* (Kp. 330—340°), $D.^{17}$ 0,857, 12,7, 0,45; fl. Paraffin (Kp. 360 bis 370°), $D.^{17}$ 0,869, 25,4, 0,54; *n-Octylalkohol*, $D.^{21}$ 0,827, 7,97, 0,45; *Geraniol*, $D.^{20}$ 0,889, 10,5, 0,69—1,3; *Citronellol* $D.^{17,5}$ 0,857, 10,8, $< 0{,}15$; *Linalool*, $D.^{15}$ 0,875, 6,7, —; *Glykol*, $D.^{19}$ 1,113, 17,5, —; *Pinakon* (unterkühlt), $D.^{15}$ 0,967, 15,4, —; *Tetramethylpinakon* (unterkühlt), $D.^{15}$ 0,955, 60,7, —; *Glycerin* ($Kp._{15}$ 174—178°), $D.^{20}$ 1,260, 1218, schon bei geringster Drehung geringe Doppelbrechung, die nicht weiter zunahm; *Glycerin-α-monochlorhydrin*, $D.^{0}$ 1,338, 72,8, Spur; *Glycerindichlorhydrin*, $D.^{17}$ 1,351, 12,9, Andeutung; *Acetylpropionyl*, $D.^{19}$ 0,957, 245, 0,16; *Ölsäure*, $D.^{15}$ 0,903, 51,0, 2,6; *Undecylensäure* (unterkühlt), $D.^{24}$ 0,907, 14,9, 1,0—1,1; *Pelargonsäure*, $D.^{17,5}$ 0,907, 7,2, 1,7—2,0; *Caprylsäure*, D^{20} 0,914, 5,9, 0,86; *Önanthsäure*, $D.^{0}$ 0,936,

4,3, $<$ 0,4; *Capronsäure*, D.^{0} 0,948, 3,2, unsicher; *Lävulinsäure* (unterkühlt), D.^{18} 1,147, 37,8, 0,13; *Äthylglykolsäure*, D.^{11} 1,107, 12,4, Andeutung; *Ricinolsäure*, D.^{15} 0,940, 142, 2,5; *α-Oxybuttersäure*, D.^{20} 1,125, 209, 0,14—0,16; *Milchsäure* I, D.^{18} 1,217, 65,1, 0,10—0,11; *Milchsäure* II (Kp.$_{25}$ 125—140°), D.^{18} 1,227, 285, 0,07—0,15; *Triolein*, D.^{15} 0,915, 119, 1,6; *Tricaprylin*, D.^{18} 0,950, 22,8, 0,67—0,70; *Tricaproin*, D.^{20} 0,987, 21,8, 0,35—0,50; *Tri-i-valerin* (Kp.$_{15}$ 194°, Kp.$_{25}$ 200°), D.^{15} 1,027, 24,0, 0,20; *Tributyrin*, D.^{20} 1,032, 11,5, 0,18; *Tripropionin*, D.^{15} 1,108, 14,3, Andeutung; *Triacetin*, D.^{15} 1,161, 21,7, 0,14; *Monobutyrin*, D.^{18} 1,129, 117,6, 0,06—0,08; *Diacetin*, D.^{15} 1,178, 47,9, 0,13; *Monoacetin*, D.^{18} 1,217, 157,0, 0,10—0,13; *Sesamöl*, D.^{15} 0,914, 74,0, 1,5 bis 1,65; *käufliches Leinöl*, D.^{18} 0,928, 51,3, 1,0—1,45; *gereinigtes Leinöl*, 1,4—1,55; *Nußöl*, D.^{18} 0,921, 85,3, 1,2—1,3; *Sojabohnenöl*, D.^{18} 0,914, 69,0, 0,90—1,15; *Erdnußöl*, D.^{18} 0,904, 80,5, 1,0—1,15; *käufliches Ricinusöl*, D. 0,95, 964, 1,14—1,61; *Kochenfett*, D.^{20} 0,906, 89,8, 0,85—1,05; *Cottonöl*, D.^{20} 0,917, 70,1, 0,85—1,03; *Rüböl*, D^{18} 0,910, 96,2, 0,93—1,0; *Sonnenblumenöl*, D.^{18} 0,920, 79,9, 0,71—0,93; *Oleinsäureäthylester*, D.^{16} 0,871, 15,6, 0,69—0,74; *Ricinolsäureäthylester*, D.^{22} 0,915, 23,7, 1,9—2,4; *Äthenyltricarbonsäureäthylester*, D.^{15} 1,105, 9,5, Andeutung; *Aconitsäureäthylester*, D.^{14} 1,074, 12,0, 0,40; *Oxalessigsäureäthylester*, D.^{11} 1,179, 84,3, 0,12—0,15; *Äpfelsäureäthylester* (altes Präparat), D.^{20} 1,128, 26,0, —0,80; dasselbe Präparat zeigte nach der Dest. im Vakuum Spuren normaler Doppelbrechung; *Weinsäureäthylester*, D.^{12} 1,221, 223, 0,08—0,22; *Dichloräthylsuccinat*, D.^{13} 1,303, 18, 0,47; *KW-stoff* $C_{18}H_{30}$ (I.), D.^{18} 0,943, 111,6, 0,10—0,11; *KW-stoff*, $C_{18}H_{28}$ (II.), D.^{18} 0,952, 99,9, 0,11; *1,3-Di-cyclo-hexyl-Δ^1-cyclohexen*, D.^{20} 0,943, 90,7, 0,13 bis 0,16; *o-Methyl-cyclo-hexanol*, D.^{20} 0,924, 11,4, —; *m-Methyl-cyclo-hexanol*, D.^{20} 0,917, 19,4, —; *Dihydrocarveol*, D.^{16} 0,926, 22,7, —; *o-cyclo-Hexyl-cyclo-hexanol*, D.^{20} 0,965, 815, 0,035—0,045; *o-cyclo-Hexyliden-cyclo-hexanon*, D.^{20} 1,006, 19,5, 0,42; *Camphersäuredimethylester*, D.^{20} 1,075, 25,3, $<$ 0,14; *1,3-Diphenylpropan*, D.^{20} 1,007, 5,9, 0,73; *1,5-Diphenylpentan*, D.^{13} 0,985, 9,1, 0,77; *Benzylalkohol*, D.^{18} 1,045, 5,8, Andeutung; *Phenyläthylalkohol*, D.^{16} 1,025, 11,0, 0,52; *Phenylpropylalkohol*, D.^{19} 0,982, 9,96, 1,0; *Zimtalkohol*, D.^{12} 1,042, 25,1, 1,2—2,0; *Kreosot*, D.^{15} 1,089, 11,9, 0,35; *Eugenol*, D.^{0} 1,078, 14,5, 0,60—0,62; *i-Methyleugenol*, D.^{18} 1,059, 15,5, 0,77; *Carvacrol*, D.^{15} 0,986, 28,7, 0,35; *Zimtsäureäthylester*, D.^{0} 1,066, 7,7, 2,3—3,1; *Zimtsäure-i-propylester*, D.^{18} 1,017, 9,8, 1,8—2,1; *Zimtsäure-n-propylester*, D.^{18} 1,038, 9,6, 3,6—4,6; *Zimtsäure-i-butylester*, D.^{18} 1,012, 11,5, 2,5—3,3; *Zimtsäure-n-butylester*, D.^{18} 1,013, 9,7, 1,8—3,5; *Zimtsäure-cyclo-hexylester* (unterkühlt), D.^{14} 1,054, 145,7, 3,0 bis 3,4; *Zimtsäurebenzylester* (unterkühlt), D.^{15} 1,109, 50,4, 1,5—1,9; *Hydrozimtsäure-n-propylester*, D.^{12} 1,008, 3,6, 1,2; *Hydrozimtsäure-cyclo-hexylester* (Kp.$_{20}$ 180°), D.^{15} 1,042, 14,9, 1,4—1,8; *Hydrozimtsäurebenzylester* (Kp.$_{20}$ 198—199°), D.^{15} 1,090, 13,9, 1,5; *β,β-Diphenylpropionsäureäthylester*, D.^{15} 1,076, 32,6, 0,44—0,47; *α-Anisalpropionsäureäthylester*, D.^{19} 1,085, 22,8, 4,0—4,5; *α-Anisalpropionsäure-n-butylester* (Kp.$_{15}$ 196 bis 200°), D.^{18} 1,019, 9,4, 6,5—9,2; *Anisalessigsäure-n-butylester* (Kp.$_{15}$ 209°), D.^{18} 1,027, 10,3, 16,2—18,0; *Acetylsalicylsäureäthylester*, D.^{20} 1,148, 14,3, 0,84—1,1; *Acetyl-m-oxybenzoesäureäthylester* (unterkühlt), D.^{20} 1,147, 23,1, 1,13—1,26; *Acetyl-p-oxybenzoesäureäthylester* (unterkühlt), D.^{20} 1,144, 18,1, 1,4—2,16; *n-Butyrylsalicylsäureäthylester*, D.^{18} 1,102, 15,6, 0,44—0,63; *n-Butyryl-m-oxybenzoesäureäthylester*, D.^{18} 1,094, 15,2, 0,66—0,79; *n-Butyryl-p-oxybenzoesäureäthylester*, D.^{18} 1,094, 13,0, 1,24—1,84; *Phthalsäurediäthylester*, D.^{15} 1,108, 12,2, 0,53—0,63; *Benzoylessigsäureäthylester*, D.^{15} 1,122, 7,8, 0,77—1,2; *Benzoylglykolsäureäthylester*, D.^{20} 1,151, 15,4, —; *Phenoxyessigsäureäthylester*, D.^{17,5} 1,104, 9,6, —; *Benzylacetessigsäureäthylester*, D. 1,036, 9,7, —; *Phenylvinyläthyläther*, D.^{15} 1,022, 28,3, 0,58—0,72; *Zimtaldehyd*, D.^{20} 1,060, 5,4,

3,5—4,7; *o-Tolylhydrazin*, D.^{18} 1,044, 18,7, 0,37; *m-Tolylhydrazin*, D.^{15} 1,056, 22,4, 0,44; *Phenylhydrazin*, D.^{22} 1,097, 15,5, 0,45; *Benzaldoxim*, D.^{11} 1,119, 31,1, 1,0—1,1; *o-Tolylglycinäthylester*, D.^{15} 1,053, 15,0, 0,69; *Dimethylanthranilsäuremethylester*, D.^{17} 1,092, 12,0, Spur.

Lösungen: Gesätt. *Al-K-Chloridlsg.*, D.^{15} 1,311, 23,0, —; 83%ig. *Phosphorsäure*, D.^{15} 1,687, 46,1, 0,45—0,46; *glycerinphosphorsaures NH_4*, D.^{14} 1,250, 17,3, —; *glycerinphosphorsaures K*, D.^{20} 1,339, 8,2, —; *milchsaures Na*, D. 1,329, 87,4, 0,06; D. 1,328, 124,5, 0,05; *milchsaures K* (Perkaglycerin), D.^{12} 1,332, 20,9, undeutlich; *buttersaures K*, D.^{20} 1,180, 18,7, —; *i-valeriansaures K*, D.^{20} 1,189, 35,7, —0,36 bis —0,47; *capronsaures K*, D.^{20} 1,119, 26,1, —0.77; *önanthsaures K*, D.^{20} 1,084, 38,0, —0,80 bis —0,94; *caprylsaures K*, D.^{20} 1,052, 33,0, —2,03 bis —2,15; *pelargonsaures K*, D.^{20} 1,031, 5,6, —; D.^{20} 1,043, 21,8, —0,89 bis —1,33; *buttersaures Na*, D.^{20} 1,165, 48,4, — $<$ 0,09; *caprylsaures Na*, D.^{20} 1,045, 28,3, —1,60 bis —1,88; *propionsaures Na*, D.^{15} 1,210, 27,5, —; *K-Caprylat* (Lsgg. verschiedener Konzz.), D.^{15} 1,051, 62,8, —11,2; D.^{15} 1,047, 50,0, —7,8; D.^{15} 1,041, 33,1, —5,1 bis —6,6; D.^{15} 1,021, 7,5, —3,0.

Präparative Angaben: *Tripropionin*, aus Glycerin u. Propionsäureanhydrid + $KHSO_4$ (1 Stde. Rückfluß), farb- u. geruchloses Öl, Kp.$_{13}$ 157—160°, Kp.$_{28}$ 178 bis 179°. — Die Zimt- u. Hydrozimtsäureester wurden aus Säurechlorid u. Alkohol dargestellt; die Zimtsäureester waren trotz wiederholter Dest. gelblich, die Hydrozimtsäureester waren farblos. *Zimtsäureester*: *i-Propylester*, Kp. 268—270°; *n-Propylester*, Kp.$_{20}$ 154°, Kp. 274°; *i-Butylester*, Kp.$_{13}$ 145°; *n-Butylester*, Kp. 288—289°; *cyclo-Hexylester*, F. 28°, Kp.$_{12}$ 195°; *Benzylester*, F. 30°. — *Hydrozimtsäureester*: *n-Propylester*, Kp.$_{16}$ 135°; *cyclo-Hexylester*, Kp.$_{20}$ 180°; *Benzylester*, Kp.$_{20}$ 198—199°. — *Anisalessigsäure-n-butylester*, F. 23°, Kp.$_{0,1-0,2}$ 140°, Kp.$_{0,9}$ 160°, Kp.$_{?}$ 180—183°, Kp.$_{15}$ 209°. — Die Acetyl- u. n-Butyryloxybenzoesäureäthylester wurden durch Erhitzen der 3 Oxybenzoesäureäthylester mit Acetanhydrid u. etwas konz. H_2SO_4 bezw. mit n-Butyrylchlorid in geringem Überschusse dargestellt: *Acetylsalicylsäureäthylester*, Kp. 270—274°; *Acetyl-m-oxybenzoesäureäthylester*, F. 37,5°, Kp.$_{16}$ 162°, Kp. 282 bis 284°; *Acetyl-p-oxybenzoesäureäthylester*, F. 34°, Kp.$_{16}$ 168°, Kp. 285—289°; *n-Butyrylsalicylsäureäthylester*, Kp.$_{15}$ 172—174°; *n-Butyryl-m-oxybenzoesäureäthylester*, Kp.$_{15}$ 185°; *n-Butyryl-p-oxybenzoesäureäthylester*, Kp.$_{15}$ 187°.

Die $[D]$-Werte sollten für ein u. denselben Körper konstant sein, wenn die Doppelbrechung sich proportional mit den in jedem Punkte auftretenden Spannungen ändert. Daß diese Konstanz nicht erreicht wurde, lag zum Teil an Versuchsfehlern, deren Hauptursache auf die Schwierigkeiten zurückzuführen war, die Temp. u. damit die Zähigkeit der Fll. während der Unters. konstant zu halten. Daneben zeigen sich aber auch Gesetzmäßigkeiten in der Inkonstanz der $[D]$-Werte; bei vielen Fll. mit geringerer Zähigkeit wächst $[D]$ deutlich mit u. Umgekehrt nimmt $[D]$ bei einigen Fll. mit sehr großer Zähigkeit u. kleiner Doppelbrechung mit steigendem u schnell ab; hier wird bald ein Sättigungswert erreicht. Diese Beziehungen stehen in Einklang mit der Vorstellung, daß die Doppelbrechung auf die Ordnung kleiner Teilchen zurückzuführen ist. Die einwirkende Kraft muß offenbar erst eine gewisse Größe erreichen, um überhaupt ordnend zu wirken, dann steigt die Doppelbrechung etwa proportional der weiteren Zunahme der Drehung; schließlich nähert sich die Doppelbrechung asymptot. ihrem Grenzwerte. Zu einem direkten Vergleich der $[D]$-Werte eignen sich demnach nur chem. verwandte Körper mit annähernd gleichen Eigenschaften, besonders von ähnlicher Zähigkeit.

Der Einfluß der mol. Gestalt auf die erzwungene Doppelbrechung wird eingehend besprochen. Vor allem ist hervorzuheben, daß besonders in der Fettsäurereihe mit steigender Kettenlänge das Anwachsen des $[D]$-Wertes gut zum Ausdruck kommt. Entsprechend verhalten sich die Glyceride der Fettsäuren. Einführung

von Seitenketten erniedrigt [D]. Bei disubstituierten Benzolderivv. steigt [D] von der o- über die m- zur p-Verb. Die OH-Gruppe wirkt, je nach ihrem Sitz im Mol., verstärkend oder abschwächend auf [D]; wahrscheinlich spielt hier die Assoziation der Moll. eine Rolle. Verbb. mit C : C-Doppelbindung haben höhere [D]-Werte als die entsprechenden gesätt. Verbb.; doch sind diese Unterschiede nicht überall vorhanden. Die für die amorphen Öle gemessenen erzwungenen Doppelbrechungen bleiben weit hinter der freiwilligen Doppelbrechung der fl. Krystalle zurück; die Werte der letzteren sind über 100000 mal so groß wie die der ersteren. — Die Alkalisalzlsgg. der mittleren Fettsäuren (kolloidale Lsgg.) zeigen anomale Doppelbrechung; von den amorphen Ölen wurde nur bei einem alten Präparat von Äpfelsäureäthylester anomale Doppelbrechung gefunden, die möglicherweise auf harzige Verunreinigungen (d. h. kolloidale Lsg.) zurückzuführen ist. Bei diesem Präparat zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen Öl- u. Kolloiddoppelbrechung; die erstere klingt viel schneller ab als die letztere (bei Unterbrechung der Rotation stieg die vorher beobachtete anomale Doppelbrechung weiter an u. ging erst dann auf 0 zurück). Die der Öldoppelbrechung zugrunde liegenden (kleineren) Teilchen werden demnach schneller aus der erzwungenen Ordnung gebracht als die größeren u. trägeren Kolloidteilchen. Die Beziehungen zwischen mol. Gestalt u. Doppelbrechung sind bei den kolloiden Lsgg. nicht in demselben Sinne wie bei den amorphen Ölen vorhanden; offenbar spielen die Größe u. Trägheit der Kolloidteilchen eine entscheidende Rolle. — Die sorgfältig im Vakuum dest. Öle gaben einen Tyndalleffekt, der nach erneuter Vakuumdest. nicht verschwand. Beziehungen zur Doppelbrechung konnten nicht gefunden werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 1—30. 1925. Halle, Univ.) Zander.

Thomas-Martin Lowry und **Bawa-Kartar Singh**, *Rotationsdispersion des Nicotins.* Die Rotationsdispersion des Nicotins ist im untersuchten Bereich (6708 bis 4046 Å) eine einfache, d. h. sie befriedigt die Gleichung $\alpha/\alpha_g = K/(\lambda^2 - a)$, worin α die Drehung für die Wellenlänge λ (in μ), α_g die für die Linie 5461 Å (Hg), K u. a Konstanten bedeuten. K ergab sich zu 0,2379, a zu 0,06. Das untersuchte Nicotin hatte $Kp._{20}$ 109°, D^{20}, 1,00931, $[\alpha]_D^{20} = 169{,}5°$; α_g für 60 cm = 1236,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 909—11. 1925.) Bikerman.

Thomas Stewart Patterson und **James Davidson Fulton**, *Die Rotationsdispersion optisch aktiver Verbindungen. Dimethoxybernsteinsäureester und Nicotin.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 145; C. **1913**. I. 1948.) Vff. untersuchen die Drehung von *Dimethoxybernsteinsäurebenzylester*, $Kp._3$ 180—190°, $n_D^{19} = 1{,}5321$, bei sechs verschiedenen Wellenlängen u. Tempp. von 0—100°, den homogenen Ester bis 174°. Die spez. Drehung des Esters zeigt eine Kurve, welche extrapoliert für das Maximum Tempp. beträchtlich unter 0° u. für das Minimum solche nahe 250° wahrscheinlich macht. Acetylentetrabromid als Lösungsm. drückt die Werte stark, m-Xylol wenig, Nitrotoluol u. Chinolin heben die Werte. Der Dispersionskoeffizient ist 0,8642 für Dimethoxybernsteinsäure u. deren Methylester 0,8660. *Nicotin*, sorgfältig gereinigt ($[\alpha]_D^{20} = 168{,}02°$), wurde bei sechs verschiedenen Wellenlängen u. Tempp. von 0—100° untersucht. Die Änderung der Drehung mit der Wellenlänge ist nur gering, ein Minimum liegt wahrscheinlich bei 170°. o-Nitrotoluol drückt die Rotationswerte schwach, ebenso Äthylacetat, α-Bromnaphthalin erhöht die Werte, ebenso W. In Chinolin zeigt Nicotin bei 0° eine Drehung von —152°, bei 100° von —179°, in Formamid entsprechend —36,6° u. —77,5°, der Dispersionskoeffizient beträgt 0,8674. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2435—44. 1925. Glasgow, Univ.) Ta.

E. G. Dymond, *Dissoziation und Fluorescenz von Joddampf.* Vf. zeigt, daß die Fluorescenz des Dampfes des J plötzlich aufhört, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes kurzwelliger wird als λ 4995 Å. Diese Grenze fällt mit dem Beginn eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums des J zusammen. Es wird die

Anschauung entwickelt u. begründet, daß bei Absorption von Licht, dessen Wellenlänge kürzer ist als λ 4995 Å, Dissoziation des Mol. in ein n. u. ein metastabiles Atom eintritt. Ferner beschreibt Vf. drei neue Resonanzfluorescenzzüge u. erörtert ihre Intensitätsbeziehungen. (Ztschr. f. Physik **34**. 553—61. 1925. Göttingen, Univ.) Ulmann.

Otto Oldenberg, *Über Fluorescenzstrahlung des Stickstoffs.* Vf. sucht Fluorescenzstrahlung im N_2 zu erregen, da dieser nur im extremen Ultraviolett absorbiert, können Fenster nicht in den Gang des erregenden Lichtes gebracht werden, so daß die erregende Lichtquelle, nämlich eine kondensierte Funkenentladung sich zusammen mit dem N_2 im gleichen Gefäß befinden muß. Ferner darf der Druck des Gases nur einige Zehntel mm betragen, damit infolge gegenseitiger Zusammenstöße der Molekeln keine Auslöschung oder Veränderung der Fluorescenz erfolgt. Störende elektr. Effekte, wie z. B. Glimmentladungen werden durch entsprechende Schutzvorrichtungen vermieden. Bei einer derartigen Anordnung verursacht ein vom Funken ausgehender Lichtstrahl im N_2 eine schwache Leuchterscheinung. Es wird nachgewiesen, daß dieselbe von keiner elektr. Entladung, Kanal- oder Kathodenstrahlung herrührt. Eine Streuung des Funkenlichtes kommt ebenfalls nicht in Betracht, da das Spektrum des Leuchteffektes von dem des Funkens ganz verschieden ist. Einfügen eines Quarzfensters läßt den Effekt verschwinden. Spektrograph. Aufnahmen der Leuchterscheinung mit einem sehr lichtstarken Spektrographen erfordern etwa 18 Stdn. Expositionszeit; sie zeigen ein reines Bandenspektrum ähnlich dem der positiven Säule einer mit verd. N_2 gefüllten Entladungsröhre. Es werden die beobachteten Banden aufgezählt; sie gehören teilweise dem fluorescierenden N_2-Molekül, teilweise dem N_2^+-Ion an u. erscheinen alle mit relativ hoher Intensität in dem Fluorescenzspektrum. Eine lichtelektr. Ionisierung u. folgende Anregung der N_2-Molekeln erscheint wenig wahrscheinlich, eher ist, analog wie bei den Atomen der Erdalkalien, an gleichzeitigen Sprung zweier Elektronen im N_2-Mol. zu denken. Vf. führt noch weitere Verss. anderer Autoren zur Stütze seiner Ansicht an, daß die Erregung der Fluorescenzstrahlung der N_2^+-Ionen nicht durch aufeinanderfolgende Stöße erfolgt. (Proc. National Acad. Sc. Washington **11**. 595—97. 1925. California, Inst. of Technology.) Frankenburger.

S. Wawilow, *Bemerkungen zur Arbeit von Felix Schmieder „Über die Ökonomiekoeffizienten der Phosphore".* (Vgl. Ztschr. f. Physik **32**, 236; C. **1925**. II. 1133.) Ablehnung der Annahme von Schmieder (Ann. der Physik [4] **77**. 381; C. **1925**. II. 2131), daß die Messungen des Vf. nur rohe Mittelwerte darstellen, weil die Erregung durch weißes Licht geschah. (Ann. der Physik [4] **78**. 112. 1925. Moskau.) Ul.

Allen Garrison, *Das Verhalten von Silberjodid in der photoelektrischen Zelle. Eine Bemerkung.* Entgegnung zur Kritik Prices (Journ. Physical Chem. **29**. 557; C. **1925**. II. 1133.) (Journ. Physical Chem. **29**. 1406—07. 1925. Houston, Texas.) Hantke.

A. Becker, *Die lichtelektrische Wirkung der Gesamtstrahlung fester Körper.* Experimentelle Unters. der lichtelektr. Erregung von *Al* durch die Gesamtstrahlung von W, u. theoret. Auswertung der Verss. (Ann. der Physik [4] **78**. 83—111. 1925. Heidelberg, Radiolog. Inst.) Ulmann.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Philipp Gross und **Otto Halpern**, *Über Elektrolyte in Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **26**. 403; C. **1925**. II. 1586.) Die Debye-Hückelsche Theorie wird auf Lsgg. kleiner DE. angewandt. Für derartige Lsgg. ist das gleichzeitige Auftreten der geringen osmot. Wirksamkeit („Assoziation") u. der beträchtlichen Leitfähigkeit charakterist. Die beiden Erscheinungen werden aber durch die Anwesenheit der Ionen erklärt, — die geringe osmot. Wirksamkeit,

weil der osmot. Koeffizient die Form $1 - A/B \cdot D$ hat (A u. B sind zwei von der DE. D unabhängige Konstanten) u. bei abnehmender D negative Werte annehmen kann. Die durch die undissoziierten Moll. bewirkte Kp.-Erhöhung oder F.-Erniedrigung kann also zum Teil durch Ionenwrkg. aufgehoben werden; nur zum Teil, weil eine nicht flüchtige Beimengung den Kp. nur erhöhen kann. Ein zweites für die Lsgg. kleiner DE. charakterist. Merkmal ist das Vorhandensein der Maxima auf der Kurve „Leitvermögen-Konz." Diesen Maxima entsprechen Maxima der Ionenkonz. „Der Aktivitätskoeffizient nimmt mit wachsender Konz. so stark ab, daß er entgegen der Erhöhung der analyt. Konz. ein Anwachsen des Dissoziationsgrades mit zunehmender Konz. erzwingt." Es gelingt auch, einen theoret. Ausdruck zu finden für das Verschieben der Anomalien auf der Kurve „Leitvermögen-Konz." zu geringeren Konzz., wenn die DE. abnimmt. (Physikal. Ztschr. 26. 636—42. 1925.) Bikerman.

Victor Cofman, *Elektrische Dispersion von Flüssigkeiten. Phänomene, die den Durchgang eines elektrischen Stromes durch angrenzende, nicht mischbare Elektrolyten begleiten.* In einem U-Rohr, in dessen unterem Teil sich eine dunkelbraune Lsg. von *K-Polyjodid* in *Nitrobenzol* u. darüber geschichtet in den beiden Schenkeln des Rohres eine wss. Lsg. von *KJ* befinden, werden die *Wrkgg. des elektr. Stromes an der Grenzfläche fl.-fl.* studiert. Der Haupteffekt findet in dem Kathodenschenkel statt; dor tist nach Anlegung einer Spannung zwischen den in die wss. Lsg. tauchenden Elektroden die Bewegung einer milchigen Trübung in die Nitrobenzollsg. hinein zu beobachten, während im Anodenschenkel in der Nitrobenzolphase eine Verstärkung der braunen Farbe eintritt. Die Vorgänge werden vom Vf. unter dem Mikroskop verfolgt; sie stellen sich — nach dem Überschreiten einer gewissen kritischen Spannungsdifferenz — dar als ein Eindringen von hellen Partikeln in die Nitrobenzollsg. Die Teilchen führen eine lebhafte Bewegung aus, die mit steigender Spannung (4—10 Volt) zu Zirkularbewegungen ausartet. Bei dieser Spannung sind an der Anodenseite dunkle bewegliche Teilchen im W. zu beobachten, die aber infolge der B. einer Haut an der Grenzfläche bei höheren Potentialdifferenzen ($>$ 100 Volt) verschwinden. Durch diese Haut findet ein Durchgang von W. u. Nitrobenzol in entgegengesetzten Richtungen statt. Die Verss. werden mit variierender KJ_3-Konz. ausgeführt, 0,1—40% Totalkonz. Bei Konzz. bis 10% KJ_3 sind die Versuchsergebnisse dieselben wie geschildert, bei 10—40% KJ_3-Totalkonz. findet ein Eindringen der KJ_3-Nitrobenzollsg. in die wss. Lsg. statt. In einer anderen Versuchsreihe wird die wss. Lsg. ersetzt durch eine 1%ige Lsg. von *NaCl*, *$MgSO_4$*, *Na_2HPO_4* u. *diäthylbarbitursaurem Na*. Die Verss. unterscheiden sich wenig von denen mit KJ. Die dritte Serie wird untersucht mit *$(C_2H_5)_4NJ$*, gelöst in *Nitrobenzol*; als wss. Lsgg. dienen *$(C_2H_5)_4NJ$*, *KJ*, gesättigt mit KJ_3 u. $AgNO_3$. Die Effekte, die bei dieser Serie beobachtet werden, bestehen im wesentlichen aus einer amphoteren *Dispersion* an der Anoden- u. Kathodenseite. Der Fall des $AgNO_3$ allerdings unterscheidet sich von den andern, indem hier nämlich eine Membran von AgJ gebildet wird. Bei Verss. mit anderen Lösungsmm. (*Amylalkohol*, *Olivenöl*, *Guajacol*) werden ähnliche Resultate erhalten. — Aus den Verss. geht hervor, daß die Art der Dispersion abhängig ist von der Substanz, die an der Grenzfläche während des Stromdurchganges gebildet wird. Dispersion findet in dem Lösungsm. statt, in dem die gebildete Substanz wl. ist. Der Transport der Elektrizität von einer elektrolyt. Phase zur andern wird nicht nur von einzelnen Ionen besorgt, sondern auch von solvatisierten Ionenkomplexen u. durch Elektronen.

An die Versuchsergebnisse werden einige Betrachtungen geknüpft über die Faktoren, die einen Einfluß auf die Vorgänge haben: Die Löslichkeit der an der Grenzfläche entstehenden Verbb. in den beiden Phasen ruft entweder Elektroendosmose oder Verteilung auf beide Phasen oder B. einer semipermeablen Wand

hervor. Die Solvatisierung der Ionen gibt Anlaß zur Dispersion u. zugleich infolge der dabei auftretenden elektr. Wrkgg. der positiven u. negativen Teilchen aufeinander zur zirkularen Bewegung der dispersen Partikeln. Von Bedeutung sind auch die Ionenbeweglichkeiten, während die Valenz der Ionen (Cl', SO_4'', PO_4''') scheinbar nur von geringem Einfluß ist. Die Grenzflächenspannung u. die E. K. üben auf den Durchgang der Partikeln durch die Grenzschicht einen einander entgegengesetzten Einfluß aus, so daß hierdurch der beobachtete „kritische" Wert der E. K. eine Erklärung findet. Es wird endlich gezeigt, daß an der Grenzfläche eine elektr. Doppelschicht entsteht u. diese einen zur Grenzfläche senkrechten Druck u. eine parallele Tension ausübt. Mit Hilfe der „kritischen" Spannung läßt sich die Dicke der Schicht berechnen. (Journ. Physical Chem. **29**. 1289 bis 1302. 1925.) Hantke.

James Kendall, *Der gegenwärtige Stand der Ionisationstheorie.* Übersicht. (Journ. Chem. Education **2**. 374—81. 1925. Columbia Univ., New York City.) Be.

Hans v. Euler und **Arne Öländer**, *Oxydo-Reduktionspotentiale organischer Stoffe.* I. Die Oxydo-Reduktionspotentiale wss. Lsgg. von *Hydrochinon*, *Chinon*, Acetaldehyd + A. + Essigsäure, in Ggw. von Phosphatpuffer ($p_H = 4{,}15$), von *Milchsäure* bezw. Na-Lactat, *Acetaldehyd*, *A.* + *Essigsäure* bezw. Acetat, *Glucose* u. *Fructose* bei $p_H = 8$ u. 4,15 u. die Potentiale von *Na-Benzoat* u. *zimtsaurem K*, bei $p_H = 8$ werden bestimmt. Die Messungen erfolgten meist mit Hilfe von Sauerstoffelektroden (Pt- oder Au-Elektroden), indem die EK. in gewissen Zeitabständen nach Einführung der Elektroden in die Lsg. ermittelt, u., wenn möglich, auf die Zeit 0 extrapoliert wurde; in anderen Fällen ließ sich ein zeitlicher Grenzwert feststellen. Für die EK. der Kette (Pt) | H_2, 0,2-n. Phosphat ($p_H = 4{,}15$), O_2 | (Pt) wurde 18° der Wert 1.045 V gefunden. Die mit der O_2-Elektrode in Hydrochinonlsgg. erhaltenen Potentiale sind von der Hydrochinonkonz. stark abhängig, die mit der H_2-Elektrode gemessenen nur wenig. — Vff. besprechen kurz den gegenwärtigen Stand der theoret. u. experimentellen Arbeiten über Oxydo-Reduktionspotentiale. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 1—17. 1925. Stockholm, Univ.) Krüger.

C. Féry und **C. Chéneveau**, *Sekundärreaktion bei der Entladung von Bleiakkumulatoren.* Im Anschluß an eine frühere Theorie der Vorgänge im Akkumulator (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**. 223; C. **1919**. III. 1032) versuchen Vff., diese Theorie durch eine Messung der Gewichtsveränderungen der Elektrodenplatten zu bestätigen. Die Unters. erweist, daß der chem. Vorgang im Akkumulator nicht ausschließlich gemäß der theoret. angenommenen Formel:

$$Pb_2 + H_2SO_4 + Pb_2O_5 \rightleftharpoons Pb_2SO_4 + H_2O + 2PbO_2$$

verläuft, sondern daß daneben noch eine Sekundärreaktion sich abspielen muß; als solche wird der an der positiven Platte sich vollziehende Prozeß:

$$Pb + Pb_2O_5 + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbO_2 + PbSO_4 + H_2O$$

angenommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 606—08. 1925.) Frankenburger.

Serg. Wosnessensky und **K. Astachow**, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssiger Phasen.* III. (II. vgl. S. 591.) Es wird die EK. der Kette + Hg | HgCl, n KCl | *HCl in W.* | *HCl in Phenol* | n KCl, HgCl | Hg — gemessen. Sie wächst mit Vergrößerung der Konz. der zwischen die beiden Phasen verteilten Säure, die Kurve besteht aus 3 Ästen. Es wird die *Verteilung der HCl auf die W.- u. Phenolphase* jodometr., die Phenolmenge in jeder Phase durch Bromierung bestimmt. Die Gleichgewichtsverteilung der Säure wird durch eine einfache Formel ausgedrückt. Der Verlauf der *E-C*-Kurve wird durch die Annahme erklärt, daß die Ionenverteilung u. der Ionisationszustand der Elektrolyte in den Phasen nicht immer mit der Molekularverteilung übereinstimmt. — Die EK. derselben Kette, in der HCl durch H_2SO_4 ersetzt ist, wächst proportional

mit der Säurekonz. Eine analoge Messung mit H_3PO_4 zeigt keine Änderung der EK. mit der Konz. der verteilten H_3PO_4. — Bei allen Verss. ist mit steigender Säurekonz. ein „Aussalzen" von Phenol aus der W.-Phase zu beobachten. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 295—300. 1925. Moskau, Techn. Hochschule.) Hantke.

G. Petrenko, *Die elektrische Leitfähigkeit einiger AgZn-Legierungen in abgeschrecktem Zustande.* Die vom Vf. auf Grund der Thermoanalyse angenommene *AgZn-Verb.* (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **48**. 351 [1906]) findet ihre Bestätigung durch die Methode der elektr. Leitfähigkeit. Sie bildet feste Lsgg. sowohl mit Zn wie mit Ag. — Diese Verb. *Zinkmonoargentid*, dissoziiert bei einer Temp., die unter dem F. liegt (694°), nicht in ihre Komponenten, wofür das Maximum des Temp.-Koeffizienten dieser Verb. spricht. — Die mit ihren Komponenten feste Lsgg. bildenden Metallide haben entweder ein Maximum der elektr. Leitfähigkeit z. B. AgZn oder ein Minimum derselben wie Ag_2Zn_3. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 395—400. 1925. St. Petersburg-Charkow.) Freitag.

Heinrich Bruns, *Über die Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Lösungen von Jodcadmium und Jodkalium durch Jod.* Es wird die *Leitfähigkeit von* CdJ_2, das mit wechselnden Prozentsätzen *Jod* versehen ist, in wss. Lsg. gemessen. Bei geringer CdJ_2-Konz. (5%) wird die Leitfähigkeit durch Jodzusatz kaum verändert; ist aber die CdJ_2-Konz. groß, so bewirkt der Zusatz von Jod eine erhebliche Erhöhung der Lsg. Dieselben Verss. mit *KJ* ergeben stets eine Herabsetzung der Leitfähigkeit bei Ggw. von Jod. Die beobachteten Effekte werden so erklärt, daß beim J-Zusatz zu KJ, das in wss. Lsg. praktisch vollkommen dissoziiert ist, ein schwerer bewegliches Ion, etwa J_3 oder J_4, entsteht; deshalb muß auch die Leitfähigkeit abnehmen. Beim CdJ_2 liegen die Verhältnisse anders. Dieses enthält in wss. Lsg. außer den einfachen Ionen u. Molekülen noch größere Aggregate, $(CdJ_2)_n$. Durch Jodzusatz werden diese Komplexe gesprengt, u. durch Dissoziation nimmt die Zahl der Ionen u. mit ihnen die Leitfähigkeit zu. — In der Arbeit finden sich außerdem Angaben über Löslichkeitsbestst. von CdJ_2 in W. (Ztschr. f. Physik **34**. 751—65. 1925. Münster, Physik. Institut.) Hantke.

Sophie Jakubsohn, *Die elektrische Leitfähigkeit in Benzollösungen.* Die komplexe Verb. $AlBr_3 \cdot H_2S$, die dargestellt wurde durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. von $AlBr_3$ in CS_2, wurde auf ihre *Leitfähigkeit in Benzollsg.* mit der üblichen Wheatstoneschen Brückenschaltung u. Telephon untersucht. Die Lsg. leitet den Strom verhältnismäßig gut; bei einer Konz. von 53,99% ist K bei 25° $3{,}54 \cdot 10^{-4}$. Ein Vergleich zwischen kryoskop. Messungen von Plotnikow, mit deren Hilfe das Mol.-Gew. der Komplexverb. bestimmt wurde, zeigt, daß eine Parallelität zwischen der Änderung des Mol.-Gew. u. der molekularen Leitfähigkeit mit der Konz. besteht. Die Elektrolyse einer 45%ig. $AlBr_3 \cdot H_2S$ Lsg. in Benzol ergab Abscheidung von H_2 an der Kathode, während an der Anode wahrscheinlich primär Brom entsteht, das dann aber mit dem Lösungsm. unter B. von komplizierten Br-Verbb. reagiert. Die mit einer 45%ig. Lsg. gemessene Zersetzungsspannung beträgt bei 25° 0,74 Volt. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 31—36. 1925. Kiew, Polytechnisches Institut.) Hantke.

B. P. Bruns, *Die Leitfähigkeit und Elektrolyse des Jodtrichlorids in Essigsäure.* Die Lsg. von *Jodtrichlorid* in wasserfreier *Essigsäure* — 2 Substanzen, die allein den elektr. Strom nicht leiten — besitzt eine relativ große elektr. *Leitfähigkeit.* Für das Intervall von 0—33% JCl_3 — dies ist die Maximalkonz. von JCl_3 in Essigsäure, bei der noch eine klare Lsg. entsteht — untersucht Vf. die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konz. Die molekulare Leitfähigkeit besitzt bei einer Verd. von 10 l ein Minimum, bei großen Verdd. u. in konz. Lsgg. hat sie ungefähr den gleichen Wert. Verss. über die Temp.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit, die mit verschiedenen JCl_3-Konzz. unternommen sind, zeigen bei 20—30° Unregelmäßig-

keiten im Kurvenverlauf. Diese Erscheinung wird nach der Theorie Plotnikows (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 466 [1902]) durch eine Dissoziation des Komplexes $JCl_3 \cdot n\,CH_3COOH$ in seine Bestandteile, die geringere Leitfähigkeit besitzen, aufgefaßt. Bei höheren Konzz. ist der beobachtete Einfluß der Temp. ganz im Einklang mit der Theorie größer als bei niedrigen. Bei der Elektrolyse werden an der Anode 2 Äquivalente Cl_2 für 1 Faraday abgeschieden, was durch eine Rk. des JCl_3'' erklärt wird. Die Messung der Stromspannungskurven gibt keinen Anhalt für ein Zersetzungspotential, so daß wahrscheinlich keine Zers. des JCl_3 stattfindet. In der Lsg. bilden sich nach Annahme des Vfs. die Ionen JCl_3'' u. $(CH_3COOH)_n''$. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 89—98. 1925. Kiew, Polytechn. Institut.) Hantke.

A. Šimek und **H. Kadlcová**, *Ein neues elektrokinetisches Phänomen. Untersuchung der Elektrocapillarität von geschmolzenem Tellurdioxyd.* (Publ. de la Faculté des Scie. de l'Univ. Masaryk **1925**. 18 Seiten. — C. **1926**. I. 22.) Josephy.

Chatillon, *Thermische Untersuchung des Paramagnetismus der Kobaltsalze in Lösung.* Es wurden die Magnetisierungszahlen von Kobaltsalzen verschiedener Konzz. bei verschiedenen Tempp. gemessen u. gefunden, daß diese Zahlen, wenn sie um die Zahl des Diamagnetismus korrigiert sind, nicht durch den absol. Nullpunkt gehen, sondern für alle Lsgg. durch einen Pkt. bei $-12°$. Die Zahl der Magnetonen ergibt sich zu 25. Serres (S. 843) hat durch Entwässerung von $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ein Co mit 26 Magnetonen erhalten. Vf. hat dieses Salz in wss. Lsg. untersucht u. auch 26 Magnetonen erhalten. Nach dem Umkrystallisieren wurden nur noch 25 gefunden. Man kann also von einem Co mit 25 zu einem solchen mit 26 Magnetonen kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 778—80. 1925.) Enszlin.

Irving Langmuir, *Flammen von atomarem Wasserstoff.* Durch eine zwischen W-Stäben übergehende Bogenentladung, die durch starke Ströme erzeugt wurde, erhielt Vf. in H_2-Atmosphäre *atomaren Wasserstoff* in größerer Konz. Infolge der durch die Rekombination der Atome entstehenden Wärmemenge u. der hohen Wärmeleitfähigkeit des H wurde die Anordnung benutzt, um Metalle (Eisen) über dem Lichtbogen zu schmelzen. Durch Einblasen von Wasserstoff aus einer engen Röhre in den Lichtbogen konnte eine äußerst heiße Flamme von atomarem Wasserstoff herausgeblasen werden, in der Mo u. W mit Leichtigkeit schmolzen. Infolge der reduzierenden Wrkg. des H findet beim Schmelzen der Metalle keine Oxydation an ihrer Oberfläche statt, so daß dieses Verf. zum Schweißen geeignet ist. (Science **62**. 463—64. 1925. Schenectady, N. Y. General Electric Co.) Hantke.

Alfred Schack, *Strahlung von leuchtenden Flammen.* Da in der Feuerungstechnik die Zus. u. Art der heizenden Flammen einen Einfluß auf die Wärmeübertragung hat, wurde die Strahlung „leuchtender Flammen", in denen aus KW-stoffen sich ausscheidender Kohlenstoff sich suspendiert befindet, untersucht, die Temp.-Differenz zwischen Flamme u. darin schwebenden Kohlenstoffteilchen ist prakt. gleich Null. Es wurde als erwiesen angesehen, daß das Absorptionsgesetz für Ruß Gültigkeit besitzt, u. zwar zeigen niedergeschlagener u. in der Flamme suspendierter Ruß annähernd gleiches Verh. Die Absorptionszahl für Flammen von best. Brennstoffen läßt sich nicht im voraus angeben, da die Stärke der Kohlenstoffsuspension in den Flammen von verschiedenen Einflüssen abhängig ist. Im ultraroten Gebiet ändert sich die Absorptionszahl von Ruß etwa proportional $1/\lambda^{0,9}$. Nach Abbildungen ist aus der wahren u. der schwarzen Temp. die Strahlung leuchtender Flammen berechenbar. Leuchtende Flammen, deren wahre mit der schwarzen Temp. übereinstimmt, strahlen häufig nicht mehr als 60—70% der Energie des schwarzen Körpers aus. Durch diese Arbeit wird die Ansicht gestützt,

daß der Wärmeübergang in techn. Feuerungen, in denen größere Gaskörper auftreten, durch Strahlung erfolgt. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 530—40. 1925.) Sittig.

C. Drucker und **H. Weissbach**, *Kritische Mischbarkeit und Siedepunktserhöhung.* (Vgl. Drucker, Ztschr. f. Elektrochem. 31. 409; C. **1925**. II. 2122.) Verff. zeigen, daß die Ebullioskopie der Lsgg. verschiedener Stoffe im Gemisch *Methylalkohol-CS_2* nicht der Theorie von Nernst folgt. Als Grund ist nicht die Vernachlässigung der Mischungswärme anzusehen, sondern es fehlt hier die von der Theorie vorausgesetzte Unabhängigkeit der Dampfzus. von der Art u. Konz. des Zusatzes, mithin die Lsgg. nicht mehr als ideal verd. gelten dürfen. — Die Abweichungen von der theoret. E-Kurve sind bei jedem Zusatzstoff im krit. Gemisch am kleinsten u. wachsen zunächst mit zunehmendem Gehalt des Lösungsm. an CH_3OH. *Diphenylamin*, *Naphthalin* u. *Azobenzol*, welche in den beiden reinen Komponenten gut l. sind, zeigen positive, *Natriumjodid*, *Harnstoff*, *Bernsteinsäure* u. *H_2O*, die in CS_2 prakt. unl. sind, negative Abweichungen. Letztere Stoffe verhalten sich noch insofern abnorm, als ihre molaren Siedepunktserhöhungen stark konzentrationsabhängig sind u. von der Temp. in anderer Weise beeinflußt werden, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Bei gewissen Gemischen werden durch diese Zusatzstoffe sogar Siedepunktserniedrigungen hervorgebracht, auch hier sind wieder die Einflüsse spezif. Eigenschaften zu erkennen. Eine Mittelstellung nimmt *Acetanilid* ein. Zur Klärung der beobachteten Verhältnisse best. Vff. die Mischungswärmen u. die Dampfdrucke des Systems CH_3OH—CS_2. Für die anzunehmende „Aussalzung" der Komponenten durch die Zusätze besteht eine einfache, mit der der bekannten Aussalzungswirkungen übereinstimmende Gesetzmäßigkeit. Dieser Verdrängungseffekt steht weiterhin im Zusammenhang mit der Verschiebung der Mischungstemp. des zusammengesetzten Lösungsm. Vff. finden, daß die Mischungstemp. sich nach dem Werte zu verschiebt, den ein reines Gemisch ohne Zusatz von gleichem relativem Partialdruck des Alkohols zeigen würde. (Ztschr. f. physik. Ch. **117**. 209 bis 241. 1925. Leipzig, Univ.) Ulmann.

H. H. Franck und **F. Hochwald**, *Zur Chemie des Kalkstickstoffs*, I. *Die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung.* Vff. bestimmten die Wärmetönung (Q) der Rk: $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ auf zwei verschiedenen Wegen, u. zwar einmal aus der Differenz der Bildungswärmen (Hesssches Gesetz). Hierzu mußte die bisher unbekannte Bildungswärme des *Calciumcyanamids* ermittelt werden. Die Verb. wurde in 98%ig. Reinheit nach einem in der Literatur noch nicht beschriebenen Verf. dargestellt, und die Verbrennungswärme in der calorimetr. Bombe zu 163100 $\pm$ 400 cal. gemessen. Hieraus ergibt sich die Bildungswärme des *Calciumcyanamids* zu 84000 $\pm$ 800 cal. Wird dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt u. die Bildungswärme des CaC_2 (unter krit. Würdigung der Angaben im Landolt-Börnstein) mit 13500 $\pm$ 2500 cal. angenommen, so errechnet sich für Q ein Wert von 70500 $\pm$ 2600 cal. Als zweite Methode wurde die direkte Messung der Rk.-Wärme gewählt. Die Rk. wurde mit komprimiertem N_2 in der calorimetr. Verbrennungsbombe durchgeführt. Zur Einleitung der Rk. genügte jedoch nicht, wie bei der Verbrennung in O_2, ein Glühdraht, sondern es mußte ein Mikro-Öfchen (Beschreibung im Original) in die Bombe eingesetzt werden. Wesentlich zur Erlangung reproduzierbarer Werte ist die Vorreinigung des komprimierten N_2. Eine entsprechende App. wird beschrieben. Der nach dieser Methode erhaltene Wert für Q beläuft sich auf 72000 $\pm$ 2000 cal., in befriedigender Übereinstimmung mit dem nach Methode I. erhaltenen. Es wird eine Formel für die Temp.-Abhängigkeit von Q aufgestellt. Sie führt für 1100° C. zu einem Wert von 67,070 cal. Im Anhang wird die Verbrennungswärme von *Magnesiumcyanamid* zu 179000 $\pm$ 4000 und seine Bildungswärme zu 61000 cal. bestimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 581—89. 1925. Berlin, Bayer. Stickstoffwerke A.-G.) Heimann.

J. J. van Laar, *Über Dampfspannungs- und Schmelzkurven. Anläßlich eines Aufsatzes von V. Fischer.* Krit. Bemerkungen zu Arbeiten von Fischer (Ztschr. f. techn. Physik 6. 146; C. **1925**. II. 2022), dahingehend, daß die Zitierung der Hauptliteratur fehlt u. Fischer, 25 Jahre nach v. d. Waals u. 15 Jahre nach Vfs. fundamentalen Arbeiten, neue Theorien aufzustellen versucht, die nicht einmal zu übersichtlichen Resultaten führen. (Ztschr. f. techn. Physik 6. 475—77. 1925. Tavel sur Clarens.) K. Wolf.

Isaac Bencowitz, *Die Dampfdruckerniedrigung als eine Funktion des Sättigungsgrades.* I. Es wird angenommen, daß die Angabe der Konz. einer Lsg. als Sättigungsgrad $S (= n/N$; $n = g$ (oder Mol) der jeweilig in einer gegebenen Gewichtsmenge Lösungsmittel gelösten Substanz; $N = g$ (Mol) Substanz, die zur Sättigung derselben Gewichtsmenge Lösungsmittel erforderlich ist) von fundamentaler Bedeutung ist. Unter Benutzung dieser Annahme wird auf Grund dreier Postulate eine Beziehung abgeleitet, in der die *Dampfdruckerniedrigung* ΔP als *Funktion der absoluten Temp.* T u. *des Sättigungsgrades* S dargestellt wird: $\log \Delta P = K \cdot [1/T - a(1 - \log S/b)]$. K, a u. b sind Konstanten. Die Postulate lauten: 1. $\left[\frac{\partial P \log \Delta P}{\partial (1/T)}\right]_S = K$; 2. Der Wert dieser Konstante ist unabhängig vom Sättigungsgrad; 3. $\left[\frac{\partial K \log S}{\partial (1/T)}\right]_{\Delta P = 1\text{ mm}} = \text{const.}$ Die Gültigkeit der Postulate wird für 31 Salze nachgewiesen. Aus der abgeleiteten Beziehung folgt, daß das Verhältnis der Dampfdruckerniedrigung bei einem beliebigen Sättigungsgrad zu der bei Sättigung bei einer gegebenen Temp. unabhängig von der Temp. ist. Der Wert dieses Verhältnisses ist eine Funktion des Sättigungsgrades: $\Delta P/\Delta P_S = S^{\frac{K \cdot a}{b}}$ = unabhängig von der Temp. (Journ. Physical Chem. **29**. 1432—52. 1925. New York, Univ.) Hantke.

E. Reissmann, *Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 899; C. **1925**. I. 346.) Vf. untersuchte, ob die Temp. des aus einer Lsg. tretenden Dampfes gleich der des reinen Lösungsm. ist oder gleich der der sd. Lsg. Entgegen der Ansicht von Schreber konnte von dem Vf. sichergestellt werden, daß der aus einer Lsg. tretende Dampf die Temp. der Lsg. hat u. nicht die des reinen Lösungsm. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1040—44. 1925.) Haase.

F. H. Rhodes, J. H. Wells und **G. W. Murray**, *Verwandtschaften der Dampfzusammensetzung in den Systemen Phenol—Wasser und Phenol—Kresol.* Phenol u. W. geben azeotrop. Mischungen mit kleinstem Kp. Der Gehalt von Phenol in der konstant sd. Mischung nimmt ab mit dem Drucke, beginnend bei 9,4% bei Luftdruck bis zu 4,4% bei 260 mm. Die Konz. des Phenols im Destillate bleibt so lange konstant, wie die Konz. der Fl. unter 85% ist. Phenol liefert mit den 3 Kresolen „ideale" Mischungen, welche gleichmäßig sieden. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1199—1201. 1925. Ithaca [N. Y.].) Grimme.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Arthur W. Thomas, *Die moderne Richtung in der Kolloidchemie.* Übersicht. (Journ. Chem. Education **2**. 323—40. 1925. Columbia Univ., New York City.) Be.

Otto Blüh, *Einige bei der Untersuchung von Kolloiden im Wechselfeld auftretende Erscheinungen.* Cotton u. Mouton (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1584. 1692 [1904]) hatten beobachtet, daß die Beugungsscheibchen elektr. geladener Teilchen, die in ein Wechselfeld gebracht werden, oscillator. Bewegungen ausführen. Im Anschluß an diese Erscheinung werden Bredigsche *Silbersole* in einer einfachen Kammer untersucht. Es zeigt sich, daß durch elektroosmot. Bewegung des W. eine

Schwingung desselben eintritt, welche den Teilchen des Sols ellipsen- u. schleifenförmige Bahnen aufzwingt (Elektroosmot. Oszillation). Bei Anwendung sehr dünner Fl.-Schichten tritt die Erscheinung nicht auf. Es wird eine zu diesem Zweck konstruierte Quarzglaskammer beschrieben. — Mit dieser Kammer wird noch ein $1^1/_2$ Jahre altes *V_2O_5-Sol* untersucht. Es zeigt, daß auch solche Partikel an der Schwingung teilnehmen, welche an den Wänden der Kammer haften. Es wird eine Messung der Länge dieser Teilchen vorgenommen, indem durch Anlegen immer höherer Spannungen ein Punkt erreicht wird, wo das festhaftende Teilchen durch Spannungserhöhung keine weitere Amplitudenvergrößerung erfährt. Die mit einem Okularraster gemessene Länge der Amplitude ist die Länge des Teilchens. Man findet Werte in der Größenordnung von 0,001 mm. (Kolloid-Ztschr. **37**. 267—70. 1925. Inst. f. theoret. Physik der deutschen Univ. Prag.) Lasch.

Emil Hatschek, *Der Einfluß des Lichtes auf Bleichromat-Schichtungen.* Vf. berichtigt eine von Dhar u. Chatterji (vgl. Kolloid-Ztschr. **37**. 89; C. **1925**. II. 2251) zitierte Stelle aus seiner Arbeit über den Einfluß des Lichtes auf Bleichromat-Schichtungen (Proc. Royal Soc. London Serie A. **96**. 496 [1921]). In derselben wird gezeigt, daß die Rk. zwischen $Pb(CH_3COO)_2$ u. einer Chromatlsg. nur im Dunkeln oder bei Ausschaltung der kurzwelligen Strahlen Schichtungen bildet. Im Licht bilden sich nicht anomale sondern überhaupt keine Schichtungen, vielmehr eine Niederschlagszone. — Auch ist Vf. nicht der Ansicht von Dhar, daß der ringbildende Nd. anfänglich gelatinöser Natur ist, sondern daß er krystallin. ist. (Kolloid-Ztschr. **37**. 297—98. 1925. London.) Lasch.

Kurt Seidel, *Rythmische Reaktionen.* Vf. erzeugt an Wurzelhaaren von *Hafer*, *Weizen* u. *Reismelde* rythm. Fällungen durch *$AgNO_3$*. — An absterbenden Wurzelhaaren zeigten sich querstrichartige Ausfällungen aus den Zellinhaltsstoffen, die man mit den Liesegangschen Rhythmen in Parallele setzen kann. — Durch Einw. von 1 Tropfen konz. Glycerin ballt sich das Protoplasma zu perlschnurartig aneinander gereihten Kugeln zusammen (Plasmolyse), die durch langsame Diffusion des Glycerins in der Längsrichtung des Haares entstehen. (Kolloid-Ztschr. **37**. 298—99. 1925. Berlin.) Lasch.

K. C. Sen, *Über die Stabilität kolloidaler Lösungen.* IV. *Antagonistische Wirkung von Elektrolyten auf konzentrierte und verdünnte Sole und eine allgemeine Theorie des Ionenantagonismus.* (III. vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 517; C. **1925**. II. 641.) Vf. setzt seine Unterss. über die antagonist. Wrkg. von Elektrolyten bei der Koagulation von Solen durch Verss. an *As_2O_3*-Sol u. den Salzpaaren *$NaCl$* + *$CaCl_2$*, *KCl* + $CaCl_2$, NaCl + *$BaCl_2$*, KCl + $BaCl_2$ fort. In allen Fällen geht mit steigender Konz. des einwertigen Elektrolyten der Unterschied zwischen der beobachteten u. der berechneten Menge des zur Flockung erforderlichen zweiwertigen Elektrolyten durch ein Maximum; der Antagonismus ist in verd. Solen deutlicher als in konzentrierten. Vf. bespricht andere, in der Literatur mitgeteilte Fälle von Ionenantagonismus u. stellt die allgemeinen Voraussetzungen für das Auftreten des Effekts zusammen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 139—49. 1925. Allahabad, Univ.) Krüger.

Arthur Simon und **Heinrich Poehlmann**, *Zur Kenntnis der Antimontrioxydhydrate.* Als am meisten geeignetes Verf. zur Darst. des Hydrats vom Sb_2O_3 erwies sich die Einw. von HCl auf im W. aufgeschlämmten Brechweinstein. Die Zus. der auf diese Weise bei 0°, 40° u. 100° erhaltenen Präparate entsprach den Formeln bezw. $Sb_2O_3 \cdot 2{,}97\ H_2O$, $Sb_2O_3 . 2{,}11\ H_2O$ u. $Sb_2O_3 . 1{,}32\ H_2O$. In allen Fällen zeigte sich, daß ein vollständiges Auswaschen des Nd. nicht möglich war, ohne daß das amorphe Hydrat sich in die krystalline wasserfreie Modifikation umlagerte. Daher wurde der Nd. stets mit derselben Wassermenge (6 l bei 75 g Brechweinstein) ausgewaschen u. die noch adsorbierte Weinsäure u. HCl ihrer

Menge nach bestimmt. Von den 3 Präparaten, denen im lufttrockenen Zustand die oben angegebene Zus. zukam, wurden Kurven für die Entwässerungsgeschwindigkeit im Vakuum über konz. H_2SO_4 aufgenommen. Die Kurven zeigen keinerlei Unstetigkeiten, aus denen auf die Existenz bestimmter Hydrate geschlossen werden kann. Das bei 0° dargestellte Präparat (S_0) gibt das W. langsamer ab, als $S_{40°}$ u. dieses wieder langsamer als $S_{100°}$, u. bei gleicher Entwässerungsdauer hält S_0 mehr W. zurück als $S_{10°}$ u. dieses mehr als $S_{100°}$, was dafür spricht, daß es sich um kolloide Modifikationen des Sb_2O_3 handelt, die sich vornehmlich durch ihre verschiedene Teilchengröße von einander unterscheiden. Dies wurde durch die Aufnahme der Adsorptionsisothermen von KOH bestätigt. Weiter wurden Verss. über die Peptisation durch KOH, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, HCl, $H_4C_2O_2$ u. konz. H_2SO_4 ausgeführt. Nur die H_3PO_4 übt eine schwache Wrkg. aus derart, daß eine geringe Menge der 87%ig. Säure das frisch gefällte Sb_2O_3-Hydrat peptisiert, ein Überschuß der Säure jedoch wieder Koagulation bewirkt. Die 5-wertigen Antimonsäuren können im Gegensatz dazu durch keinen noch so großen Überschuß an H_3PO_4 wieder koaguliert werden, ein Verhalten, welches zur Unterscheidung u. Trennung der beiden Reihen von Sb-Verbb. dienen kann. Aus den Dampfdruckisothermen, welche das charakterist. Hysteresisgebiet aufweisen, wenn es auch nur schwach ausgebildet ist u. außerordentlich steil verläuft, ist ersichtlich, daß die Gele der Sb_2O_3-Hydrate sich im großen u. ganzen wie die Kieselsäuregele verhalten u. also zu den volumenbeständigen Gelen mit capillarem Hohlraum gehören. Das W. im Gel ist leicht durch A. ersetzbar, u. die Dampfdruckisotherme des Alkogels läßt eine weitgehende Ähnlichkeit mit denjenigen des Hydrogels erkennen. Beim Durchtränken dieser volumenkonstanten Gele handelt es sich mithin nur um die Ausfüllung von Hohlräumen. Aus der Gesamtheit der Beobachtungen geht hervor, daß alles in den Sb_2O_3-Hydraten enthaltene W. imbibiertes W. des Gels Sb_2O_3 ist, u. daß von bestimmten Hydraten keine Rede sein kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **149**. 101—24. 1925. Stuttgart. Techn. Hochschule.) Bö.

John H. Yoe, *Der Einfluß der Bildungstemperatur von Aluminiumhydroxyd auf seinen physikalischen Charakter.* Zum Studium der Variation der Form von gefälltem $Al(OH)_3$ mit der Temp. seiner B. wurde die Geschwindigkeit des Absitzens des Nd., der bei verschiedener Temp. entstanden war, untersucht. Das $Al(OH)_3$ wurde durch Zusatz von NH_4OH-Lsg. zu einer wss. Lsg. von $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ausgefällt, die Fällungstemp. wurde zwischen 0 u. 20° variiert. Die Messung der Absitzgeschwindigkeit des Nd. geschah durch Beobachtung der oberen Höhengrenze der in der Fl. suspendierten Teilchen. Sie war für alle Verss. die gleiche (ca. 0,014 cm/sec.). Bei einem Nd., der bei 100° gefällt u. dann noch 48 Stdn. unter einem Rückflußkühler gekocht wurde, betrug sie das doppelte, 0,032 cm/sec. Die mkr. Unters. der Fällungen ergab, daß das bei 0° gefällte $Al(OH)_3$ äußerst gelatinös, das bei höheren Tempp. gefällte weniger gelatinös, aber immerhin noch sehr voluminös war. Die Beobachtung Taylors (Chem. News **103**. 169 [1911]), daß der bei 66° gefällte u. dann in der Lsg. zum Sieden erhitzte Nd. körnig ist, konnte nicht bestätigt werden. (Journ. Physical Chem. **29**. 1419—22. 1925. Virginia, Univ.) Hantke.

Felix Hebler, *Über die Konstitution von Manganoxydhydrat.* Gefällte Metalloxydhydrate vom Typus des Manganoxydhydrats sind Kolloide u. zwar Gele. Ihr Wassergehalt ist unmittelbar abhängig von der Art der Herst., ihrer Vorbehandlung, ihrem Alter, von der Temp. u. der Konz. der umgebenden Gasphase oder deren Dampfdruck. Analogie mit dem Eisenoxydhydrat. (Farben-Ztg. **31**. 155—56. 1925.) Süvern.

Felix Wilborn, *Über den Begriff Manganoxydhydrat.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Handelsbegriff Manganoxydhydrat faßt Verbb. der verschiedensten Art zusammen.

Je niedriger die Oxydstufe ist, desto klarer werden die damit hergestellten Trockenstoffe u. Firnisse. Das Manganoxydhydrat, welches natürlich als Pyrochromit vorkommt, wäre der geeignetste Körper. Es läßt sich aus $MnCl_2$ u. KOH-Lsg. unter sorgfältigem Luftabschluß herstellen, Salze, in denen das Mn in zweiwertiger Form vorliegt, wie das Borat, Acetat u. das gefällte Resinat bieten einen Ersatz. (Farben-Ztg. **31**. 338—39. 1925. Taucha b. Leipzig.) Süvern.

Rudolf Feick, *Polychrome Quecksilberhydrosole.* Vf. bespricht die älteren Theorien der Kolloidfarben u. geht dann auf die Theorie von G. Mie über (Ann. de Physique **25**. 377 [1908]). Diese deutet die Farben der Metallsole als eine Funktion der Teilchengröße u. sonst nur abhängig von den opt. Konstanten der beteiligten Stoffe. — *Hg* hat ähnliche opt. Eigenschaften wie Ag, es müssen daher die *Hg-Hydrosole* eine ähnliche Reihenfolge der Farben zeigen wie die Ag-Sole. — Es werden die schon bekannten Darstellungsmethoden der Hg-Sole besprochen. Die Sole sind alle von gelbbrauner Farbe u. gegen Störungsquellen sehr empfindlich. Zur Darst. farbiger Sole gibt Vf. folgende Methoden an: Zu einer gesätt. $HgNO_3$-Lsg. in 10%ig. Gelatine wird Brenzcatechin zugesetzt u. dann tropfenweise NaOH. Über einem stahlgrauen Bodensatz entsteht eine sattbraune Lsg., die im Dunkelfeld bläuliche Teilchen u. strahlende gelbe Partikel zeigt. Sie wird in 100-facher Verd. als Keimlsg. benützt u. nach dem Zsigmondyschen Verf. Sole mit geänderter Teilchengröße dadurch hergestellt, daß dieselbe Menge $HgNO_3$ bei Ggw. verschiedener Mengen Keimsol reduziert wird. Es resultierten Sole von grüner bis brauner Farbe. Da die grüne Farbe des Brenzcatechinprod. irreführend war, wurde Hydrosulfit u. Hydrochinon (das erstere für das Keimsol) als Reduktionsmittel verwendet. Die auf diese Weise erhaltenen Hg-Sole zeigen die erwarteten Farbendifferenzen. Bis zu einer Teilchengröße von 180 m μ gilt das Gesetz, daß Aufsichts- u. Durchsichtsfarben komplementär sind (sandsteinrot u. das komplementäre Grün). Oberhalb 180 mμ sind die Sole in der Aufsicht braun, während die Durchsichtsfarbe lebhafte Nuancen zeigt. Die Konz. der Gelatine hat keinen Einfluß auf die Färbung. — Die Theorie von Mie ist mit den Hg-Solen in guter Übereinstimmung. Der Dispersitätsgrad beeinflußt die Durchsichtsfarbe im hypsochromen, die Aufsichtsfarbe im bathochromen Sinn. Vf. schließt weiter auf die Photohaloide u. ist der Ansicht, daß diese kolloide Systeme freien Metalles in normalem Halogenid sind u. nicht Subhaloide von verschiedener Zus. u. Modifikation. (Kolloid-Ztschr. **37**. 257—67. 1925. Physikal.-chem. Inst. d. Univ. Gießen.) Lasch.

Ross Aiken Gortner und **Walter F. Hoffman**, *Die Säure- und Alkalibindung durch Proteine.* (Vgl. Journ. Physical Chem. **29**. 769; C. **1925**. II. 1344.) Vff. berichten kurz über die Methodik u. die wichtigsten Ergebnisse ihrer ausführlich in Colloid Symposium Monograph **2**. 209—368. 1925 veröffentlichten potentiometr. Unterss. über die Säure u. Alkalibindung durch eine Reihe von *Prolaminen* aus Cerealien, *Fibrin* u. *Casein.* Von einer bestimmten Menge Protein werden bei gleicher Normalität äquivalente Mengen HCl, H_2SO_4 oder H_3PO_4 gebunden, bei gleicher $[H^+]$ aber bedeutend mehr H_3PO_4 als HCl. Die Säure- u. Alkalibindung erfolgt auf zweierlei Art: zwischen $p_H = 2{,}5$—10,5 findet chem. Bindung, jenseits dieser Grenzen Adsorption statt; nur die Bindung des ersten Typus ist von der chem. Zus. des Proteins abhängig. Das Vorliegen von Adsorption außerhalb des p_H-Bereichs von 2,5—10,5 wird durch den negativen Temperaturkoeffizienten, die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der gebundenen Säure- bezw. Alkalimenge u. dem Logarithmus ihrer ursprünglichen Konz., sowie durch die Tatsache bewiesen, daß hier erheblich mehr Alkali festgehalten wird, als der Zahl der vorhandenen COOH-Gruppen entspricht. (Science **62**. 464 — 67. 1925. Minnesota, Univ.) Krüger.

J. R. Katz und **O. Gerngross**, *Gelatine und Kollagen. Über die Änderungen des Röntgenspektrogrammes von Gelatine-Gallerten bei der Dehnung.* Während Gelatine ein „amorphes" Röntgenspektogramm liefert, gibt Kollagen bei der Röntgenaufnahme charakterist. Krystallinterferenzen. (Herzog u. Jancke, Festschrift d. Kaiser Wilhelm Gesell. **1921**. 118). Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffe ist ein Argument gegen den behaupteten nahen Zusammenhang zwischen Gelatine u. Kollagen. (Vgl. Gerngross, Ztschr. f. angew. Ch. **1925**. 85; C. **1925**. I. 2135). Fußend auf der Beobachtung von Katz (Chem.-Ztg. **59**. 353; C. **1925**. II. 132), daß das Röntgenspektrogramm des Kautschuks bei der Dehnung „Krystallinterferenzen" bekommt u. in Anbetracht der Tatsache, daß sowohl Kautschuk wie Gelatine bei der Dehnung Wärme entwickeln, wird das röntgenspektrograph. Verh. stark gedehnter, aschefreier, isoelektr. Gelatine untersucht. Gut über 100% dehnbare Gelatinebänder werden durch Aufbewahren ca. 25%ig., dünner Gallertenstreifen in 60%ig. A. erhalten. Sie zeigen, nach der Dehnung an der Luft getrocknet, fast vollkommen, das charakterist. Röntgenspektrogramm des Faserkollagenes (Abb. im Original.) Ob bei der Dehnung bloß eine Gleichrichtung oder ähnliche Anordnung derselben kleinsten Teilchen (Micellen), welche in der Gelatine regellos liegen, oder ob auch innerhalb der Micellen eine regelmäßigere Anordnung der Moleküle bezw. Grundkörper entsteht, lassen die Vff. unentschieden. (Naturwissenschaften **13**. 900—03. 1925. Kopenhagen, Universität u. Charlottenburg, Technische Hochschule.) Gerngross.

A. Boutaric und **Y. Manière**, *Einfluß der Konzentration der H-Ionen auf die Ausflockungsgeschwindigkeit einiger negativer Kolloide.* (Vgl. S. 850.) Vff. vergleichen die ausflockende Wrkg. verschiedener Säuren in verschiedenen Konzz. einerseits mit $[H^{\cdot}]$ (potentiometr. bestimmt) derselben Lsgg. in Abwesenheit des Kolloids andererseits. Bei gleichen $[H^{\cdot}]$ ist die ausflockende Wrkg. gleich in folgenden Fällen: *Gummigutt*-Hydrosol u. HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, Milch-, Oxal-, Weinsäure; *Mastix*-Hydrosol u. HCl, HBr, HNO_3, Milch-, Weinsäure; As_2S_3-Hydrosol u. HCl, HBr, HJ. Die übrigen Säuren (Ameisen-, Essig-, Trichloressig-, Metaphosphor- u. Bernsteinsäure) üben auch eine spezif. Wrkg. aus. In allen Fällen liegen aber die Werte für einzelne Säuren näher aneinander, wenn man sie bei gleichen $[H^{\cdot}]$ vergleicht, als wenn man gleiche Bruttokonzz. betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 913 bis 915. 1925.) Bikerman.

Sh. Dokan, *Der Einfluß der Elektrolyte auf das Glykogensol und die Entstehung und die Umkehrung der Hofmeisterschen Ionenreihen.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **34**. 155. **35**. 11; C. **1924**. I. 2867. II. 1669). Alle Wrkgg. von Ionen auf Kolloide sind entweder Beeinflussung der elektr. Ladung oder der Hydratation. Erstere wird durch geringe, letztere durch höhere Salzkonzz. ausgeübt. Deshalb treten bei niedrigen Konzz. mehr der Ladungssinn u. die Wertigkeit, bei höheren mehr die lyotropen Eigenschaften in Erscheinung. — Vf. untersucht den Einfluß verschiedener Ionen auf die Fällungsgrenze von *Glykogensol* durch Dehydratationsmittel wie *A.* oder *Tannin*. — Bei höheren Konzz. ordnen sich die Kationen nach steigendem Trübungsvermögen in die Reihe $Li < Na < K < Rb$ u. $Mg < Ca < Ba$. In niedrigen Konzz. ordnen sich die Kationen in 3 Gruppen nach ihrer Wertigkeit. — Die Anionen geben dieselben Kurven für die Flockungsgrenze, haben aber keine Wrkg. gemäß ihrer Wertigkeit. — Wird Tannin als Dehydratationsmittel verwendet, so tritt die lyotrope Reihe der Kationen noch deutlicher hervor, aber in umgekehrter Reihenfolge $Rb < K < Na$ u. $Ba < Ca < Mg$. Für die verschiedenen Anionen ergibt sich in niedrigen Konzz. überhaupt kein Unterschied, in höheren Konzz. tritt die bekannte lyotrope Reihe $CNS < J < Br < SO_4 < Cl$ nach steigendem Flockungsvermögen auf. — Die Kataphorese einer Glykogenlsg. wird durch OH' beschleunigt. Das Glykogen wird durch OH' stark negativ aufgeladen. Im sauern

Gebiet nimmt die Geschwindigkeit von p_H 6—4 allmählich ab. Das Glykogen stellt ein Azidoid dar. — Mit zunehmender Salzkonz. (NaCl, CH_3COONa) nimmt die kataphoret. Geschwindigkeit ab. Die Salze wirken also entladend auf das Kolloid. Bei höchsten Salzkonzz. ist dies nicht der Fall. — Zusatz von A. oder Tannin ändert die Wanderungsrichtung nicht. — Die peptisierende Wrkg. von SCN u. J beruht nicht auf elektr. Aufladung wie bei OH. — Vf. erklärt die Erscheinungen folgendermaßen: Die Ionen eines Elektrolyten sind stets hydratisiert. Ein Teil der Ionen wird von dem Kolloid adsorbiert und überträgt sein Hydratationsbestreben auf das Kolloid, ein anderer Teil bleibt in Lsg. u. wirkt dehydratisierend. Adsorbiert werden nur Ionen von entgegengesetzter Ladung wie das Kolloid. Bei geringer Ionenkonz. überwiegt die Wrkg. der adsorbierten Ionen (Adsorptionsreihe), in höheren Konzz. die dehydratisierende Wrkg. der freien Ionen (Fernwirkungsreihe). An dieser Wrkg. sind beide Ionen unabhängig vom Ladungssinn beteiligt. Dazu kommt noch die Beeinflussung der Ladung des Kolloids durch entgegengesetzt geladene Ionen u. eventuell der Einfluß eines Dehydratationsmittels wie A. oder Tannin. — Mit Hilfe dieser Annahme erklärt Vf. die Umkehrung der lyotropen Reihe bei amphoteren Elektrolyten wie Eiweiß, bei dem sich der Ladungssinn mit der Rk. ändert. — Bei konst. Ladung kann die Reihenfolge der Ionen durch einfache Erhöhung der Salzkonz. umgekehrt werden, wie es Vf. bei der Quellung von *Agar* bewiesen hat. (Kolloid-Ztschr. **37**. 283—96. 1925. Biochem. Inst. der Aichi-Medizin. Univers. Nagoya. Japan). Lasch.

Arthur Cary und **Eric Keightley Rideal**, *Das Verhalten von Fettkrystallen und Fettaugen an der Oberfläche von Wasser.* I—III. Mitt. I. *Der Mechanismus und die Geschwindigkeit der Ausbreitung.* Vff. untersuchen den Prozeß der Ausbreitung von organ. Substanzen auf Oberflächen von W. u. $^1/_{100}$-n. HCl-Lsgg. (zur Verhütung von Seifenbildung). Studiert werden Verbb., welche eine lange, mit einer polaren Gruppe endende C-Kette besitzen (*Fettsäuren mit 11—18 C-Atomen*). Ester (*Methyl-, Äthyl-, Propyl-* u. *Butylpalmitate, Hexadecyl-* u. *Octadecylacetate*), Äther (*Hexadecyl-* u. *Octadecyläther*), Phenole (*Octadecylphenol*), Nitrile (*Palmitonitril*) u. *Octadecylharnstoff*; sie stellen fest, daß sowohl von Krystallen als auch von „Fettaugen" dieser Substanzen aus monomolekulare Häute auf der Wasseroberfläche sich so lange ausbreiten, bis die Oberflächenspannung oder der 2-dimensionale Druck dieser Haut nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes einen, für jede der Substanzen charakterist. Wert erreicht hat. Die Messung der Oberflächenspannungen erfolgt mittels Best. der Kraft, welche das Herausreißen eines Ringes von Pt-Draht aus der Oberfläche beansprucht. Auch die Geschwindigkeit der Ausbreitung u. Konzentrierung der Oberflächenhaut wird so bestimmt. Es zeigt sich, daß ein Grenzwert für die Ausdehnung derartiger Häute besteht u. es wird eine entsprechende Theorie entwickelt, welche darauf beruht, daß die Zusammenstöße der organ. Moll. an der Flüssigkeitsoberfläche unelast. erfolgen. Die Ausbreitung der Haut scheint derart vor sich zu gehen, daß aus dem Krystall bezw. dem „Auge" der organ. Substanz die Moll. austreten u. an der B. der Haut teilnehmen; eine Anziehung der Moll. der organ. Substanz durch das noch nicht verunreinigte W. scheint hingegen nicht stattzufinden. Vff. bestimmen aus den experimentellen Daten den Wert für die mittlere Lebensdauer eines Mol. an der Oberfläche eines, mit W. in Berührung stehenden organ. Krystalls; sie ergibt sich zu etwa 10^{-7} sec.

II. *Der Einfluß der Temperatur auf den Gleichgewichtsdruck.* Vff. studieren den Einfluß der Temp. auf den Gleichgewichtsdruck, der in einer Oberflächenhaut einer organ., eine lange C-Kette u. endständige polare Gruppe besitzenden Substanz in Ggw. eines Krystalls oder eines „Auges" dieser Substanz auf einer Wasseroberfläche herrscht. Die Verhältnisse werden an Fettsäuren u. deren Estern untersucht. Die Stabilität monomolekularer Häute fettiger Substanzen auf W. ist ein-

deutig mit ihrem Gleichgewichtsdruck verknüpft. Bei manchen Verbb. steigt die Grenzflächenspannung W./Fettsubstanz sehr steil mit der Temp. an. Vff. geben eine Erklärung hierfür, wobei angenommen wird, daß eine derartige Grenzfläche in 2 Modifikationen, nämlich dem kondensierten u. dem gedehnten Zustand monomolekularer Häute vorliegen kann. Weiterhin werden die Erscheinungen vom Standpunkt der Phasenregel aus diskutiert u. mit Zuhilfenahme der Clapeyronschen Gleichung die latente Schmelzwärme für einige der untersuchten organ. Substanzen berechnet.

III. *Der Einfluß der polaren Gruppe auf den Gleichgewichtsdruck.* Vff. setzen ihre Studien über den Einfluß der Temp. auf den Gleichgewichtsdruck von Oberflächenhäuten organ. Substanzen auf W. fort u. bestimmen ihn für eine Anzahl von Verbb. mit langen C-Ketten u. komplizierter aufgebauten polaren Endgruppen. Weiterhin errechnen sie hieraus die latenten Schmelzwärmen der betreffenden Substanzen. Es wird ferner der Einfluß von Verunreinigungen u. einer gleichzeitigen Berührung der Oberfläche mit 2 verschiedenen organ. Substanzen untersucht. In dieser eingehenden Weise werden *Methyl-*, *Äthyl-* u. *Propylpalmitat*, *Octadecylmethyläther*, *Hexadecylharnstoff*, *Octadecylphenol* u. *Palmitonitril* geprüft, ferner der Einfluß von Verunreinigungen an den Handelspräparaten von *Laurin-* u. *Ölsäure* studiert, sowie künstliche Gemische (*Stearinsäure* + *Ölsäure*, *Paraffinöl* + *Ölsäure*, *Hexadecyl-* + *Octadecylacetate*) verwendet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **109**. 301—17. 318—30. 331—38. 1925.) Frankenburger.

Paul Woog, *Über die Ausbreitung von Ölhäutchen auf metallischen und festen Oberflächen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **174**. 162; C. **1922**. IV. 1184.) Während auf Hg sich Ölschichten genau wie auf W. ausbreiten, verhalten sich die Oberflächen fester Körper anders. Es wurden Verss. der Ausbreitung von *Vaselinöl*, eines Öls, welches z. T. ungesätt. Verbb. enthielt u. *Olivenöl* gemacht. Ersteres breitet sich rasch, das zweite nur langsam u. das dritte überhaupt nicht aus. Auf den Oberflächen der Körper entstehen Felder, welche die ungesätt. Verbb. festhalten. Am besten zeigen sich diese Eigenschaften bei Stahl, dann folgen Messing u. Achat. Derart läßt sich auch die Unwirksamkeit von Mineralöl zum Schmieren von Uhrwerken erklären. Wird durch geeignete Vorbehandlung das Kraftfeld unwirksam gemacht, so lassen sich diese Öle ebenfalls verwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 772—74. 1925.) Enszlin.

M. Lewalt-Jeserski, *Über den osmotischen Druck der Lösungen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **55**. 160; C. **1925**. I. 194.) Bedeutet i den van t'Hoffschen Faktor (Verhältnis der beobachteten zur theoret. Gefrierpunktserniedrigung), so kann statt der Raoulschen Formel die Beziehung $(p - p')/p = in/N + in$, worin p bezw. p' den Dampfdruck des Lösungsm. bezw. des Lsg., n die Zahl der gel. Moll., N die Zahl der Moll. des Lösungsm. ist, geschrieben werden. Sie wird mit vorliegenden Messungen verglichen u. bestätigt gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 249—64. 1925.) Bikerman.

Otto Ruff, Ernst Rimrott und **Heinz Zeumer**, *Über aktive Kohle.* IV. *Die Bindung von Chlor und Brom an Holzkohle und ihre Abspaltung durch Ammoniak und Wasserdampf.* (III. vgl. Kolloid Ztschr. **36**. 23; C. **1925**. I. 2156.) Sorgfältig entteerte *Holzkohle* adsorbiert in der Kälte nur wenig Halogen. Beim Erhitzen im *Cl* oder *Br*-Dampf tauscht sie einen Teil des in ihr noch enthaltenen H_2 gegen Halogen aus unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Die Halogenkohlen sind inaktiv. Sie halten das Halogen ungemein fest. Durch Evakuieren bis auf 1 mm Druck kann es nicht entfernt werden, dagegen leicht durch W.-Dampf u. NH_3 bei höherer Temp. Die Kohlen werden dabei aber nicht aktiver, trotzdem an Stelle der Halogene H_2 bezw. N u. H_2O treten. Es besteht die Möglichkeit, daß das Halogen H-Atome der Kohleoberfläche oder solche von Verunreinigungen substituiert. — Bei der Rk.

der Halogenkohlen mit W.-Dampf u. NH_3 werden CO_2 u. HCN abgespalten. — Jedenfalls wird die Aktivierbarkeit einer Kohle durch Fremdatome an der Oberfläche u. teerige Stoffe im Innern qualitativ nicht beeinflußt. Weitgehend gereinigte Holzkohle unterscheidet sich in ihrer Aktivierbarkeit nicht von der entteerten Ausgangskohle. (Kolloid-Ztschr **37**. 270—74. 1925. Anorgan.-chem. Inst. d. Univ. Breslau.) Lasch.

James H. Brennen, *Untersuchungen über die Adsorption und die Umkehrbarkeit der Adsorption von Polonium durch verschiedene Substanzen.* Vf. untersucht die Adsorption von *Po* an Kolloide u. schwerlöslichen Substanzen in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. Bei kolloidalem *Ag*, bei kolloidalem $Fe(OH)_3$, bei *AgCl*, $PbSO_4$, $BaSO_4$ u. $SrSO_4$ wird dasselbe Adsorptionsgleichgewicht erreicht unabhängig davon, ob das Po vor oder nach der Fällung des betreffenden Kolloides oder Salzes hinzugefügt wurde. Die Adsorption ist am größten in neutralen Lsgg., u. nimmt ab in dem Maße wie die Säurekonz. (HCl oder $CH_3 \cdot COOH$) zunimmt. Die gleichen Unterss. wurden mit Zuckerkohle, Glasstaub, Seesand u. Rubin ausgeführt. Bei diesen Substanzen wurde ferner die Reversibilität der Adsorption untersucht. Vf. zeigt, daß sich das adsorbierte Po wieder vollständig aus dem Nd. auswaschen läßt. Während aber die Adsorption in wenigen Stdn. das Gleichgewicht erreicht, dauert die vollständige Entfernung des Po mehrere Wochen. Die Herabsetzung der Adsorption durch Säure ist bei n.-HCl größer als bei n.-$CH_3 \cdot COOH$; da der Dissoziationsgrad der ersteren 67 mal so groß ist, ist die Adsorptionsverminderung auf $H^{\cdot}$ zurückzuführen. Für die Adsorption des Po an Seesand gilt das Gesetz von Freundlich, seine Gültigkeit wird aber nur insoweit nachgewiesen als die Abhängigkeit der Adsorption von der Konz. der adsorbierten Substanz bei gleicher Menge Adsorbens untersucht wird. (Ann. d. Chimie [10] **3**. 390—418. **4**. 126.) Steiner.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Bonstedt, *Über den manganhaltigen Neptunit aus der Chibinsk- und Lujawrurt-Tundra in Russisch-Lappland.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] **1922**. 341; C. **1925**. II. 799.) *Neptunit* kommt im Russisch-Lappland als Begleiter von Egirin u. Zeolithen vor, meist in guten Krystallen. Er ist pleochroit.: orangerot, orangegelb, citronengelb. Deutlich spaltbar nach {110}. Härte > 5. D. 3,203. Die von **S. Kurbatow** besorgte Analyse ergab: 52,68% SiO_2, 18,21% TiO_2, 5,16% FeO, 9,95% MnO, 0,12% MgO, 0,43% CaO, 4,94% K_2O, 9,16% Na_2O. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] **1924**. 105—16.) Bikerman.

S. Kurbatow, *Vesuvianite der russischen Lagerstätten.* III. (II. vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] **1922**. 411; C. **1925**. II. 799.) Krystallograph. Beschreibung. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] **1924**. 151—74. Tomsk, Univ.) Bikerman.

Ernst Fulda, *Das chemische Gleichgewicht bei der Bildung der deutschen Kalisalzlagerstätten.* (Kali **19**. 333—37. 1925. Berlin, Geolog. Landesanstalt.) Behrle.

Courtney de Kalb, *Minas del Rif und marokkanisches Eisen.* Das Vorkommen wird kurz besprochen — auch in geolog. Hinsicht — u. einige Durchschnittsanalysen, die hohen Fe-Gehalt zeigen, angeführt. (Mining and Metallurgy **6**. 563 bis 565. 1925. Univ. of Alabama, Ala.) Wilke.

F. V. v. Hahn, *Über ein proteinartiges Gel in den Kieselgurlagern der Lüneburger Heide.* Vorl. Mitt. In den Kieselgurlagern von Neu-Ohe wurde eine gelartige Substanz gefunden, die sich als eiweißähnlicher Stoff erwies u. vom Vf. „*Cornuit*“ genannt wurde. Sie hat 2,8% Trockengehalt u. 0,07% Asche u. läßt sich in Lauge peptisieren u. beim Neutralisieren wieder gelatinieren. Die Schutzkolloidwrkg. ist 30 mal größer als die von Gelatine. Der Cornuit gibt zahlreiche

Eiweißrkk. Durch Kochen nimmt die Viscosität ab, es tritt aber keine Flockung ein. (Kolloid-Ztschr. **37**. 300—03. 1925. Kolloidbiolog. Station am Eppendorfer Krankenhaus. Hamburg.) Lasch.

Karl Patteisky, *Zusammenhang zwischen tektonischer Lage und Zusammensetzung der Kohlen des Ostrau-Karwiner Steinkohlenrevieres.* (Montan. Rundsch. **17**. 621—29. 1925.) Behrle.

Auguste Pawlowski, *Das Petroleum im Süd-Westen Frankreichs.* Seit etwa 2 Jahren sind lebhafte geologische Arbeiten im Gange, um an dem Nordabhang der Pyrenäen petroleumhaltige Schichten aufzufinden. Die geologische Situation ist in der Gegend so, daß man Petroleum erhoffen darf. Petroleum-Vorkommen sind in den Départements des Landes und Bearn. (La Nature **1925**. 282—85. 1925.) Reiner.

D'Arsonval, F. Bordas und **F. Touplain**, *Die Mineralwässer von Saint-Gervais-Les-Bains-Le Fayet (Hochsavoyen).* Das W. entspringt 2 Quellen, der Quelle Gontard de Mey u. du Torrent; die Entnahme der Proben fand am 12/9. 1923 statt; die Quellen liegen in einer Höhe von 630 m. Die Temp. des W. bei Verlassen der Quelle ist bei einer Lufttemp. von 14° bei der erstgenannten Quelle 38,5°, bei der zweiten 29°. Die Zus. des W. ist in Tabellen zusammengefaßt gegeben. Beide Quellen sind reich an Sulfaten u. Chloriden u. an Na u. enthalten erhebliche Mengen Li; es beträgt der Gehalt (g in 1 l) an:

	Gontard de Mey	du Torrent		Gontard de Mey	du Torrent
SO_4 . . .	2,087	1,456	Na. . . .	1,2703	0,8186
Cl	1,064	0,730	Li	0,0104	0,0063

(Ann. des Falsifications **18**. 454—60. 1925.) Rühle.

Robert Andrews Millikan, *Hochfrequenzstrahlen kosmischen Ursprungs.* Die Existenz der *durchdringenden Strahlung* wird durch neue Verss. im Muir Lake (3540 m über N.N.) u. im Arrowhead Lake (1440 m über N.N.) bestätigt. Beim Eintauchen eines abgeschirmten Elektroskops bis in Tiefen von 18 m unter die Oberfläche des Sees (Muir Lake) ergaben die Ablesungen der Elektroskopladung erst eine Konstanz in einer Tiefe von 13,5 m. Die Stärke der absorbierenden Atmosphäre über dem See betrug 6,9 m W., so daß die Strahlen nach Durchlaufen von 20,4 m W., erst vollkommen absorbiert sind. Die Strahlung ist nicht homogen, sondern hat eine gewisse spektrale Verteilung u. liegt weit unterhalb des Röntgenstrahlengebiets. Ihr Ursprung muß infolge der großen Energieentw. in Vorgängen begründet sein, die den Atomkern betreffen, z. B. in der B. von He aus H_2 oder in der einfachen Aufnahme eines Elektrons durch einen positiven Kern. Vf. hält diese Prozesse für die Quelle der durchdringenden Strahlung, die im Weltenraum in allen Richtungen vorhanden ist u. Tag u. Nacht mit derselben Intensität auf die Erde gelangt. Die hieraus berechnete Wellenlänge der Strahlung stimmt nahezu mit der beobachteten überein. Diese beträgt 0,0004—0,00067 Å. Die Erzeugung von weicher Strahlung, wie sie nach dem Comptoneffekt beim Auftreffen auf Materie erwartet werden muß, konnte auch beobachtet werden. (Science **62**. 445—48. 1925. California Inst. of Techn.) Hantke.

D. Organische Chemie.

T. M. Lowry, *Polarität und Aktivierung.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung derjenigen Fälle, in denen sich die vor ca. 3 Jahren vom Verf. aufgestellte Theorie der gemischten Doppelbindungen bewährt hat. Zurückgreifend auf Sugdens Unterss. über den Zusammenhang von chem. Konst., D. u. Oberflächenspannung können die Abweichungen von den berechneten Werten, wenn nicht die Lewissche „Oktett"-Valenzregel verletzt werden soll, nur durch die Zerlegung der normalen

Valenzdoppelbindung in eine polare u. eine nicht polare Bindung erklärt werden. Die Hypothese gestattet unter anderem die Erklärung opt. Aktivität bei Verbb. vom Typus $CH_3C_6H_4SO \cdot OC_2H_5$ durch Annahme der unsymmetr. halbpolaren Doppelbindung $>\overset{+}{S}—\overset{-}{O}$. Bei den Gruppen $>C=O$ u. $>C=C<$ ist bisher kein Fall aufgetreten, der die Annahme einer halbpolaren Doppelbindung rechtfertigt. — Bei konjugierten Verbb. führt die Hypothese zur Annahme von wechselnden einfachen u. doppelten Bindungen in der Ruheform des Mol., dagegen von positiv u. negativ geladenen Atomen in der aktivierten Form. — In einer Reihe von Fällen wird ferner gezeigt, daß in ungesätt. u. konjugierten Systemen Ionenladungen in α, β, γ, δ, ε, usw.-Stellung übertragen werden können, wobei Übertragung in α, γ und ε-Stellung auf die Fälle beschränkt zu sein scheint, wo mit dem Empfang der Ladung eine Valenzänderung eintritt, während β- u. δ-Übertragungen erfolgen ohne Änderung der Valenz. (Chemistry and Ind. **44**. 970—72. 1925.) Harms.

O. Grütter, *Krystallographische Untersuchungen an dem Chlorhydrat des Ammonium-o-aminobenzoats und an dem Benzylidenmethylcamphanketon. Ammonium-o-aminobenzoat* krystallisiert monoklin-prismat. mit $a:b:c = 0{,}4566:1:1{,}4362$; $\beta = 75°34'$. Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode zu $n_\alpha = 1{,}536$ u. $n_\beta = 1{,}653$ für weißes Licht bestimmt. D. 1,3642. Molekularvol. 131,2. — *Benzylidenmethylcamphanketon* (I), ist stark opt.-aktiv. $[\alpha]_D = 78°$ in 10%ig. Benzollsg. F. 100°. Es krystallisiert in der monoklin. sphenoid. Klasse mit $a:b:c = 1{,}0356:1:1{,}0913$; $\beta = 89°47'$. D. 1,103. (Ztschr. f. Krystallogr. **62**. 314—20. 1925. Basel, Univ.) Enszlin.

I $C_8H_{11}<\begin{matrix}CH—CO—CH=CH—C_6H_5\\ |\\ CH_2\end{matrix}$

Lennart Smith und **Hugo Olsson**, *Die Abhängigkeit der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution des Alkohols.* II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **102**. 26; C. **1923**. I. 294.) In Fortsetzung der früheren Verss. wurde die alkal. Hydrolyse folgender Ester untersucht (K = bimol. Geschwindigkeitskonstante): *n-Butylacetat*, Kp. 125—126°, $D.^{18}_{4Vak.}$ 0,8824, $n_D^{18} = 1{,}3970$, $R_D = 31{,}67$, $K = 3{,}93$. — *i Butylacetat*, Kp. 116,0—116,5°, $D.^{18}_{4Vak}$ 0,8719, $n_D^{18} = 1{,}3898$, $R_D = 31{,}50$, $K = 3{,}54$. — *sek.-Butylacetat*, Kp. 111,5—112,5°, $D.^{18}_{4Vak.}$ 0,8760, $n_D^{18} = 1{,}3882$, $R_D = 31{,}27$, $K = 0{,}816$. — *tert.-Butylacetat*, aus dem durch Addition von Methyl-MgBr an Aceton erhaltenen Prod. u. Acetanhydrid u. Zers. durch W. (genaue Beschreibung dieser Verss. folgt an anderer Stelle), Kp. 96°, $D.^{18}_{4Vak.}$ 0,8664, $n_D^{18} = 1{,}3887$, $R_D = 31{,}71$, $K = 0{,}081$. — *prim.-Propylglykolat*, aus prim. Propylalkohol u. Glykolsäure, $Kp._{760}$ 170—171°, $Kp._{20}$ 43°, $D.^{18}_{4Vak.}$ 1,0631, $n_D^{18} = 1{,}4231$, $R_D = 28{,}30$, $K = 44{,}7$. — *sek.-Propylglykolat*, aus sek. Propylalkohol u. Glykolsäure, $Kp._{760}$ 164°, $D.^{18}_{4Vak.}$ 1,0433, $n_D^{18} = 1{,}4153$, $R_D = 28{,}37$, $K = 13{,}8$. — Die Geschwindigkeit der alkal. Hydrolyse der genannten Essigsäureester wurde wie in der I. Mitteilung (l. c.) gemessen; bei den Glykolsäureestern mußte wegen der zu großen Zersetzungsgeschwindigkeit ein anderes Verf. angewandt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine wss. Lsg. der Ester bereitet, von welcher bestimmte Mengen in abgemessene Natronlauge hineinpipettiert wurden. Die Rk. wurde durch Zusatz von HNO_3 unterbrochen. Da die genannten Glykolsäureester sehr schwer flüchtig sind, gibt diese Methode gute Reaktionskonstanten. Die Temp. betrug stets 20° (über den Einfluß von Temperaturveränderungen vgl. folgendes Ref.). — Der Vergleich der so erhaltenen Werte ergibt unter Hinzuziehung einiger aus der Literatur entnommener Werte (Methylacetat $K = 7{,}84$, Äthylacetat $K = 4{,}57$, n-Propylacetat $K = 4{,}23$, i-Propylacetat $K = 1{,}26$) folgende Beziehungen: Substitution von H im Alkohol durch Methyl hat wenig Einfluß auf die Geschwindigkeit der alkal. Hydrolyse, wenn die Substitution in β- oder γ-Stellung zum Alkoholhydroxyl erfolgt, dagegen großen Einfluß bei Substitution in α-Stellung. Ebenso wie der

Alkohol übt auch die beteiligte Säure einen Einfluß auf die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester aus. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 99—106. 1925.) Zander.

Hugo Olsson, *Die Abhängigkeit der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit von der Konstitution des Alkohols.* III. *Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der alkal. Hydrolyse der in der I. u. II. Mitteilung untersuchten Ester von der Temp. Als Versuchstempp. wurden 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 u. 0,2° (bisweilen 0,3°) (korr. Thermometerangaben) gewählt. Die Temp. 0,2° war bequemer konstant zu halten als 0,0°; Anomalien treten bei 0,0° jedoch nicht auf, wie an einem Probevers. gezeigt wurde. Folgende Tabelle gibt die bimol. Geschwindigkeitskonstanten K u. die Temperaturkoeffizienten:

	0,0°	10,0°	20,0°	30,0°	40,0°	$\frac{10°}{0°}$	$\frac{20°}{10°}$	$\frac{30°}{20°}$	$\frac{40°}{30°}$
n-Propylacetat . . .	1,01	2,15	4,23	8,09	15,0	2,129	1,967	1,912	1,854
i-Propylacetat . . .	0,313	0,640	1,26	2,50	4,80	2,044	1,969	1,984	1,920
n-Butylacetat . . .	0,925	1,94	3,93	7,58	—	2,097	2,026	1,929	—
i-Butylacetat . . .	0,870	1,76	3,54	6,75	12,9	2,023	2,011	1,907	1,911
sek.-Butylacetat . .	0,206	0,419	0,816	1,55	—	2,034	1,947	1,899	—
tert.-Butylacetat . .	0,0158	0,0368	0,0809	0,166	—	2,323	2,198	2,052	—
i-Amylacetat	0,899	1,80	3,61	6,72	—	2,002	2,006	1,861	—
n-Propylglykolat . .	11,0	22,7	44,7	—	—	2,063	1,969	—	—
i-Propylglykolat . . .	3,49	6,96	13,8	—	—	1,994	1,983	—	—

Im Verh. zur Temp. zeigen alle Temperaturkoeffizienten einen normalen Verlauf, indem sie mit steigender Temp. stetig abnehmen; sie gehorchen gut der Temperaturfunktion von Arrhenius $d \ln K = B + A/T^2$. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen von Trautz u. Volkmann (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 53; C. **1908**. II. 1554), welche für den Temperaturkoeffizienten der alkal. Esterverseifung ein Maximum bei 10—20° gefunden haben. Nach Ansicht des Vfs. beruhen die Ergebnisse von Trautz u. Volkmann auf Versuchsfehlern oder falscher Berechnung der Mittelwerte; außerdem kann das Maximum dadurch erklärt werden, daß der Nullpunkt fehlerhaft sein konnte, da hierüber keine Angaben gemacht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 107—13. 1925. Lund, Univ.) Zander.

S. Lebedew, G. Kobljanski und **A. Jakubtschik** (= **Yakubchik**). *Untersuchungen über die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen.* I. *Hydrierung der Äthylenderivate mit offener Kette und ihrer Gemische. Hydrierung der Gemische, als Methode zur Erkennung der Struktur ungesättigter Verbindungen.* Kurzes Ref. nach Journ. Chem. Soc. London **127**. 417, vgl. C. **1925**. I. 1971. Außer den daselbst angeführten wurden noch folgende Verbb. verwendet: *Styrol*, *Allylaceton*, *Diallyl*, *Zimtsäureallylester*, *Zimtalkohol*, *Zimtsäuremethylester*, *Maleinsäure*, *Stilben*, *as. Methylphenyläthylen* u. *as. tert.-Butyl-methyl-äthylen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 265—324. 1925.) Bikerman.

S. C. Lind und **D. C. Bardwell**, *Die chemischen Wirkungen in ionisierten organischen Gasen.* Die früheren Unterss. über den Einfluß der Beimengung von *RaEm* auf C_2H_6 (vgl. Science **60**. 364; C. **1925**. I. 635) wurden fortgesetzt u. auf CH_4, C_3H_8, C_4H_{10}, C_2H_4, C_2H_2, $(CN)_2$, *HCN* u. NH_3 ausgedehnt. Ferner wurden die Oxydation aller dieser Verbb. außer C_2H_4 u. HCN, die Hydrogenierung von C_2H_2, C_2H_4 u. HCN u. die Polymerisation (auch in Ggw. von N_2) von C_2H_2, HCN u. $(CN)_2$ untersucht. CH_4, C_3H_8 u. C_4H_{10} verhielten sich mit RaEm wie C_2H_6. Die frühere Annahme einer Abscheidung von C bei der Einw. wird aufgegeben. Es handelt sich eher um eine Kondensation mit Abscheidung von H_2, u. die Färbung wird dem Auftreten ungesätt. Verbb. zugeschrieben, das auch aus dem

Verhältnis H : C = 1,8 : 1 bei dem Prod. aus Äthan hervorgeht. Bei dessen Kondensation, ebenso wie bei derjenigen von Propan u. Butan treten auch H_2 u. CH_4 auf in Verhältnissen, die für jede Verb. während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant bleiben, ferner in kleinen Mengen andere gesätt. KW-stoffe, so C_3H_8 u. C_4H_{10} aus C_2H_6, C_2H_6 u. C_4H_{10} aus C_3H_8. Das Verhältnis *M/N* der durchschnittlich sich kondensierenden Zahl von Moll. KW-stoff für positives KW-stoffion wechselt bei den genannten gesätt. KW-stoffen zwischen 1, 4 u. 2. Bei den ungesätt. KW-stoffen usw. steigt es mit zunehmender Nichtsättigung. $(CN)_2$ gab eine bräunliche bis schwarze, dem Paracyan ähnliche M. u. etwas (ca. 5%) N_2, HCN rötliche bis braune M., analog als „Paracyanwasserstoffsäure" bezeichnet, neben 5% eines Gases, das auch N_2 zu sein scheint. Im übrigen stimmen die Befunde im ganzen mit denen von Mund u. Koch (Bull. Soc. Chim. Belgique **34**. 119; C. **1925**. II. 153) überein. — Bei Ggw. von O_2 erfolgt ausschließlich Oxydation, bei den gesätt. KW-stoffen unter B. von CO_2 u. H_2O, wie dies früher für H_2 u. CO gezeigt war, bei C_2H_2 unter B. von fl. $(CHO)_x$, bei $(CN)_2$ unter B. eines weißen Pulvers, einer bisher nicht beschriebenen Verb. $(CNO)_x$. — Bei Ggw. von H_2 erfolgte sowohl bei C_2H_2, als bei $(CN)_2$ neben der Anlagerung von H auch die B. von Polymerisationsprodd. — Ggw. von N_2 wirkte katalysierend auf die Polymerisation von C_2H_2, $(CN)_2$ u. HCN. (Science **62**. 422—24. 1925. Washington [D. C.], U. S. Dep. of Agric.) Spiegel.

Jean-Baptiste Senderens, *Darstellung von Äthern der Fettreihe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1015; C. **1925**. I. 481.) *Heptyläther*, $(C_7H_{15})_2O$. Aus Heptylalkohol mit 3 Vol.-% H_2SO_4 (66° Bé.) bei ca. 145°. Mit dem gebildeten W. geht etwas Heptylen über. Der Rückstand wird mit K_2CO_3-Lsg. behandelt u. die obere Schicht dest. Kp.$_{745}$ 261,5° (korr.). Ausbeute 75% des Alkohols. — *Cetyläther*, $(C_{16}H_{33})_2O$. Aus 100 g Cetylalkohol mit 4 ccm (H_2SO_4 + $3H_2O$) bei ca. 145°. Glimmerartige Blättchen aus Ä., F. 55°, zers. sich bei ca. 300°. — *sek. Pentyläther*, $(C_5H_{11})_2O$. Aus Pentanol-(2) mit 2,5 Vol.-% H_2SO_4 (66° Bé.) bei ca. 120°. Kp.$_{748}$ 162° (korr.), D.$^{15}_4$ 0,778, Ausbeute 40—45% des Alkohols. — *Allyläther*, $(C_3H_5)_2O$. Aus Allylalkohol mit 20 Vol.-% (H_2SO_4 + $3H_2O$) bei ca. 105°. Geht mit dem gebildeten W. u. unverändertem Alkohol über. Enthält nach Trennung mit W. u. Fraktionierung etwas KW-stoff. — Aus einer tabellar. Zusammenstellung folgt, daß die Menge der notwendigen H_2SO_4 mit wachsendem Mol.-Gew. der Alkohole fällt, u. daß bei gleichem Mol.-Gew. der sekundäre Alkohol weniger H_2SO_4 erfordert als der primäre. Wenn weder der Alkohol noch der Äther noch der KW-stoff bei der Rk.-Temp. überdest., so bleibt die Konz. der H_2SO_4 konstant, was jedoch nur in wenigen Fällen zutrifft. Meist steigt die Konz. der H_2SO_4, u. infolgedessen wird sich mehr KW-stoff bilden, besonders wenn Alkohol u. Äther zugleich übergehen. Man läßt in solchen Fällen den Alkohol in passender Menge zufließen u. erreicht dadurch eine kontinuierliche B. von Äther. — Der l. c. zu 102—104° angegebene Kp. des *i-Butyläthers* ist in 122—124° abzuändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 698—700. 1925.) Lindenbaum.

Raymond Delaby, *Über die Isomerisierung der Vinylalkylcarbinole, CH_2 : CH·CH(OH)·R, zu β-Alkylallylalkoholen, $CH_2(OH)$·CH : CH·R.* Dieselbe hat Baudrenghien (Bull. Soc. Chim. Belgique **32**. 337; C. **1924**. I. 414) mittels HCl beim Vinylmethylcarbinol durchgeführt, stieß aber schon beim Vinyläthylcarbinol auf Schwierigkeiten. Das neue Verf. des Vfs. beruht auf der Beobachtung, daß beim Erhitzen des aus Äthylglycerin u. Ameisensäure gewonnenen Formingemisches die beiden Alkohole CH_2 : CH·CH(OH)·C_2H_5 u. $CH_2(OH)$·CH : CH·C_2H_5 im Verhältnis 1 : 2 erhalten werden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1900; C. **1924**. I. 32). Nach der daselbst gegebenen Erklärung für den Rk.-Verlauf mußte man auf einem Wege, der über das 1,2-Diformin des Äthylglycerins, frei von seinen

Isomeren, führt, zu reinem primären Alkohol gelangen. Vf. hat das Ziel wie folgt erreicht:

$$CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \xrightarrow{+Br_2} CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \xrightarrow{+2HCO_2Na}$$
$$CH_2(OCOH)\cdot CH(OCOH)\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{-CO_2} CH_2(OCOH)\cdot CH:CH\cdot C_2H_5 \xrightarrow{KOH}$$
$$CH_2(OH)\cdot CH:CH\cdot C_2H_5.$$

Die Operationen verlaufen einfach, schließlich muß sorgfältig fraktioniert werden. Ausbeute ca. 20%, unter Berücksichtigung des stets sich zurückbildenden sekundären Alkohols. Das Verf. ist zweifellos allgemein anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 722—24. 1925.) Lindenbaum.

Ernst Späth und **Wolfgang Spitzy**, *Die Synthese des Galegins.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 474; C. **1924**. I. 2272.) Da bereits früher der Aufbau des Galegins $(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2\cdot N:C(NH_2)_2$ aus seinem Spaltstück, *β-i-Amylenylamin* u. Na-Cyanamid ausgeführt worden ist, wenden sich Vff. nunmehr der Synthese dieses ungesätt. Amins zu. *β-Jodpropionsäureester* wurde zu diesem Zweck mit CH_3MgJ in den tertiären Alkohol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2J$ übergeführt, von dem aus man durch Abspaltung von W. zum *β-i-Amylenyljodid* $(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_2J$ zu gelangen suchte. $ZnCl_2$, ZnJ_2, sowie Ersatz der OH-Gruppe gegen J u. folgende Ablösung von HJ führten zu Verharzungserscheinungen u. Abscheidung von J. Schließlich gelang die Wasserabspaltung durch direkte Dest. des Alkohols, aber in schlechter Ausbeute. Ebenfalls ungünstig verlief die Bromierung von *i-Amylamin* u. darauffolgende Abspaltung von HBr, ferner die Einw. von CH_3MgJ auf *β-Aminopropionsäureester* oder *β-Oxypropionsäureester* u. der Hofmannsche Säureamid-Abbau an der *Brenzterebinsäure.* Am besten gelang die Darst. des β-i-Amylenylamins aus *Dimethyl-β-Chloräthylcarbinol*, aus β-Chlorpropionsäureester u. CH_3MgJ gewonnen, das mit Phthalimidkalium in Ggw. von Xylol bei 169° kondensiert u. durch Erhitzen auf 218° entwässert wurde. Das so erhaltene *i-Amylenylphthalimid* lieferte bei der Dest. mit wss. $Ba(OH)_2$ die Spaltbase des Galegins, deren Chlorhydrat mit Na-Cyanamid in das Alkaloid selbst übergeführt wurde. Seine Derivv. wurden mit denen der natürlichen Base verglichen u. ident. befunden.

Versuche. *Dimethyl-β-jodäthylcarbinol*, $C_5H_{11}OJ$, Kp.$_{12}$ 81—83°. — *β-i-Amylenyljodid* wurde nur in unreinem Zustand erhalten. Kp.$_{10}$ 40—55°. Es wurde mit alkoh. NH_3 bei 100° in das *β-i-Amylenylamin* übergeführt u. als *Pikrat* vom F. 138—39° identifiziert. — *β-Chlorpropionsäuremethylester*, $C_4H_7O_2Cl$, Kp.$_{10}$ 40—42°. *Dimethyl-β-Chloräthylcarbinol*, $C_5H_{11}OCl$, Kp.$_{11}$ 62—63°. — *β-i-Amylenylphthalimid*, $C_{13}H_{13}O_2N$, Kp.$_{13}$ 180—90°, aus CH_3OH Krystalle vom F. 100°. Aus dem aus der Mutterlauge anfallenden Öl kann man durch nochmaliges Erhitzen auf 218° (3 Stdn.) weitere Mengen der gleichen Substanz gewinnen. — *β-i-Amylenylamin* isoliert als *Chlorhydrat. Pikrat*, aus wenig W. gelbe Kryställchen vom F. 139—40°. *m-Nitrobenzoylderiv.*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, aus verd. A. F. 100°. *Pb-Salz* F. 191—92° (Zers.). — *Halogenpikrat*, F. 180—81°. *Galeginsulfat*, F. 225—26°. *2,4,6-Trinitro-m-kresolat*, F. 160,5—161,5. *Di-m-nitrobenzoylgalegin*, $C_{20}H_{19}O_6N_5$, aus A., F. 163—64°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2273—79. 1925.) Ohle.

V. Grignard und **Russell L. Jenkins**, *Über gemischte Organoaluminiumverbindungen. Monoäthyl- und Diäthylaluminiumjodide.* Dem kurzen Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences (vgl. C. **1924**. II. 1172) ist nichts wesentliches hinzuzufügen. Die einzelnen Operationen werden genauer beschrieben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1376—85. 1925. Lyon, Univ.) Lindenbaum.

H. J. Backer, *Die Bromsulfoessigsäure.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 87; C. **1925**. II. 342.) Bei der Darst. von *Bromsulfoessigsäure* (I) durch Sulfierung von Bromessigsäure werden geringe Mengen von *Brommethandisulfonsäure* gebildet. I, $C_2H_3O_5BrS, H_2O$, F. 119,5°, läßt sich

auch durch Einw. von Br auf Sulfoessigsäure bei Ggw. von P_2O_5 oder in wss. Lsg. bei 80° darstellen, hygroskop. Krystalle mit 1 Mol. H_2O. Zur Charakterisierung eignen sich die gut krystallisierenden K-, NH_4-, Ag-, Tl- u. Ba-Salze. Entgegen früheren Angaben enthält das Ba-Salz nicht 2 Moll. sondern $1^1/_2$ Moll. H_2O. Unterhalb ihres F. erhitzt, zersetzt sich I unter B. von *Dibrommethansulfonsäure*, in wss. Lsg. bei höherer Temp. unter B. von *Monobrommethansulfonsäure*. Gegenüber Basen ist I weniger beständig als die *Chlorsulfoessigsäure* (II). Sd. $Ba(OH)_2$ greift in wss. Lsg. II nicht an, I wird unter CO_2-Abspaltung zersetzt. Konz. KOH wirkt auf II nur langsam ein, I wird unter CO_2- u. HBr-Entw. vollständig zerstört. Die Salze von I entwickeln mit Sulfiten erhitzt HBr unter B. von Sulfoessigsäure.

Versuche. *Bromsulfoessigsäure*, $CHBr(SO_3H)(CO_2H)$, aus SO_3 u. Bromessigsäure über das gemischte Anhydrid der Bromessig- u. Schwefelsäure, $CH_2BrCO_2SO_3H$, das einen gelblichen Sirup darstellt, u. durch schnelles Erhitzen des letzteren auf 80°; oder durch Einw. von Br in wss. Lsg. auf Sulfoessigsäure bei Ggw. von HBr zur Lsg. von Br, u. J als Katalysator (6 Stdn. bei 80° im Rohr). — *Ba-Salz der Bromsulfoessigsäure*, $C_2HO_5BrSBa \cdot 1^1/_2H_2O$, aus I in wss. Lsg. u. $BaCO_3$. Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man das *Ba-Salz der Brommethandisulfonsäure*, $CHO_6BrS_2Ba \cdot 4H_2O$, auch durch direkte Sulfurierung von I. — *Ba-Salz der Sulfoessigsäure*, $C_2H_2O_5SBa \cdot H_2O$ (III), aus I 6 Stdn. bei 150°, Lösen in W. u. Neutralisieren mit $BaCO_3$. Durch Eindampfen der Mutterlauge u. Krystallisieren aus A. erhält man das *Ba-Salz der Dibrommethansulfonsäure*, $C_2H_2O_6Br_4S_2Ba \cdot H_2O$, sll. in W., wl. in A., auch aus III durch direkte Bromierung. — *Ba-Salz der Brommethansulfonsäure*, $C_2H_1O_6Br_2S_2Ba \cdot H_2O$, aus I in wss. Lsg. 8 Stdn. bei 200° u. Neutralisieren mit $BaCO_3$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1056—63. 1925. Groningue, Univ.) Haevecker.

A. Berlande, *Über die Einwirkung der Halogene auf Acrolein in verdünnter wässeriger Lösung und über einige Trihalogenpropionsäuren*. Zur Darst. der noch wenig bekannten *α,α,β-Trihalogenpropionsäuren* geht man von den *α-Halogenacroleinen* aus, addiert an diese 1 Mol. Halogen u. oxydiert die erhaltenen *α,α,β-Trihalogenpropionaldehyde* mit HNO_3. Während die beiden letzten Stufen recht glatt verlaufen, läßt die Darst. der *α*-Halogenacroleine aus Acroleindihalogenid mit sd. wss. Na-Acetatlsg. (vgl. Piloty u. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1385 [1898], ferner Moureu u. Boismenu, Ann. de Chimie [9] **15**. 209; C. **1921**. III. 863) zu wünschen übrig. Vf. hat nun gefunden, daß man bei Einw. der Halogene auf *Acrolein* in verd. wss. Lsg. unmittelbar die *α*-Halogenacroleine in guter Ausbeute erhält. Die Rk. kann nicht entsprechend der Hypothese von Biilmann u. Lund, d. h. durch Anlagerung von HalOH u. nachfolgende Abspaltung von H_2O, erklärt werden. Denn Vf. hat sowohl ClOH als JOH an Acrolein addiert u. bei nachfolgender Dest. nur Spuren Halogenacroleine erhalten. Er ist daher der Ansicht, daß sich z. B. mit Br folgende (umkehrbare) Rkk. abspielen:

$$CH_2 : CH \cdot CHO + Br_2 \rightleftharpoons CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO \rightleftharpoons HBr + CH_2 : CBr \cdot CHO.$$

Dieser Erklärung steht scheinbar entgegen, daß fertig gebildetes Acroleindibromid von W. bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich angegriffen wird, während die *α*-Halogenacroleine sich schon in der Kälte so schnell bilden, daß z. B. bei Verwendung von Br unmittelbar nach Entfärbung die Hälfte des Br (bis auf ca. 5%) mit $AgNO_3$ titrierbar ist. Zweifellos bietet das Acroleindibromid in statu nascendi dem W., das die Abspaltung des HBr bewirkt, eine bei weitem größere Oberfläche dar als fertig gebildetes, so daß die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Rk. sehr klein wird. Läßt man das Reaktionsgemisch länger stehen oder dest. sofort nach Entfärbung, so steigt die Menge des titrierbaren Br, u. zwar über den theoret. Wert hinaus, infolge Zers. des *α*-Bromacroleins durch W.

Versuche. *α-Bromacrolein.* Man gibt 5,6 g Acrolein zu 600 ccm 2,67%ig. Bromwasser (fast sofort Entfärbung), dest. ca. $^1/_3$ ab, unterwirft die obere wss. Schicht des Destillats nochmaliger Dest. u. trocknet über $CaCl_2$. Rohausbeute ca. 80%. $Kp._{30}$ 49—50°, $D.^{25}$ 1,67, n_D^{25} = 1,501, l. in A., Ä., CCl_4, bräunt sich allmählich u. wird viscos unter Zunahme von D. — *α,α,β-Tribrompropionaldehyd.* Aus dem vorigen mit Br in Ä. $Kp._{30}$ 104—105°. — *α,α,β-Tribrompropionsäure,* $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$. Man trägt das vorige unter Kühlung in rauchende HNO_3 ein, erhitzt schließlich auf dem Wasserbad u. dest. im Vakuum HNO_3 u. unverbrauchten Aldehyd ab. Prismen aus CS_2, F. 94°, ll. in W. — *Äthylester,* $C_5H_7O_2Br_3$, schwach gelbliche, aromat. riechende Fl., $Kp._{30}$ 140—142°, $D.^{23}$ 2,084, n_D^{23} = 1,532. — *α-Brom-α,β-dichlorpropionaldehyd,* $CH_2Cl \cdot CClBr \cdot CHO$. Aus α-Bromacrolein u. Cl in CCl_4. Bewegliche Fl., $Kp._{45}$ 81°, $D.^{23}$ 1,83, n_D^{23} = 1,511, wl. in k. W., bildet an feuchter Luft weiße Nebel. — *α-Brom-α,β-dichlorpropionsäure,* $C_3H_3O_2Cl_2Br$, rhomb. Blättchen oder Prismen aus CS_2, F. 61—62°, ll. in W. — *Äthylester,* $C_5H_7O_2Cl_2Br$, $Kp._{45}$ 132—133°, $D.^{25}$ 1,161, n_D^{25} = 1,482. — *α-Chloracrolein.* Durch Einleiten von Cl in verd. wss. Acroleinlsg. bis zur dauernden Gelbgrünfärbung. Weiter wie oben. $Kp._{30}$ 39—40°, $D.^{20}$ 1,199, n_D^{20} = 1,463. Reizt die Schleimhäute heftig. Reinausbeute ca. 50%. — *α,α,β-Trichlorpropionaldehyd,* $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CHO$, $Kp._{42-45}$ 63°, $D.^{25}$ 1,470, n_D^{25} = 1,473. — *α,α,β-Trichlorpropionsäure,* $C_3H_3O_2Cl_3$, Prismen aus CS_2, F. 50—52°, ll. in W., A., Bzl. — *Äthylester,* $C_5H_7O_2Cl_3$, $K._{55}$ 121°, $D.^{25}$ 1,36, n_D^{25} = 1,458. — *α-Chlor-α,β-dibrompropionaldehyd,* $CH_2Br \cdot CClBr \cdot CHO$, $Kp._{55}$ 105°, $D.^{20}$ 2,17, n_D^{20} = 1,548. — *α-Chlor-α,β-dibrompropionsäure,* $C_3H_3O_2ClBr_2$, Prismen aus CS_2, F. 73°, ll. in W., Bzl. Ca-Salz, $(C_3H_2O_2ClBr_2)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln. — *Äthylester,* $C_5H_7O_2ClBr_2$, $Kp._{45}$ 142—143°, $D.^{25}$ 1,84, n_D^{25} = 1,504. — *α-Jodacrolein,* $CH_2 : CJ \cdot CHO$. Man löst 50,8 g J in konz. KJ-Lsg., verd. auf 1500 ccm, gibt 11,2 g Acrolein zu u. verfährt nach 24 Stdn. wie oben, wäscht aber das Prod. erst mit KJ-Lsg., dann mit Hyposulfitlsg. Bei der Dest. erhält man nur 2—3 g einer beweglichen, rötlichen, zu Tränen reizenden Fl., $Kp._8$ 37°, $D.^{23}$ 1,82, die schon nach 1 Stde. in eine tiefbraune, viscose M. übergegangen u. nach 24 Stdn. fast fest u. geruchlos ist, aber auch dann dieselben Analysenwerte gibt (Polymerisation). Der Rückstand der Dest. bildet eine braune, sehr viscose M., die sich bei höherer Temp. zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1385—94. 1925. Alger, Faculté des Sciences.) Lindenbaum.

J. van Alphen, *Die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Fette und Fettsäuren.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 823; C. **1925**. I. 80). Da Phenylhydrazin (I) Ester spalten kann, kann man aus diesen die Phenylhydrazide der Fettsäuren darstellen u. so die Fette zerlegen. In methylalkoh. Lsg. erleiden die ungesätt. Säuren mit Hydrazin Hydrogenisation, so daß *Ölsäure, Elaidinsäure* u. die ungesätt. Säuren des Leinöls das Hydrazid der Stearinsäure bilden. Die Fettsäuren können aus den durch Spaltung entstandenen Hydraziden durch verd. H_2SO_4 u. Benzaldehyd, welcher Hydrazin bindet, wieder erhalten werden. Mit I bilden die ungesätt. Säuren die entsprechenden Phenylhydrazide ohne Hydrogenisation.

Versuche: *Malonyldiphenylhydrazid,* $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus I u. Malonsäurediäthylester bei 120°, F. 187°, unl. in k. konz. u. w. verd. HCl. — *Stearinsäurephenylhydrazid,* $C_{24}H_{42}ON_2$, aus I u. Rindertalg bei 180°. — *Palmitinsäurephenylhydrazid,* $C_{22}H_{38}ON_2$, aus Palmitinsäure, F. 110,5°. — *Ölsäurephenylhydrazid,* aus Ölsäure, aus h. A. umkrystallisiert, F. 72—73°. — *Ricinolsäurephenylhydrazid,* $C_{24}H_{40}O_2N_2$, aus Kastoröl u. I, F. 63°. — *Stearinsäurehydrazid,* aus Tristearin u. methylalkoh. Lsg. von Hydrazin, F. 111°; oder aus Arachisöl u. Hydrazin, F. 108°. — *Elaidinsäurehydrazid,* aus Elaidinsäure u. Hydrazin, F. 108°. — *Benzalhydrazid der Stearinsäure,* $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 = C_{25}H_{42}ON_2$,

aus Stearylhydrazid, Benzaldehyd, 10%ig. H_2SO_4 u. A.; unl. in W. u. Lg., l. in A., Ä. u. Bzl., F. 83°. Wegen der schweren Krystallisierfähigkeit eignet sich zur Identifizierung besser das *o-Nitrobenzalhydrazid der Stearinsäure*, $C_{25}H_{41}O_3N_3$, unl. in W. u. Lg., l. in Ä., A. u. Bzl., F. 97,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1064 bis 1070. 1925. Leiden, Univ.) Haevecker.

P. A. Levene und **G. M. Meyer**, *Die numerischen Werte der optischen Drehung von methylierten Gluconsäuren und ihren Salzen.* In der Reihe der methylierten *Gluconsäuren* hat die Differenz zwischen den Drehungen der freien Säuren u. ihrer Salze negatives Vorzeichen wie bei der nichtsubstituierten Gluconsäure. Alle methylierten Säuren zeigen höhere Rechtsdrehung als die Muttersubstanz; Säuren mit gleicher Zahl von Methylgruppen können verschieden stark drehen, wenn die Methylgruppen verschieden verteilt sind (z. B. 2,3,5- u. 3,5,6-Trimethylgluconsäure). Pentamethylgluconsäure zeigt geringere Drehung als einige der Gluconsäuren mit weniger Methylgruppen. Es verursacht demnach die Methylierung einiger Hydroxylgruppen Erhöhung, anderer dagegen Erniedrigung der Drehung. Der Einfluß der Methylierung auf die mol. Drehung beträgt (+ = Erhöhung, — = Erniedrigung) in Stellung 2: +134,88, in Stellung 3: —63,02, in Stellung 4: —50,46, in Stellung 5: +55,16 u. in Stellung 6: +39,14. — Da in allen methylierten Gluconsäuren die Drehungen der freien Säuren von denen der Salze differieren, kann demnach das Verh. der 2,5-Anhydrozuckersäuren (gleiche mol. Drehung als Salz wie als Säure) nicht durch das Fehlen von ersetzbaren H-Atomen in 2- u. 5-Stellung erklärt werden, sondern ist durch die Starrheit der Strukturen dieser beiden Säuren zu erklären.

Versuchsteil. *Benzylidenmethylglucosid*, $C_{14}H_{18}O_6$, aus 50 g Methylglucosid, 300 ccm Benzaldehyd u. 50 g Na_2SO_4 (2 Stdn. auf 145°, danach 5 Stdn. auf 165° erhitzen), Entfernung des unveränderten Benzaldehyds durch Dest. unter vermindertem Druck, Extraktion mit Essigester, fast farbloses, krystallin. Pulver, Ausbeute 72,5 g, F. 160—161°, aus Methylalkohol. — *2,3-Dimethylbenzylidenmethylglucosid*, $C_{16}H_{22}O_6$, aus vorigem nach Irvine, F. 122—123°. — *2,3-Dimethylglucose*, aus vorigem durch $^1/_2$-std. Kochen mit 10%ig. HCl, Ausäthern des Benzaldehyds, Neutralisation mit $BaCO_3$; wurde nicht weiter gereinigt. — *2,3-Dimethylgluconsäurelacton*, $C_8H_{14}O_6$, aus vorigem durch Oxydation mit Br bei 30—35° unter Umrühren, bis Fehlingsche Lsg. nicht mehr reduziert wurde, Entfernung des überschüssigen Br durch Dest. unter vermindertem Druck u. des HBr durch Ag_2CO_3, Eindampfen u. Aufnehmen mit Ä. — *Na-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +44{,}1°$. — *Freie Säure*, $[\alpha]_D^{0} = +22{,}5°$, nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{20} = +40{,}4°$. — *3,5,6-Trimethylmonoacetonglucose*, $C_{12}H_{22}O_6$, aus Monoacetonglucose u. Methylsulfat in alkal. Lsg., Extraktion mit Ä., Kp.$_{0,3}$ 110°, $n_D^{23} = 1{,}44914$. — *3,5,6-Trimethylglucose*, $C_9H_{18}O_6$, aus vorigem durch Hydrolyse mit 0,5%ig. HCl. — *3,5,6-Trimethylgluconsäurelacton*, $C_9H_{16}O_6$, aus vorigem durch Oxydation mit Br, Neutralisation der HBr mit NaOH, Extraktion mit Ä., Kp.$_1$ 155°, $[\alpha]_D^{20} = +44{,}1°$, nach 24 Stdn. +39,8° (in wss. A.). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +24{,}0°$ (in wss. A.). — *Freie Säure*, $[\alpha]_D^{0} = -6{,}3°$, nach 24 Stdn., $[\alpha]_D^{20} = +5{,}4°$ (in wss. A.). — *2,3,5-Trimethylgluconsäurelacton*, $C_9H_{16}O_6$, aus 2,3,5-Trimethylglucose durch Oxydation mit Br, Kp.$_{0,14}$ 142°, $[\alpha]_D = +90{,}8°$, nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{20} = +55{,}0°$ (in wss. A.). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}4°$ (in wss. A.). — *Freie Säure*, $[\alpha]_D^{0} = +19{,}3°$, nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{20} = +23{,}5°$ (in wss. A.). — *2,3,5,6-Tetramethylgluconsäurelacton*, $C_{10}H_{18}O_6$, aus Tetramethylglucose durch Oxydation mit Br, Kp.$_{0,8}$ 128°, $[\alpha]_D^{20} = +106{,}1°$, nach 24 Stdn. +52,2° (in wss. A.). — *Salz*, $[\alpha]_D^{20} = +76{,}4°$ (in wss. A.). — *Freie Säure*, $[\alpha]_D^{0} = +43{,}0°$, nach 24 Stdn. $[\alpha]_D^{20} = +49{,}5°$ (in wss. A.). — *2,3,4,5,6-Pentamethylgluconsäure*, $C_{11}H_{22}O_7$, aus gluconsaurem Ca durch Methylierung mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg., Neutralisieren auf Kongorot (mit H_2SO_4), Eingengen unter vermindertem Druck, Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Na_2SO_4,

Ansäuern mit H_2SO_4, kontinuierliche Extraktion mit Ä. (7 Tage) u. Verdampfen des Ä.; der so erhaltene Sirup enthielt nur teilweise methylierte Gluconsäuren (38—40% OCH_3); da er sich in Methyljodid fast vollständig löste, wurde er mit diesem (+ Ag_2O) weiter methyliert (2-malige Wiederholung) u. enthielt danach 62,0% OCH_3. Nach dieser Methode wurde kein höherer Methoxylgehalt erreicht; mit Diazomethan stieg er auf 62,6%, der Sirup hatte dann den konstanten $Kp._{0,5}$ 112° u. konnte nicht fraktioniert werden. Das Prod. wurde hierauf durch 2-std. Kochen mit $^1/_{10}$-n. NaOH hydrolysiert, unter vermindertem Druck eingeengt, mit Dimethylsulfat u. Alkali weiter methyliert u. wie oben isoliert, $Kp._1$ 155°, $[\alpha]_D^{20}$ = +22,5° (in W.). — *Na-Salz*, $[\alpha]_D$ = +53,7°. (Journ. Biol. Chem. **65**. 535—44. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

H. Kiliani, *Neues aus der Zucker-Chemie*, VI. Mitt. (V. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2016; C. **1923**. III. 1396.) I. Löslichkeit des *Na-Salzes des d-Zuckersäure-Monolactons*, $C_6H_7O_7Na$, in W. bei Zimmertemp. 1:28. Trotz der geringen Löslichkeit eignet es sich nicht zur Abscheidung der Säure, da seine Abscheidung durch andere organische Substanzen, wie sie bei der Oxydation von Glucose oder Stärke entstehen, leicht verhindert wird. Während eine Lsg. von Zuckersäure-monolacton in 4 Teilen W. mit festem Na-Acetat versetzt leicht das Na-Salz ausscheidet, gelingt es nicht, mit der berechneten Menge NaOH unter diesen Bedingungen das Salz zur Krystallisation zu bringen. Erst der mit A. gefällte Syrup erstarrt auf Animpfen allmählich. — In wss. Lsg. wird es weder von Al-Amalgam noch von Na-Amalgam u. CO_2 zur Glucuronsäure reduziert. Das Verf. zur Darst. dieser Säure von Fischer u. Piloty wird verbessert.

II. *Darst. von d-Zuckersäure* aus Stärke. Es sind anzuwenden auf je 1 g Stärke 3,4 ccm 20%ig. HNO_3. Die Lsg. ist erst nach 12 stdg. Stehen zu erhitzen u. zwar bei Ansätzen bis zu 50 g Stärke auf 75°, bei Ansätzen mit 50 bis 250 g zunächst nur auf 50—55°. Zum Schluß ist in jedem Fall einige Stdn. auf 100° zu erhitzen. Die entstandene Oxalsäure, deren Menge unter diesen Bedingungen auffallend konstant ist (5,5—6%), wird mittels der berechneten Menge $CaCO_3$ beseitigt. Die verbleibende Säurelsg. wird mit KOH (1:2) neutralisiert, bei 50° eingedunstet u. mit Eg. ausgefällt. Ausbeute 23—25% der Theorie saures K-Salz. Reinigung des Salzes durch Umlösen aus 2,5 Tln. h. W. Zur Überführung in die *Zuckerlactonsäure* wird das saure K-Salz in das Ca-Salz übergeführt, mit Oxalsäure die Säure in Freiheit gesetzt u. bei 35—50° eingedampft. Der Syrup krystallisiert leicht über H_2SO_4. Reinigung durch Auswaschen mit Aceton. F. 130°. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen findet in wss. Lsg. des Lacton keine merkliche Verseifung zur 2-bas. Säure statt.

III. *Darst. von l-Arabonsäure.* Vf. hydrolysiert Kirschgummi mit 2%ig. HCl bei 100°, oxydiert mit Br, neutralisiert mit frisch gelöschtem Kalk, dampft bis zur Hautb. ein. Das arabonsaure Ca scheidet sich sehr langsam ab. Die Krystallisation wird beschleunigt durch Fällen der organ. Ca-Salze mit A. u. Aufnahme dieses Nd. mit W. — Das *Brucinsalz der l-Arabonsäure* krystallisiert mit $4H_2O$.

IV. *Darst. von l-Mannonsäure u. l-Gluconsäure.* Vf. gibt eine verbesserte Vorschrift zur Darst. der beiden Säuren mittels der Cyanhydrinsynthese aus l-Arabinose (bzgl. der Einzelheiten vgl. Original). Das früher beschriebene *Brucinsalz* der so erhaltenen *l-Gluconsäure* enthält noch *l-mannonsaures Brucin*. Die Trennung erfolgt über die *Ba-Salze*. Das *Ba-Salz der l-Gluconsäure* krystallisiert gut (mit $3H_2O$), ebenfalls ihr daraus bereitetes *Lacton*. — Reines l-glyconsaures Brucin zeigt den F. 167—68°.

V. *Salze der Schleimsäure.* Vf. widerlegt die Angabe von Khotinsky u. Epifanowa (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 553; C. **1925**. II. 463), daß das *neutrale Na-Salz* der Schleimsäure im kochenden W. unl. ist. In W. (3,8 g in 25 ccm) von

100° löst sich die Hauptmenge auf, dann scheiden sich etwa 22,4% als wasserfreies Salz ab, aus den Mutterlaugen krystallisiert nach dem Einengen auf $^1/_3$ Vol. beim Abkühlen das wasserhaltige Salz mit 4,5 oder 5 Mol (?) H_2O, das an der Luft langsam verwittert. — Aus Lsgg. des K-Salzes (1 : 40 bis 1 : 60) fällt $CaCl_2$ voluminöse Ndd. des *Ca Salzes*, die sich rasch in derbe Körner verwandeln. Aus konzentrierteren Lsgg. gefällt dauert diese Umwandlung erheblich länger. *Schleimsaures Ca* u. *d-galaktonsaures Ca* bilden ein in W. mäßig l. Doppelsalz vermutlich von der Zus. $(C_6H_{11}O_7)CaOOC[CHOH]_4 \cdot COOCa(C_6H_{11}O_7) + 8H_2O$.

VI. Die früher beschriebene, aus Glucose durch Oxydation mit HNO_3 gewonnene *Ketogluconsäure* wird von Reinzuchthefe (als Ca-Salz) nicht zu Arabinose vergoren. Das Prod. reduzierte weder Fehling noch lieferte es ein Osazon. Ferner lieferte das Ca-Salz mit essigsaurem Phenylhydrazin nur das wl. *Hydrazon des Ca-Salzes*. Aus der freien Säure entstehen überwiegend harzige Prodd. Die Säure ist also von der 2 Ketogluconsäure von Hönig u. Tempus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 788; C. **1925**. II. 23) verschieden.

VII. *Darst. von β-Glucoheptonlacton.* Die Aufarbeitung nach dem Fischerschen Verf. (Liebigs Ann. **270**. 78 [1892]) läßt sich wesentlich vereinfachen u. verbessern. Der vom α-Lacton abgesaugte Sirup wird nur in 2—2,5 Tln. W. gelöst u. in das *Brucinsalz* übergeführt, das mit $3H_2O$ krystallisiert. Die daraus über das *Ba-Salz* erhaltene *β-Glucoheptonsäure* krystallisiert beim Einengen der Lsg. prompt als *Lacton* in langen Nadeln. Die durch Oxydation des α-Glucoseheptonlactons mit HNO_3 erhältliche *inakt. Pentoxy-pimelinsäure* wurde jetzt als reines *Ca-Salz* gewonnen, indem das rohe Salz in 2 Tle. k. W. eingerührt u. 36 bis 48 Stdn. damit in Berührung gelassen wurde. Das Pulver verwandelt sich unter Herauslsg. reduzierender Verunreinigungen in mkr. Säulchen mit 4 Mol Krystallwasser. Es reduziert dann nicht mehr Fehlingsche Lsg. Das schon ziemlich reine Ca-Salz läßt sich auch durch Lösen in verd. HCl. u. Ausfällen mit Na-Acetat reinigen. Das reine Salz liefert leicht das krystallisierte *Monolacton der inakt. Pentoxy-pimelinsäure*.

VIII. *d-Galaktonsäure* liefert mit Eg. in Ggw. von HCl (D. 1,19) oder besser HNO_3 (55%ig.) bei Zimmertemp. ein *Monoacetylderiv.*, $C_8H_{14}O_8$ aus h. W. Krusten derber Tafeln vom F. 160° — die Lactone von d-Gluconsäure u. α-Glucoheptonsäure liefern unter den gleichen Bedingungen keine krystallisierenden Prodd.

IX. Das früher als Semicarbazon des l-Galakturonsäurelaktons beschriebene Prod. erwies sich auf Grund seiner Aufspaltung zu d-Galaktonsäure sowie seiner Synthese aus dieser Säure als *d-Galaktonsäuresemicarbazid* $C_7H_{15}O_7N_3 + H_2O$, F. 189°. — *l-Mannonsäure* liefert kein wl. Semicarbazid. Dagen das *Doppellacton der l-Mannozuckersäure* in stark essigsaurer Lsg. ein *Monosemicarbazid*, $C_7H_{11}O_7N_3$, aus viel W. Warzen scharf zugespitzter Nadeln vom F. 193°. — *α-Glucoheptonlacton* u. *i-Saccharin* liefern mit Semicarbazid nur sehr geringe Mengen wl. Prodd., *inakt. Pentoxypimelinsäure* kein unl. Semicarbazid.

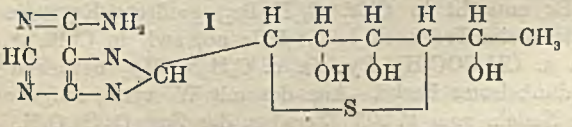
X. Oxydiert man *d-Galaktonsäure* in 3 Tln. W. mit Br u. Soda, so scheiden sich in 2 Stdn. erhebliche Mengen des wl. *Na-Salzes der d-Galaktonsäure* mit 2 Moll. H_2O aus. Löst man in 6 statt 3 Tln. W., so bleibt die Krystallisation des Salzes aus, jedoch zeigte eine Titration mit Fehling, daß höchstens 12% der d-Galaktonsäure in reduzierende Substanz (l-Galakturonsäure?) verwandelt worden ist. — Löslichkeit des *Na-Salzes der Galaktonsäure* in W. bei Zimmertemp. 1 : 8,49. Das *Cd-u. Ca-Salz* der *d-Galaktonsäure* fällt auch aus den Lsgg. des Na-Salzes (1:25) auf Zusatz von $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ (1 : 5) bezw. $CaCl_2 + 6H_2O$ (1 : 1) in 2—4 Stdn. aus. Das *Zn-Salz* $2(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 3H_2O$, bildet leicht übersätt. Lsgg., ist daher zur Abscheidung der Säure nicht geeignet. Dicke Wärzchen feiner Nadeln. — Auch

andere Polyoxysäuren, z. B. *d-Gluconsäure*, *l-Mannonsäure*, liefern bei der Oxydation mit Br u. Na_2CO_3 nur geringe Mengen an reduzierender Substanz.

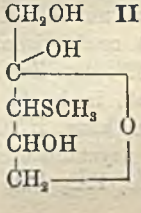
XI. Zum Abfangen von „Uronsäuren" kommen in Frage: p-Nitrophenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, Benzhydrazid, o-Tolylhydrazin, Hydrazinhydrat. *Glucuronsäure-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_9N_6$, bildet sich auch in der Kälte in essigsaurer Lsg. (vgl. van Ekenstein u. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **24**. 63 [1905]), ist aber im sd. W. swl.; aus Pyridin mit W. gelbe Nadelbüschel vom F. 224°. — *l-Mannohepturonsäurelacton* liefert mit *p-Bromphenylhydrazin* in verd. k. Essigsäure farblose derbe Warzen, swl. in W., CH_3OH, A., aus 50%ig. A. glänzende Säulen vom F. 145° (Aufschäumen), wahrscheinlich Hydrazon. — *Benzhydrazid* gibt mit *l-Mannohepturonsäurelacton* kein wl. Prod., *o-Tolylhydrazin* Warzen spießiger, gelber Blätter, wl. in W., aus 50%ig. A. unlösbar aber mit großem Verlust, färben sich schnell dunkel. — *Hydrazinhydrat* liefert mit *l-Mannonsäurelacton* auch in k. wss. Lsg. das *Hydrazid* vom F. 161°. Löslichkeit in W. 1 : 15; mit *d-Gluconsäure* kein krystallisiertes Prod., mit *d-Galactonsäure* kurze derbe Nadeln, wl. in W. mit *l-Arabonsäurelacton* Sirup, der allmählich erstarrt, mit *α-* u. *β-Glucoheptonlacton*, *Glucuronlacton*, *Ketorhamnonlacton*, *d-Zuckersäure* u. *inakt. Pentoxypimelinsäure* direkt keine Krystalle, mit *l-Mannozuckersäure-Doppellacton* blumenkohlartige M., aus W. Kruste kurzer Nädelchen vom F. 182° (Aufschäumen), mit *l-Mannohepturonlakton* Krystallbrei, der sich in 6 Stdn. wieder löst, bei freiwilliger Verdunstung strukturlose Kügelchen, später völliges Erstarren.

XII. Das Red.-Vermögen des *l-Mannozuckersäurelactons* beträgt ca. $^1/_4$ desjenigen der Glucose. In alkalische Lsg. verbraucht das Lakton 4 J. (Best. nach Willstätter u. Schudel). Seine Lsg. in der berechneten Menge NaOH wird von Na-Amalgam unter Verschwinden des Red.-Vermögens reduziert. Ferner reagiert die Lsg. mit KCN. Es ist daher möglich, daß das Lacton nicht einheitlich ist u. eine Keto-aldehydsäure der gleichen Zus. enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2344—62. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Ohle.

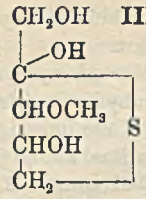
P. A. Levene und **Harry Sobotka**, *Der Thiozucker aus Hefe.* Die Mitteilungen von Suzuki, Odake u. Mori (Journ. Agric. Chem. Soc. Japan **1**. Nr. 2 [1924]; Biochem. Ztschr. **154**. 278; C. **1925**. I. 1217) über die Isolierung eines Thiozuckers aus Hefe veranlaßten Vff., den früher (vgl. Levene, Journ. Biol. Chem. **59**. 465; C. **1924**. II. 1200) aus Hefe durch Spaltung eines Nucleosids erhaltenen Zucker von unbekannter Konst. näher zu untersuchen, wobei sich herausstellte, daß er mit dem von Suzuki isolierten *Thiozucker* ident. ist. Der S-Gehalt ist damals übersehen worden; die C- u. H-Werte der Analysen bleiben dieselben, da das At.-Gew. des S gleich dem doppelten des O ist. Die von Suzuki angegebene Aldehydstruktur kommt für den Thiozucker jedoch nicht in Frage, ebensowenig die Ggw. einer SH-Gruppe. Bei der Acetylierung in Pyridin entstand ein Triacetylderiv.; danach kommt die von Suzuki in der japan. Mitteilung für das Nucleosid gegebene Struktur (I) nicht in Frage. Aus dem Verh. des Thiozuckers bei der Dest. mit HJ (Zeisel) ergab sich die Ggw. einer OCH_3- bezw. SCH_3-Gruppe. Da der Thiozucker sehr leicht ein Osazon bildet, ist in Analogie zu anderen 2-Ketozuckern wahrscheinlich, daß die SCH_3- (oder OCH_3)-Gruppe nicht im C-Atom 1 sitzt. Die von Suzuki angegebenen Strukturformeln entsprechen demnach nicht dem Verh. des Thio-



I



II



III

zuckers, für welchen jetzt nur noch die Wahl zwischen den Formeln II u. III bleibt, wobei vorläufig für die Stellung der OCH_3- bezw. SCH_3-Gruppe noch die 4-Stellung in Frage kommt.

Versuchsteil. Der zu den Verss. verwandte *Thiozucker*, $C_6H_{12}O_4S$, bestand aus einem dicken Sirup, der durch Dest. bei 0,1 mm von W. befreit wurde; der Rückstand wurde mit A. aufgenommen u. wiederholt dest., wobei der A. allmählich durch Methylalkohol ersetzt wurde; der Rückstand zeigte in Methylalkohol die Aktivität $[\alpha]_D^{30} = +41{,}9°$. — *Osazon*, $C_{16}H_{22}O_2N_4S$. — *Triacetylderiv.*, $C_{12}H_{18}O_7S$, mit Acetanhydrid in Pyridin, Reinigung durch Dest., $Kp._{0,1}$ 170°, prakt. inaktiv. (Journ. Biol. Chem. **65**. 551—54. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

E. O. Whittier, *Lactose. Ein Rückblick.* Vf. behandelt in dem eingehenden Übersichtsreferat einige histor. Angaben, das V., die Biosynthese, Nachweis u. Best., das Verh. des Zuckers im Organismus der Tiere u. gegenüber Bakterien, das chem. Verh., die physikal. Eigenschaften, die techn. Darst. u. schließlich die Anwendungsmöglichen der Lactose. (Chem. Review **2**. 85—125.) Ohle.

Hubert John Patridge Venn, *Die Ausbeute an β-Glucosan bei der Destillation von Cellulose unter niedrigem Druck.* (Journ. Textile Inst. **15**. T 414—18. — C. **1925**. I. 642.) Süvern.

William Küster und **E. Schnitzler**, *Über das Lignin.* I. Mitt. Nach dem Verschmelzen des Lignins mit der doppelten Menge β-Naphthol u. einigen ccm HCl bei 180—200° ließen sich 3 Spaltprodd. isol., daß 1. durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit Ä., das 2. durch Fällen des Filtrats mit PÄ u. das 3. aus den Mutterlaugen, das Merolignin, das der Schmelze zusammen mit dem β-Naphthol durch Benzin entzogen werden kann. Wahrscheinlich werden durch die Naphtholschmelze 2, im Lignin vorgebildete Komplexe voneinander gel., wovon der eine, welcher das Rk.-prod. 1 u. 2 liefert mit dem Merolignin verknüpft ist. Während der Schmelze erfolgt Abspaltung von sauer reagierendem W., CO_2 u. CH_3Cl. Das Gew. der 3 Spaltprodd. ist ungefähr so groß wie das des verwendeten Lignins, das Merolignin beträgt jedoch nur etwa 10% davon. Das β-Naphthol beteiligt sich offenbar an der Rk., speziell bei der B. der Ä.- u. PÄ.-Fällung. Die Ä.-Fällung geht beim nochmaligen Schmelzen mit β-Naphthol in die PÄ.-Fällung über. Beide sind amorphe, hochmolekulare, leicht veränderliche Stoffe, welche Methoxyl enthalten. Für den Ä.-Nd. berechnet sich die Formel $C_{18}H_{13}O_3OCH_3$. Er ist braun gefärbt, in Alkali l., in Soda unl., F. 155° unter Zers., in alkal. Lsg. partiell hydrolysierbar, aussalzbar, mit Säuren fällbar. Die PÄ.-Fällung entspricht der Zus. $(C_{18}H_{14}O_3)_x$ zers. sich leicht unter Abspaltung einer sauren Fl. u. eines beißenden Gases, vielleicht CH_3CO_2H, HCO_2H u. HCHO. Ockergelbes Prod., F. 160—168° (Zers.). *Das Merolignin* $C_{22}H_{14}O$ läßt sich aus den Mutterlaugen auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in k. A. abtrennen, aus Chlf. farblose, feine Nadeln vom F. 205—206°, wl. in k., ll. in h. Ä., l. in warmem CH_3OH. Aus sd. PÄ. vierkantige Prismen mit schiefen Endflächen oder staffelförmige Prismen. Krystallograph. Angaben vgl. Original. Die Lsgg. fluorescieren mit blauer Farbe. Der O befindet sich in oxyd. Form: mit Alkali erfolgt Verharzung. Eine —CHO- oder —CO-Gruppe ließ sich nicht nachweisen. Mit Br entsteht in Chlf. $C_{21}H_{14}Br_3$, goldrote Krystalle vom F. 267° (unt. Zers.) Spaltet beim Trocknen leicht HBr ab, swl. in Chlf., Ä. PÄ., A., zl., in h. A., Aceton u. $CH_3COC_2H_5$, Pyridin u. $C_5H_5N(CH_3)_2$ bewirken Zers. L. in konz. HNO_3 mit dunkelroter Farbe. Aus der mit W. verd., aufgekochten Lsg. krystallisieren lange Nadeln vom F. 203° (Zers.) u. der Zus. $C_{18}H_{11}O_3N$. L. in A., Ä., PÄ., Bzl. u. Chlf., in Eg. l. mit gelbgrüner Farbe u. grüner Fluorescenz.

K_2CO_3 bewirkt in äth. Lsg. Umlagerung zu einem gelben bas. Körper, der aus der äth. Lsg. in HCl übergeht. Auch das Holz erleidet durch die β-Naphtholschmelze eine vollkommene Auflösung, während Cellulose für sich unverändert bleibt. Vff. nehmen daher an, daß sich Lignin u. Cellulose im Holz in chem. Bindung befinden, welche in der Schmelze gel. wird. — *1,4-Diphenylbenzol* $C_{18}H_{14}$ mit **K. Ziegler**, Darst. nach Riese (Ann. der Chem. **164**. 161). Kleine zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 205° unter Sublimation, l. in Bzl. u. h. Eg., fast unl. mit k. A. u. Ä., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Nitriersäure entsteht ein Gemisch von Mono- u. Dinitroderivat.-p (?) *Dinitro-1,4-diphenylbenzol* $C_{18}H_{12}O_4N_2$, kleine gelbe Nadeln, F. 275°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 150—172. 1925. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

Harry Raymond Ing und **William Henry Perkin, jr.**, *Untersuchungen über die Konfiguration von zweibasischen α,α'-Dibromcarbonsäuren.* IV. *Die α,α'-Dibromglutarsäure.* (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 1814; C. **1924**. II. 2392.) Die Bromierung der Glutarsäure liefert zwei isomere α,α'-Dibromglutarsäuren von den FF. 170 u. 142° (vgl. Thiele, Liebigs Ann. **314**. 305 [1901]). Das Dibromglutarsäurechlorid gibt mit A. ein Gemisch der *meso-* u. *dl*-Formen der Ester, welches sich nicht trennen läßt, wohl aber lassen sich die Methylester, wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit trennen. Die Ester lassen sich mit NaJ in A. in die entsprechenden Dijodester überführen. α,α'-Dibrom-β,β-dimethylglutarester liefert mit Na-Malonester den *cyclo*-Propanmalonester, **I**, u. dieser mit Na-Äthylat Verb. **II** (vgl. Perkin u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. London **79**. 729 [1901]). Die Einw. von Na-Malonsäurediäthylester auf Dibromglutarsäureäthylester (Gemisch der beiden Isomeren) liefert *Brom-cyclo-propandicarbonsäureäthylester*, **III**, u. *cyclo-Butantetracarbonsäureäthylester*, **IV**. 1-Brom-cyclo-propan-1,2-dicarbonsäuremethylester gibt mit Na-Malonester Verb. **V**, welche durch Säuren in *Keto-dicyclo-pentantricarbonsäuremethylester* **VI** übergeführt wird. Die Kondensation liefert somit *cyclo*-Butan- u. *cyclo*-Pentanderivv. u. zwar in alkoh. Lsg. zu annähernd gleichen Teilen, in benzol. Lsg. dagegen beträgt die B. des *cyclo*-Butanderiv. 70—80% der Theorie. Die Kondensation von Dibromglutarester mit Na-Cyanessigester führt zu *2-Cyan-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester* **VII**, analog mit Na-Benzoylessigester *2-Benzoyl-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*, **VIII**, u. mit Na-Acetessigester *2-Aceto-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*, **IX**. Unterss. zeigen, daß die cyclo-Butanester ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Formen sind, die sich im Falle der Methylester trennen lassen. Benutzt man zur Kondensation die reinen *meso-* oder *dl*-Methylester der Dibromglutarsäure, so erhält man trotzdem Gemische der entsprechenden *cyclo*-Butanderivv.

I $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ C(COOC_2H_5)\cdot CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$

II $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot C\cdot ONa\\ C(COOC_2H_5)\cdot C COOC_2H_5\end{matrix}$

III $CH_2<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ CBrCOOC_2H_5\end{matrix}$

V $CH_2<\begin{matrix}C(COOCH_3)\cdot C\cdot ONa\\ C(COOCH_3)\cdot C\cdot COOCH_3\end{matrix}$

IV $CH_2<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ >C(COOC_2H_5)_2\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$

VI $CH_2<\begin{matrix}C(COOCH_3)\cdot CO\\ C(COOCH_3)\cdot CH\cdot COOCH_3\end{matrix}$

VII u. VIII $CH_2<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ >CR\cdot COOC_2H_5\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$

(VII R = CN; VIII R = COC_6H_5)

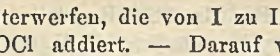
IX $CH_2<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\ >C(COOC_2H_5)COCH_3\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$

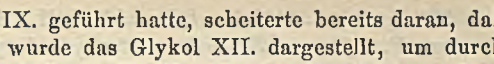
Versuche. *α,α'-Dibromglutarsäureäthylester*, Kp.$_{14}$ 162°, *Methylester*, Kp.$_{14}$ 150°. *meso-Dibromglutarsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_4Br_2$, aus Methylalkohol, F. 45°; *dl-Ester*, Kp.$_{10}$ 143—145°. Dibromglutarsäuremethylester liefert mit NaJ in Methylalkohol

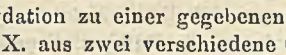
erhitzt *α,α'-Dijodglutarsäuremethylester*, $C_7H_{10}O_4J_2$, aus Methylalkohol, F. 75°. Dibromglutarsäuremethylester kondensiert sich mit Na-Methylat in Methylalkohol zu Brom-cyclo-propandicarbonsäuremethylester, der Dijodester liefert analog Jod-cyclo-propandicarbonsäuremethylester, durch Verseifen hieraus *1-Jod-cyclo-propan-1,2-dicarbonsäure*, $C_5H_5O_4J$, aus verd. HCl F. 176—177°. Die Kondensation von *α,α'*-Dibromglutarester mit Na-Malonester liefert a) 1-Brom-cyclo-propan-1,2-dicarbonsäure, aus Aceton-Bzl. F. 175°, Anilinsalz F. 132° u. b) *cyclo-Butan-1,2,2,3-tetracarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_8$ IV, Kp.$_{12}$ 195—198° u. c) ein Öl der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_7$. Die obige Kondensation gibt mit den entsprechenden Methylestern ausgeführt a) *cyclo-Butan-1,2,2,3-tetracarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{16}O_8$, aus verd. Methylalkohol F. 78° u. b) den isomeren *cyclo-Butan-1,2,2,3-tetracarbonsäuremethylester*, Kp.$_{15}$ 193—195°. Dibromglutarsäuremethylester liefert in Methylalkohol mit Na-Methylat *1-Brom-cyclo-propan-1,2-dicarbonsäuremethylester*, $C_7H_9O_4Br$, Kp.$_{15}$ 134—135°. Hieraus mit Na-Methylat u. Malonsäuremethylester *Verb.* VI, $C_{11}H_{12}O_7$, aus Chlf. + CCl_4 u. verd. Methylalkohol F. 200°, *Na-Deriv.*, $C_{11}H_{11}O_7Na$, läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Die Kondensation von *α,α'*-Dibromglutarester mit Na-Cyanessigester führt zu *2-Cyan-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_6N$, VII, Kp.$_{20}$ 210—215°, die Hydrolyse mit alkoh. KOH liefert das *K-Salz einer Amidosäure*, $C_8H_6O_7NK_3$. Die Kondensation mit den Methylestern ausgeführt liefert a) *2-Cyan-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{13}O_6N$, aus Ä. F. 111—112° u. b) das *fl. Isomere*, Kp.$_{12}$ 185—190°. Die Kondensation von Dibromglutarester mit Na-Benzoylessigester führt zu *2-Benzoyl-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{24}O_7$, VIII, Kp. 230—240°, die Verseifung mit alkoh. KOH liefert *cis-cyclo*-Butantricarbonsäure, F. 143°. Die Kondensation von Dibromglutarester mit Na-Acetessigester führt zu *2-Acetyl-cyclo-butan-1,2,3-tricarbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_7$, IX, Kp.$_{18}$ 195°. Der feste u. fl. cyclo-Butantetracarbonsäuremethylester (s. o.) liefern einzeln mit KOH verseift u. bei 150° partiell entcarboxyliert *trans-cyclo-Butan-1,2,3-tricarbonsäure*, aus verd. HCl F. 171—172° u. *cis-cyclo-Butan-1,2,3-tricarbonsäure*, aus verd. HCl F. 144—145°. Verss., die trans-Säure mit Brucin oder Chinin in die opt.-akt. Komponenten zu spalten, führten zu keinen einheitlichen Prodd. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2387—99. 1925. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Taube.

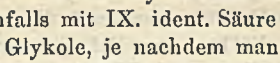
Heinrich Wieland und **Franz Bergel**, *Untersuchungen über Di-cyclo-pentadien.* II. (In Gemeinschaft mit **Karl Schwarz**, **Rudolf Schepp** und **Lew Fukelman**.) (I. vgl. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1492; C. **1906**. I. 1735.) Verss., die beiden zweifellos vorhandenen Doppelbindungen im *Di-cyclo-pentadien* (I) oxydativ aufzusprengen, führten nur zu unbrauchbaren Prodd. Mit Benzopersäure werden die beiden Oxyde II. u. III. erhalten, die weiteren Eingriffen widerstehen. — Bessere Erfolge liefern die schon in der 1. Mitt. beschriebenen, aus dem Mononitrosochlorid von I gewonnenen ungesätt. Oxime, deren Darst. verbessert wurde. Das *Oxim des Ketodihydrodi-cyclo-pentadiens* (IV., Reststück aller nicht ausgeschriebenen Formeln wie in II.) läßt sich allerdings nur sehr unvollkommen zu dem Keton VII. hydrolysieren. Glatter entsteht letzteres aus dem sogenannten *unechten Oxim des Ketodi-cyclo-pentadiens*, das Vff. jetzt nach V. oder VI. formulieren, durch reduzierende Hydrolyse. In VII. ist der Tetramethylenring äußerst stabil; es kann fast unzers. durch ein mit Tonscherben beschicktes, auf 400° erhitztes Rohr dest. werden, während I schon beim Kp. (170°) depolymerisiert wird. VII. wird zu VIII. hydriert u. letzteres von HNO_3 zur Säure IX. aufgesprengt. — Um auch über den Bau der anderen Hälfte des Mol. Aufschluß zu erhalten, wurde zunächst das Semicarbazon von VII. nach dem Verf. von Kishner-Wolff in das *Dihydrodi-cyclo-pentadien* (X.) übergeführt, ident. mit der von Staudinger u. Rheiner (Helv. chim. Acta **7**. 23; C. **1924**. I. 1780) beschriebenen Verb. Die Absicht, X. derselben Reaktions-

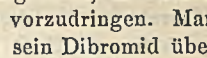
folge zu unterwerfen, die von I zu IX. geführt hatte, scheiterte bereits daran, daß X. kein NOCl addiert. — Darauf wurde das Glykol XII. dargestellt, um durch dessen Oxydation zu einer gegebenenfalls mit IX. ident. Säure vorzudringen. Man erhält von X. aus zwei verschiedene Glykole, je nachdem man sein Dibromid über das Diacetat hydrolysiert oder sein Oxyd (XI.) hydratisiert. Die beiden Prodd. sind zweifellos raumisomer. Da nach Böeseken cycl. Äthylenoxyde meist zu trans-Glykolen aufgespalten werden, nehmen Vff. für das aus XI. hervorgegangene, höher schm. Glykol die trans-Form an. Die beiden Glykole liefern bei der Oxydation dieselbe, mit IX. isomere, aber nicht ident. Säure. Die nächstliegende Erklärung wäre cis- u. trans-Lagerung der sauren Gruppen. Nach der Regel von Aschan (vgl. auch Hückel u. Goth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 447; C. **1925**. I. 1491) müßte sich die eine Säure in die andere umlagern lassen; Verss. mit konz. HCl (Rohr) ergaben jedoch keine brauchbaren Resultate. Für die B. der beiden raumisomeren Säuren sind verschiedene Erklärungen möglich (vgl. Original). Vff. bevorzugen die Annahme, daß schon VIII. der trans-Reihe angehört oder doch durch die Einw. der HNO_3 in die trans-Form umgelagert wird.

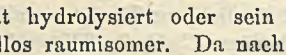
II. 

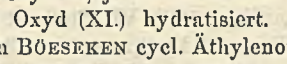
III. 

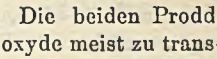
IV. 

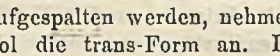
V. 

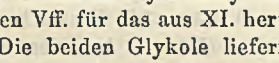
VI. 

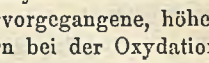
VII. 

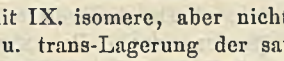
VIII. 

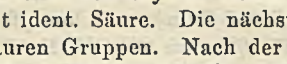
IX. 

X. 

XI. 

XIV. 

XII. 

XIII. 

Di-cyclo-pentadien (I). Das Ausgangsmaterial (Handelsprod.) bestand aus einem festen (F. 32,5°) u. fl. Anteil, beide $Kp._{19}$ 56°, auch chem. völlig ident. [Den $Kp._{12}$ 68 bis 70° von Staudinger u. Rheiner haben Vff. nicht beobachtet.] Die Ursache ist die sehr hohe, durch kryoskop. Bestst. ermittelte Gefrierpunktskonstante 41 (Campher 40), so daß geringfügige Beimengungen das Prod. bei Zimmertemp. fl. erhalten. — *Mononitrosochlorid.* Besser als nach der 1. Mitt. durch Kochen des Bisnitrosochlorids mit Amylalkohol bis zur Lsg., Amylalkohol im Vakuum entfernen, in Ä. aufnehmen, schließlich aus der halben Menge Bzl. umkrystallisieren, mit PAe. waschen. — *Oxim des Ketodihydrodi-cyclo-pentadiens* (IV.). Aus dem vorigen wie nach der 1. Mitt., nicht mit Dampf dest., sondern äth. Lsg. nur mit Soda entsäuern. $Kp._2$ 130—135°; aus Gasolin, F. 89—91° (ganz reines Präparat, aus VII. zurückgebildet, F. 93—94°), sehr schwach sauer. — *Ketodihydrodi-cyclo-pentadien*, $C_{10}H_{12}O$ (VII.). 1. Aus IV. mit sd. 5-n. H_2SO_4 (3—4 Stdn.), mit Dampf. dest., erstes Destillat ausäthern, mit NaOH reinigen, im Vakuum dest., Prod., das noch geringe Mengen IV. enthält u. nicht erstarrt, über das Semicarbazon reinigen. 2. Aus V. (VI.) mit Zn-Staub u. konz. HCl in sd. A. (6 Stdn.), mit Dampf dest. Erstarrt sofort bei der Vakuumdest. Ausbeute 30—40%, nebenher entstehen Basen. Campherähnliche, krystallin. M., $Kp._{12}$ 102°, $Kp._{78}$ 151°, F. 83—84°, sll. außer in W., sehr flüchtig. Lsg. in konz. HCl grün (Halochromie). Wird, auch verschlossen u. unter CO_2, bald teilweise fl., der abgetrennte fl. Teil geht scharf beim Kp. des reinen Ketons über u. erstarrt wieder völlig. Vielleicht liegt Verschiebung der Doppelbindung oder cis-trans-Isomerie vor (vgl. Original). — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$,

aus 50%ig. A., F. 211°. — *Dibromid*, $C_{10}H_{12}OBr_2$. In Chlf. Krystalle aus A., dann Aceton, F. 142°. — *Ketotribromtetrahydrodi-cyclo-pentadien*, $C_{10}H_{11}OBr_3$. Mit Br-Überchuß. Aus A., F. 186°, sehr beständig gegen Alkali. — *Ketotetrahydrodi-cyclo-pentadien*, $C_{10}H_{14}O$ (VIII.). Aus VII. in verd. A. (+ $PdCl_2$ u. Gummi arabicum) oder in Ä. (+ Pd). Kp.$_{12}$ 100°, VII. äußerst ähnlich, verflüssigt sich jedoch nicht, regiert nicht mit Br u. $KMnO_4$. — *trans (?)-Säure* $C_{10}H_{14}O_4$ (IX.). Aus VIII. mit HNO_3 (Mischung von D. 1,4 u. 1,5, Wasserbad). Prismen aus W., F. 200° (Zers.). — *Dihydrodi-cyclo-pentadien* (X.). 1. Aus dem Semicarbazon von VII. mit $NaOC_2H_5$-Lsg. (Rohr, 160—170°, 5 Stdn.), mit Dampf dest. 2. Durch Hydrierung von I in Ä. (+ Pd). Kp.$_{14}$ 67—68°; aus CH_3OH, F. 47° [Staudinger u. Rheiner: Kp.$_{12}$ 103 bis 105° (wohl Irrtum), F. 57°]. — *Dibromid*, $C_{10}H_{14}Br_2$. In Chlf. Aus CH_3OH, F. 62,5°. — *Bromhydrinacetat*, $C_{12}H_{17}O_3Br$. Aus dem vorigen mit Ag-Acetat in sd. Eg. (2—3 Stdn.), Eg. im Vakuum entfernen, ausäthern, mit Soda entsäuern. Kp.$_{13}$ 168 bis 169°, aus A., F. 83,5°. — *Glykoldiacetat*. Mit mehr Ag-Acetat (15 Stdn.). Öl, Kp.$_{20}$ 182—184°. — *Dihydrodi-cyclo-pentadien-cis-glykol*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XII.). Aus dem vorigen mit sd. methylalkoh. HCl. Nadeln aus PAe., F. 80°, ll., zl. in W. — *Dihydrodi-cyclo-pentadienoxyd*, $C_{10}H_{14}O$ (XI.). Aus X. mit Benzopersäure in Chlf. (Zimmertemp., 20 Stdn.), mit verd. NaOH ausschütteln. Kp.$_{14}$ 97—98°, Krystalle aus CH_3OH, F. 91,5°, riecht herber als VIII. — *Dihydrodi-cyclo-pentadien-trans-glykol*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XII.). Aus XI. mit W. + einigen Tropfen HCl (Rohr, 150°, 12 Stdn.). Blättchen aus PAe., F. 118°, wl. in W. — *cis (?)-Säure* $C_{10}H_{14}O_4$ (IX.). Aus beiden Glykolen XII. in k. gesätt. wss. Lsg. mit $KMnO_4$ (Eiskühlung). Aus W., F. 133,5°, in W. leichter l. als die trans-Säure. — *Dimethylester*. Mit CH_2N_2. Öl, Kp.$_{13}$ 134 bis 135°.

Benzopersäure. In die eiskalte Lsg. von Benzoylperoxyd in Bzl. läßt man $NaOC_2H_5$-Lsg. langsam einfließen, saugt den Nd. ab, wäscht mit Ä., löst mit Eiswasser u. schüttelt mit 2-n. H_2SO_4 u. Chlf. — *Di-cyclo-pentadienoxyd*, $C_{10}H_{12}O$ (II.). Aus I mit Benzopersäure in Chlf. (12 Stdn.). Kp.$_{16}$ 120°, weiche, krystallin. M., F. 64°, VII. äußerst ähnlich, verflüssigt sich jedoch nicht, reagiert nicht mit Ketonreagenzien, addiert nicht NOCl, wohl aber 1 Mol. Br. — *Di-cyclo-pentadienglykol*, $C_{10}H_{14}O_2$ (trans?). Aus II. mit W. (Rohr, 100°, 5 Stdn.). Aus A., F. 120°, ll. in W., zwl. in Ä. — *Di-cyclo-pentadiendioxyd*, $C_{10}H_{12}O_2$ (III.). Analog II. Trennung von II. durch kurze Dampfdest., Rückstand ausäthern. Prismen aus PAe., F. 165°. — *Verb.* $C_{20}H_{25}O_2N_3$ (XIII.). Aus dem Mononitrosochlorid von I u. wss. NH_4OH in A. (Wasserbad). Nadeln aus A., F. 201—202° (Zers.), l. in alkoh. KOH, unl. in verd. HCl. — *Verb.* $C_{14}H_{22}ON_2$ (XIV.). Ebenso mit $NH(C_2H_5)_2$. Nach Umfällen aus verd. HCl + Soda Krystalle aus A., F. 96—97°. (Liebigs Ann. **446**. 13—31. 1925. Freiburg i. Br., Univ.) Lindenbaum.

William Murdoch Cumming und **George Straton Ferrier**, *Die Reaktionen von Azoxyverbindungen*. I. *Die Einwirkung des Lichtes*. (Vgl. Cumming u. Ferrier, Journ. Chem. Soc. London **125**. 1108; C. **1924**. II. 467.) Werden Lsgg. von Azoxybenzol in verschiedenen Lösungsmm. den Strahlen der Quecksilberlampe ausgesetzt, so entsteht in größeren Mengen *o-Oxyazobenzol*. Bei 50 Stdn. Belichtung gab A. als Lösungsm. die besten Ausbeuten (28,0%) u. Bzl. die schlechtesten (7,7%) Cumming u. Steel (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2465; C. **1924**. I. 318) haben schon früher gefunden, daß α,α'-Azoxynaphthalin im Lichte ein rotes Isomeres vom F. 127°, bei längerer Einw. des Lichtes *Azonaphthol* vom F. 224° bildet, was sie auf Grund der vorliegenden Unterss. wie folgt formulieren:

$$R\cdot N{-}N\cdot R \longrightarrow R\cdot N{:}N\cdot R \longrightarrow R\cdot N{:}N\cdot R\cdot OH.$$
$$\quad\diagdown O\diagup \qquad\qquad\quad \| \; O$$

Ferner wurden im Laufe der Unterss. die Oxyazoderivv. von *2,2'-*, *3,3'-* u. *4,4'-*

Azoxytoluolen, *4,4'-Dichlorazoxybenzol* u. *2,2'-Diamino-4,4'-azoxytoluol* erhalten. 4,4'-Azoxyanisol, 4,4'-Azoxyphenetol u. 4,4'-Dinitroazoxybenzol reagieren kaum oder gar nicht. In allen Fällen, wo eine Konstitutionsaufklärung möglich war, ist das Hydroxyl in o-Stellung zur Azogruppe eingetreten.

Versuche. Azoxybenzol gibt in A. gel. in einem Quarzgefäß 50 Stdn. dem Lichte der Quecksilberlampe ausgesetzt *o-Oxyazobenzol*, aus A. F. 82—83°, *Cu-Salz* F. 223°. (Aus $CuCl_2$ u. dem Na-Äthylat des Farbstoffes in A.) Verschiedene Lösungsmm. lieferten bei obiger Behandlung folgende Ausbeuten: 85% A. = 20,5%; 100% A. = 28,0%; Methylalkohol = 24,0%; Propylalkohol = 26,3%; Bzl. = 7,7% siedender 85% A. = 22,3%. Reaktionszeiten von 100 u. 200 Stdn. erhöhen die Ausbeuten in 85% A. auf 44,0% u. 63,3%. Sonnenlicht wirkt dem Licht der Quecksilberlampe analog. 2,2'-Azoxytoluol liefert wie oben sehr geringe Mengen einer Verb. vom F. 92—93°. 3,3'-Azoxytoluol gibt *2-Oxy-3,3'-dimethylazobenzol*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus A. F. 61,5—62,5°; 4,4'-Azoxytoluol liefert *3-Oxy-4,4'-azotoluol*, F. 150—151°. 4,4'-Azoxyanisol gibt sehr geringe Mengen einer Verb. vom F. 121°, ebenso 4,4'-Dichlorazoxybenzol eine *Verb.* $C_{12}H_8ON_2Cl_2$, F. 171—172°. 2,2'-Diamino-4,4'-azoxytoluol liefert bei der Bestrahlung *Oxyazotoluidin*, aus A. F. 210°. Das von Janovsky u. Reimann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 40. 1172 [1889]) beschriebene isomere *p-Azoxytoluol vom F. 75°* konnten Vff. nicht gewinnen, die Annahme, daß diese Verb. eine feste Lsg. von Azotoluol u. Azoxytoluol darstellt, ließ sich durch die Unters. der Schmelzkurve nicht stützen. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2374 bis 2379. 1925. Glasgow, Kgl. Techn. Coll.) Taube.

Favrel und **C. H. R. Z. Jean**, *Über die Einwirkung von Acetbrenztraubensäureäthylester auf Diazoniumhydrate.* Gibt man zu einer Diazoniumchloridlsg. bei 0° die molekulare Menge *Na-Acetbrenztraubensäureäthylester* (Acetonoxalester) u. fügt überschüssiges Na-Acetat hinzu, so fällt das Kondensationsprod. sofort aus. Zur Vollendung der Rk. läßt man 24 Stdn. bei 0° stehen. Die neuen Verbb. haben die erwartete Zus. u. können als *Azoverbb.* (I.) oder *Hydrazone* (II.) angesehen werden. Vff. bevorzugen bis auf weiteres letztere Auffassung, da die B. der Verbb. nicht in alkal., sondern in essigsaurer Lsg. erfolgt u. sogar in stark salzsaurer Lsg. möglich ist. Die Verbb. lösen sich in wss. Laugen u. werden daraus von CO_2 in anderen, vielleicht stereoisomeren, bisher nicht rein erhaltenen Formen ausgefällt.

I. $R{\cdot}N:N{\cdot}CH<\begin{matrix}CO{\cdot}CH_3\\CO{\cdot}CO_2C_2H_5\end{matrix}$ II. $R{\cdot}NH{\cdot}N:C<\begin{matrix}CO{\cdot}CH_3\\CO{\cdot}CO_2C_2H_5\end{matrix}$

Acetbrenztraubensäureäthylester-3-phenylhydrazon, $C_{13}H_{14}O_4N_2$. [Als Hydrazone werden die Verbb. wohl richtiger vom Triketo-n-valeriansäureester abgeleitet. D. Ref.] Gelbe Nadeln aus A., F. 111—112°. — *o-Tolylhydrazon*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 67—68°. — *p-Tolylhydrazon*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, citronengelbe, körnige Krystalle, F. 113—114°. — *o-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{13}O_6N_3$, gelbe Blättchen aus A., F. 144—145°. — *m-Nitrophenylhydrazon*, F. 106—107°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, tiefgelbe Krystalle, F. 137—138°. — *m-Chlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{13}O_4N_2Cl$, hellgelbe Nadeln, F. 91—92°. — *m-Bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{13}O_4N_2Br$, F. 99—101°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1238—41. 1925.) Lindenbaum.

A. Korczynski, *Berichtigung zu der Abhandlung: „Über einige Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure.* (Gemeinsam mit **St. Namyslowski**.)". (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 1186; C. **1924**. II. 2585.) Das *Pikrylazid* u. seine Umwandlung in *Dinitrosodinitrobenzol* sind bereits von Schrader (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 777; C. **1919**. I. 440) beschrieben worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1397. 1925.) Lindenbaum.

Jakob Meisenheimer, *Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen.* III. (II. vgl. Liebigs Ann. **442**. 180; C. **1925**. I. 2438.) Es wurde nochmals festgestellt, daß aus *Benzaldehyd* (I) u. überschüssigem C_2H_5MgBr aus-

schließlich *Phenyläthylcarbinol* (II) entsteht. Die verschiedenen Fraktionen des Prod. zeigen sämtlich den gleichen $n_\alpha^{20} = 1{,}51691$. Aus Propionaldehyd u. C_6H_5MgBr hergestelltes II ist weniger rein. In Mischungen von II mit *Benzylalkohol* (III; $n_\alpha^{20} = 1{,}53599$) läßt sich aus der Differenz der abgelesenen Winkel der Gehalt an III bis auf 1% ermitteln. An Hand dieses Verf. zeigte sich, daß eine auch nur annähernd vollkommene Trennung der beiden Verbb. durch fraktionierte Dest. nicht möglich ist. Zur Analyse der Rk.-Prodd. ist allerdings das refraktometr. Verf. nicht brauchbar, da noch mit anderen Verunreinigungen zu rechnen ist. Hier leistet das p-Nitrobenzoylchloridverf. gute Dienste, besonders in der inzwischen vervollkommneten Form: 2 g des durch einmalige Vakuumdest. erhaltenen Gemisches werden mit 6,9 g p-Nitrobenzoylchlorid in 15 ccm absol. Ä., der 1% HCl enthält, 16 Stdn. gekocht, darauf mit Soda öfters durchgeschüttelt, die ersten Male kurz, damit nicht das in Ä. wl. *p-Nitrobenzoesäureanhydrid*, $C_{14}H_8O_7N_2$, gelbe Nadeln aus Chlf., F. 188—189°, entsteht. 10% III sind so direkt nachweisbar, bei nur 5% gibt man eine bestimmte Menge III vorher zu. Mittels dieses vervollkommneten Verf. wurden die früheren Resultate (II. Mitt.) bestätigt. — Wenn der aus I u. C_2H_5MgBr in Ä. gebildete Nd. nach $^1/_2$ Stde. abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. mit NH_4Cl-Lsg. zerlegt wird, so erhält man beträchtliche Mengen *Äthan*, ein Beweis dafür, daß, wie in der II. Mitt. behauptet, der Nd. noch das Additionsprod. IV neben dem Carbinolat V enthält. Saugt man den Nd. später

$C_6H_5 \cdot CHO \cdots MgBrC_2H_5 \cdots Ä.$ (IV) $(C_6H_5)(C_2H_5)CH \cdot O \cdot MgBr \cdots Ä.$ (V)

ab, so wird weniger Äthan, nach 24 Stdn. keines mehr erhalten. Der Nd. liefert stets mehr I, als dem gefundenen Äthan entspricht. Der Gehalt an III u. Propiophenon (vgl. unten) nimmt mit der Zeit zu, letzteres befindet sich auch in der äth. Mutterlauge.

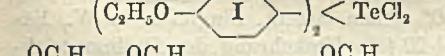
Ein überraschendes Ergebnis lieferte die genauere Durcharbeitung der Verss. mit überschüssigem I. Nach 3-std. Kochen des vom Ä. befreiten Nd. in Bzl. wurde ein Destillat von Kp_{14} 95—112° erhalten, das außer II u. III beträchtliche Mengen *Propiophenon* (VI) enthielt. Der hochsd. gelbe Rückstand wurde unter 1 mm in 5 Fraktionen, zähe, nicht krystallisierende Sirupe, zerlegt. In der 1. Fraktion wurden I u. VI nachgewiesen. [Zur quantitativen Best. von VI gibt man das Prod. zu einer Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in h. A. + konz. HCl; das in A. fast unl. *2,4-Dinitrophenylhydrazon* von VI, $C_{15}H_{14}O_4N_4$, fällt quantitativ aus u. bildet rote Blättchen aus Bzl., F. 190—191°.] Aus den Fraktionen 2 u. 3 wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin das *Di-p-nitrobenzoat des 1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methylpropans*, $C_{30}H_{24}O_8N_2$, gelbliche Nadeln aus Eg. oder Chlf. + A., F. 173 bis 174°, erhalten. Das Verseifungsprod. schm. roh bei 53—60°. Wahrscheinlich liegt ein Isomeres der bei 98—99° schm. Verb. von Abell (Journ. Chem. Soc. London **79**. 930 [1901]) vor, um so eher, als die ursprünglichen Fraktionen bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. *1,1-Dibenzoyläthan* lieferten. — Schon Marshall (Journ. Chem. Soc. London **107**. 509; C. **1915**. II. 273) hat die B. von III u. VI bei der Einw. von überschüssigem I auf C_2H_5MgBr beobachtet u. auf das Zwischenprod. $(C_6H_5)(C_2H_5)C(O \cdot MgBr)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ zurückgeführt. Vf. ist dagegen der Ansicht, daß sich das Prod. $(C_6H_5)(C_2H_5)CH \cdot O \cdot MgBr \cdots OCH \cdot C_6H_5$ bildet u. das H sodann Verschiebung erleidet, vielleicht unter Übergang in das Marshallsche Prod. Dafür spricht folgender Vers.: Aus II u. C_2H_5MgBr in Ä. frisch dargestelltes V wurde nach Beseitigung des Ä. in Bzl. mit I 3 Stdn. gekocht, dann zerlegt u. dest. Das Destillat enthielt kein I mehr, aber reichlich III u. VI, nämlich 65 u. 47% der zu erwartenden Mengen, der hochsd. Rückstand weitere Mengen VI, außerdem I. — Der Gesamtverlauf der Einw. von C_2H_5MgBr auf I stellt sich nunmehr — abweichend von der in der II. Mitt. entwickelten Ansicht — wie folgt dar: Zuerst

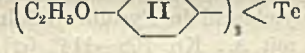
entsteht IV, das sich gleich in V umzulagern beginnt. Nebenher reagiert V mit überschüssigem I:
$(C_6H_5)(C_2H_5)CH\cdot O\cdot MgBr\cdots\cdots OCH\cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot C_2H_5\cdots\cdots BrMg\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.
Diese Rk. ist die Quelle von III, während die Rk.

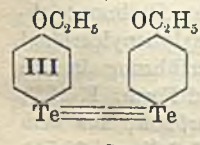
$$IV \longrightarrow C_2H_4 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot MgBr\cdots Ä.$$

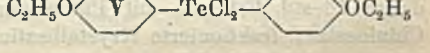
scheinbar überhaupt nicht eintritt, denn selbst in k. äth. Lsg. konnte die B. von C_2H_4 nicht nachgewiesen werden. — Bei einem Vers. mit *i-C_4H_9MgBr* wurden ca. 12% *i-Butylen* (als Dibromid) erhalten. Da jedoch im ganzen ca. 25% I zu III reduziert wurden, so ist auch in diesem Falle nur die anfängliche B. von III von Olefinabspaltung begleitet. — Nach Meerwein u. Schmidt (vgl. Liebigs Ann. 444. 221; C. 1925. II. 2314) werden Aldehyde auch durch Mg-Halogenäthylate reduziert. In Verb. mit seinen Befunden stellt Vf. für diese Rk. ein einfaches Gleichgewichtsschema auf u. überträgt dasselbe auf die Cannizzarosche Rk. (Liebigs Ann. 446. 76—86. 1925. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.

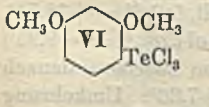
Gilbert T. Morgan und **Harry Dugald Keith Drew**, *Die Reaktion zwischen Tellurtetrachlorid und Arylalkyläthern.* I. Tellurtetrachlorid reagiert mit gemischten Äthern unter HCl-Entw. Lederer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2049. 49. 2532; C. 1916. I. 93. 1917. I. 64) hat Di-o- u. -p-phenetyltellurid aus Tellurdibromid u. den entsprechenden Mg-Arylhalogeniden, $C_2H_5O\cdot C_6H_4MgJ$, hergestellt. Rust (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2829 [1897]) hat aus Phenetol u. Tellurtetrachlorid eine Verb. vom F. 185° erhalten, welcher er Formel I zuschrieb; Rohrbaech (Liebigs Ann. 315. 9 [1901]) hat dann weiter diese mit Zn zu einer halogenfreien Verb. vom F. 64° (II) reduziert. Vff. haben nunmehr die Kondensation von *Phenetol* u. *Tellurtetrachlorid* in Chlf. ausgeführt u. das Reaktionsprod. mit Metabisulfit reduziert. Hierbei entsteht Verb. III vom F. 107°, nicht 64°, wie Rohrbaech angibt. Dem Chlorid kommt demnach Formel IV zu. Wird das Phenetyltellurtrichlorid mit weiterem Phenetol erhitzt, so entsteht das *Bis-p-phenetyltelluridichlorid* (V). Es scheint somit wahrscheinlich, daß die Präparate von Rust, Rohrbaech u. Lederer aus einem Gemisch der Di- u. Trichloride bestanden haben. *Bis-p-anisylditellurid* liefert beim Erwärmen mit Methyljodid *p-Anisyldimethyltellurijodid* u. *p-Anisylmethyltelluridijodid.* $TeCl_4$ gibt mit Resorcindimethyläther *1,3-Dimethoxyphenyl-4-telluritrichlorid* (VI), daraus durch Red. *Bis-1,3-dimethoxyphenyl-4,4-ditellurid* (VII). Mit einem Überschuß an $TeCl_4$ entsteht *Bis-1,3-dimethoxyphenyl-4-telluridichlorid* (VIII). Mit Guajacol entstehen *2-Oxy-1-methoxyphenyl-4-telluritrichlorid* (IX) u. durch Red. daraus *Bis-2-oxy-1-methoxyphenyl-4,4-ditellurid* (X).

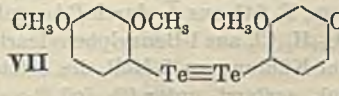


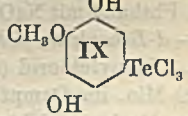


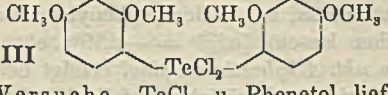


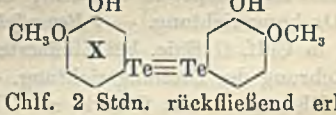












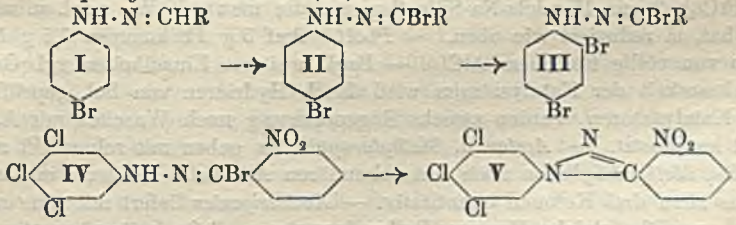
Versuche. $TeCl_4$ u. Phenetol liefern in Chlf. 2 Stdn. rückfließend erhitzt *p-Phenetyltelluritrichlorid*, $C_8H_9OCl_3Te$ (IV), aus Chlf., F. 182—183°, wl. in h. Chlf. u. Bzl., ll. in A. Mit K-Metabisulfit entsteht aus IV *Bis-p-phenetylditellurid,*

$C_{16}H_{18}O_2Te_2$ (III), aus PAe., F. 107—108°, ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in PAe. u. A., unl. in W. Mit konz. HNO_3 entsteht *p-Nitrophenetol*, F. 60—61°. IV liefert mit Phenetol 6 Stdn. auf 180—190° erhitzt *Bis-p-phenetyltelluridichlorid*, $C_{16}H_{18}O_2Cl_2Te$ (V), aus Methylalkohol, F. 108°. Tellurtetrachlorid u. Resorcindimethyläther geben in Chlf. 2 Stdn. erhitzt *1,3-Dimethoxy-4-telluritrichlorid*, $C_8H_9O_2Cl_3Te$ (VI), aus Chlf., F. 155—156°. Werden bei obiger Rk. 2 Mol. Resorcinäther angewandt, so entsteht *Bis-1,3-dimethoxy-4-telluridichlorid*, $C_{16}H_{18}O_4Cl_2Te$ (VIII), aus A., F. 204—205°. VI liefert mit K-Metabisulfit reduziert *Bis-1,3-dimethoxyphenyl-4,4-ditellurid*, $C_{16}H_{18}O_4Te_2$ (VII), aus Bzl., F. 134—135°, unl. in W., wl. in A. u. Lg. Tellurtetrachlorid gibt mit Guajacol in Chlf. 2½ Stdn. erhitzt *2-Oxy-1-methyoxyphenyl-4-telluritrichlorid*, $C_7H_7O_2Cl_3Te$ (IX), aus Chlf., F. 157—159° (Zers.). Die Red. mit K-Metabisulfit liefert *Bis-2-oxy-1-methoxyphenyl-4,4-ditellurid*, $C_{14}H_{14}O_4Te_2$ (X), aus Bzl., F. 117 bis 118°, Verfärbung bei 114°, l. in Bzl., Chlf. u. Ä. Bis-p-anisylditellurid gibt mit Methyljodid erhitzt a) *p-Anisyldimethyltellurijodid*, $CH_3OC_6H_4Te(CH_3)_2J$, F. 170 bis 172°, unl. in Aceton u. Bzl., h. A. zers. Mit Pikrinsäure *Pikrat*, aus A. oder W., F. 126—127° (vgl. Lederer, l. c.) u. eine *Additionsverb.* von *Pikrinsäure u. Tellurid*, aus A., F. 176°, u. b) *p-Anisylmethyltelluridijodid*, $C_8H_{10}OJ_2Te$, F. 109°, ll. in organ. Lösungsmm. Mit K-Metabisulfit entsteht *p-Anisylmethyltellurid*. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2307—15. 1925. Edgbaston, Univ. Birmingham.) Taube.

P. A. Levene und **L. A. Mikeska**, *Substitution des Hydroxyls in sekundären Alkoholen durch Halogen.* 5. Mitt. *Über die Waldensche Umkehrung.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **63**. 85; C. **1925**. I. 2368.) Einige Carbinole wurden in ihre opt.-akt. Komponenten zerlegt u. letztere mit verschiedenen Mitteln in die Halogenide übergeführt. Bei allen untersuchten Alkoholen trat hierbei Wechsel der Drehungsrichtung ein; zum Teil erfolgte bei lange andauernder Einw. Racemisation. — Das aus i-Valeraldehyd u. Methyl-MgJ dargestellte *i-Butylmethylcarbinol* wurde nach der Methode von Pickard u. Kenyon (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2058; C. **1908**. I. 640) in die opt. Antipoden zerlegt. Zu diesem Zwecke wurde es durch 16-std. Erhitzen mit äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid auf 115° in den sauren Ester u. dieser mit Brucin in aceton. Lsg. in die Brucinsalze übergeführt, von denen die rechtsdrehende Form leichter erhalten wurde. — *akt. i-Butylmethylcarbinol*, durch Zerlegung der Brucinsalze mit HCl u. Verseifung der so erhaltenen Ester mit NaOH; die rechtsdrehende Form hatte $[\alpha]_D^{20} = +22{,}38°$. — *l-i-Butylmethyljodid* (muß *l-α-i-Butyläthyljodid* heißen. D. Ref.), aus d-i-Butylmethylcarbinol durch langsame Dest. mit HJ (Kp. 126°), $[\alpha]_D^{20} = -18{,}08°$; Umkehrung der Drehungsrichtung. — *d-2-Chlor-i-hexan*, aus l-i-Butylmetylcarbinol ($[\alpha]_D^{20} = -7{,}63°$) u. Thionylchlorid in Pyridin (3 Stdn. bei 50° stehen lassen), Eingießen in W., Extraktion mit Ä., Kp. 108—114°, $[\alpha]_D^{20} = +20{,}41°$; Umkehrung der Drehungsrichtung. — *Saure Phthalsäureester des Benzylphenylcarbinols*, aus Benzylphenylcarbinol durch 16-std. Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 120°, Überführung in die Chininsalze, fraktionierte Krystallisation, Zerlegung mit Säure; d-Form: F. 123°, $[\alpha]_D^{20} = +25{,}08°$; l-Form: $[\alpha]_D^{20} = -20°$. — *d-Benzylphenylcarbinol*, aus dem d-Phthalat mit NaOH in wss. Lsg., F. 64°, aus Ä. durch PAe. gefällt, $[\alpha]_D^{20} = +18{,}54°$. — *d-Benzylphenylchlormethan*, $C_{14}H_{13}Cl$, aus l-Benzylphenylcarbinol ($[\alpha]_D^{20} = -9{,}35°$) u. Thionylchlorid (ersteres unter Kühlung zu 5 Moll. des letzteren zusetzen, danach 20 Min. im Dampfbad erhitzen), erstarrt unter 0°, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}36°$; Umkehrung der Drehungsrichtung. — *l-Benzylphenylchlormethan*, aus d-Benzylphenylcarbinol u. PCl_5 in Chlf. (1 Stde. bei Zimmertemp. stehen lassen), $[\alpha]_D^{20} = -2{,}13°$; ebenfalls Umkehrung der Drehungsrichtung. — Beim *akt. Äthylmethylcarbinol* erfolgt bei der Überführung in das Chlorid mit Thionylchlorid (in Pyridin) ebenfalls Wechsel in der Drehungsrichtung; bei langer Dauer des Vers. erfolgt Racemisation. (Journ. Biol. Chem. **65**. 507—13. 1925.) Zander.

P. A. Levene und **L. A. Mikeska**, *Über die Oxydation von sekundären Mercaptanen zu den entsprechenden Sulfonsäuren.* 6. Mitt. *Über die Waldensche Umkehrung.* (5. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation der untersuchten sekundären *Mercaptane* zu den entsprechenden *Sulfonsäuren* war von einem Wechsel der Drehungsrichtung begleitet. Da die Polaritätsunterschiede zwischen der OH- u. der Cl-Gruppe qualitativ denen zwischen der SH- u. der SO_3H-Gruppe ähneln, kann geschlossen werden, daß zwischen den Alkoholen u. Chloriden dieselben Konfigurationsbeziehungen bestehen wie zwischen den Mercaptanen u. Sulfonsäuren. Weiter kann geschlossen werden, daß die bisher untersuchten Alkohole konfigurativ mit den entgegengesetzt drehenden Haloiden u. enantiomorph mit den in gleicher Richtung drehenden Haloiden verwandt sind. — *2-Chlor-i-hexan* wird bei der Überführung in 2-Mercapto-i-hexan leichter als alle bisher untersuchten Haloide racemisiert. — *d-2-Mercapto-i-hexan*, aus l-2-Jod-i-hexan ($[\alpha]_D^{20} = -18{,}08°$) durch Behandlung mit 2 Mol.-Äquivalenten KHS in alkoh. Lsg. (5 Stdn. auf 50—60° erhitzen), Eingießen in W., $[\alpha]_D^{20} = +5{,}97°$. Daß die Rk. von einer erheblichen Racemisation begleitet ist, ergab sich daraus, daß bei einem anderen Vers. aus einem Carbinol, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}58°$, ein Mercaptan mit der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +21{,}21°$ erhalten wurde. — *l-2-i-Hexansulfonsäure*, $C_6H_{14}O_3S$, aus dem d-Mercaptan durch Oxydation mit konz. HNO_3 (+ wenig W.) in der Hitze, wiederholtes Eindampfen mit wenig W. auf dem Dampfbad, bis alle HNO_3 entfernt ist, Aufnehmen mit wenig W., Fällung als Ba-Salz, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}89°$, $[M]_D = -11{,}68°$; freie Säure $[\alpha]_D^{20} = -6{,}68°$, $[M]_D = -11{,}15°$. — *d-Benzylphenylmercaptomethan*, aus l-Benzylphenylchlormethan ($[\alpha]_D^{20} = -10{,}66°$) u. alkoh. KSH ($1^1/_2$ Stdn. bei Zimmertemp., danach 2 Stdn. auf dem Dampfbad), Eingießen in W., Extraktion mit Ä., Verdampfen des Ä. unter vermindertem Druck (bei höherer Temp. erfolgt Zers. in Stilben u. H_2S), $[\alpha]_D^{20} = +8{,}56°$. — *l-1,2-Diphenyläthylsulfonsäure*, $C_{14}H_{14}O_3S$, aus vorigem mit $KMnO_4$ in wss. Aceton, Isolierung als K-Salz, $[\alpha]_D^{20} = -53{,}96°$, $[M]_D = -159{,}5°$; freie Säure $[\alpha]_D^{20} = -36{,}40°$, $[M]_D = -95{,}36°$. (Journ. Biol. Chem. **65**. 515—18. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

Frederick Daniel Chattaway und **Arthur John Walker**, *Substituierte i-Diazomethane.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1687; C. **1925**. II. 1846.) o-Nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon (I) liefert mit Br ein *Dibromderiv.* (II) u. weiter ein *Tribromderiv.* (III), F. 110°, welches als *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon* anzusprechen ist. Wird **III** mit A. erwärmt, so verliert die Verb. HBr u. bildet eine stark explosive Verb., ebenso beim Schütteln in benzol. Lsg. mit wss. NH_3. Analog läßt sich aus dem Trichlormonobromderiv. HBr eliminieren, wobei eine ähnliche, explosive Verb. entsteht. *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydrazon* (IV) läßt die Rk. als über einen *i-Diazomethanring* (V) verlaufend erscheinen. Wird die Bromierung des o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazons bei Ggw. von Na-Acetat ausgeführt, so entsteht sofort das explosive *1-p-Bromphenyl-3-o-nitrophenyl-1-diazomethan* (VI).



VI $C_6H_4Br \cdot N{=}N{-}C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon (aus o-Nitrobenzaldehyd-

phenylhydrazon bei der Bromierung in Eg.) in Bzl. gel. liefert beim Schütteln mit wss. NH_3 *1-p-Bromphenyl-3-o-nitrophenyl-i-diazomethan*, $C_{13}H_8O_2N_3Br$, aus Chlf. gelbe Nadeln, explodieren ohne F. bei 144°. Die Verb. entsteht auch aus o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon bei der Bromierung in Eg. bei Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat. o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon liefert mit $3Br_2$ in Eg. bromiert *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3$ (III), aus Eg., F. 110°. Aus III entsteht beim Schütteln der benzol. Lsg. mit wss. NH_3 *1-2,4-Dibromphenyl-3-o-nitrophenyl-i-diazomethan*, $C_{13}H_7O_2N_3Br_2$, aus Chlf. gelbe Nadeln, explodieren ohne F. bei 145—146°. o-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon gibt in Eg. mit Br_2 bromiert *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_8O_2N_3Cl_2Br$, aus Eg., F. 122°. Daraus wie oben *1-2,4-Dichlorphenyl-3-o-nitrophenyl-i-diazomethan*, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_2$, aus Chlf. Explosion ohne F. bei 140°. o-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon liefert in Eg. mit Br_2 bromiert *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_3Br$, aus Eg., F. 115—116°. Daraus wie oben *1-2,4,6-Trichlorphenyl-3-o-nitrophenyl-i-diazomethan*, $C_{13}H_6O_2N_3Cl_3$, aus Chlf. + Lg. Explosion ohne F. bei 163°. o-Nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydrazon liefert mit Br_2 bromiert *ω-Brom-o-nitrobenzaldehyd-3,4,5-trichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_3Br$ (IV), aus Eg., F. 170° (Zers.). Daraus wie oben *1-3,4,5-Trichlorphenyl-3-o-nitrophenyl-i-diazomethan*, $C_{13}H_6O_2N_3Cl_3$, aus Bzl., Chlf. oder Eg., Explosion ohne F. bei 151°. Analog aus o-Nitrobenzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon *1-p-Chlorphenyl-3-o-nitrophenyl i-diazomethan*, $C_{13}H_8O_2N_3Cl$, aus Eg., Explosion bei 147°. o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon gibt in Chlf. chloriert *ω-Chlor-o-nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_8O_2N_3Cl_3$, aus Chlf., F. 132°. Mit wss. NH_3 oder Pyridin entsteht das entsprechende i-Diazomethan, Explosionspunkt 140° (s. o.). Wird die obige Chlorierung fortgesetzt, so entsteht *ω-Chlor-o-nitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_7O_2N_3Cl_4$, aus Bzl. + Lg., F. 107°, dieses liefert mit wss. NH_3 das entsprechende i-Diazomethan (s. o.). Sämtliche ω-Halogen-o-nitrobenzaldehydphenylhydrazone geben in H_2SO_4 gel. mit Spuren HNO_3 oder FCl_3 dunkelgrüne Färbungen. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2407 bis 2414. 1925. Oxford, Queens Coll.) Taube.

M. Faillebin, *Über die Hydrierung der Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Platinschwarz.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1923**. I. 912. **1924**. I. 547.) Nachzutragen ist: Zur Darst. von reinstem *Platinschwarz* wird in einem Pt-Tiegel ein Gemisch von 25 g K_2PtCl_6 (aus HCl umkrystallisiert), 37 g 40%ig. HCHO-Lsg. (aus Trioxymethylen dargestellt) u. 25 g W. bei —5° mit 20 g NaOH (aus ca. 2 Moll. W. in Ag-Gefäß umkrystallisiert) in 35 g W. innerhalb 2 Stdn. versetzt. Am folgenden Tag wird filtriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet. — *Pt-Fe.* Gemisch von 46 g trockenem Rückstand von H_2PtCl_6-Lsg. (Pt-Gehalt 40%), 15 ccm 30%ig. $FeCl_3$-Lsg., 70 g 40%ig. HCHO-Lsg. (Handelsprod.) u. 46 g W. wird unter Kühlung sehr langsam mit 50 g NaOH (reines Handelsprod.) in W. versetzt. Nach 24 Stdn. filtrieren. — *Pt-SiO_2.* Man gibt auf 10 g Pt (in Form von H_2PtCl_6) 2 ccm Handels-Na-Silicatlsg. zu, die man mit W. verd. u. mit HCl versetzt hat, u. reduziert wie oben. — *Pt-Al.* Auf 5 g Pt kommen 0,5 g $Al(OH)_3$ (in Form von völlig Fe-freiem $AlCl_3$). — Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original. Die Wirksamkeit der Katalysatoren wird durch Hydrieren von Bzl. geprüft. Ermüdete Katalysatoren werden zwecks Regenerierung nach Waschen mit A. u. Ä. der Luft ausgesetzt. — *Aceton* u. *Methylpropylketon* geben mit reinem Pt nur die KW-stoffe, *Methyläthylketon* auch den sekundären Alkohol. Letzterer entsteht mit Pt-Fe aus allen drei Ketonen quantitativ. — *Acetessigester* liefert mit reinem Pt in absol. A. ungefähr gleiche Mengen *Buttersäureester* u. *β-Oxybuttersäureester.*

Vf. hat weiter einige kernsubstituierte *Benzylacetone* untersucht. Zu ihrer Darst. werden die betreffenden Aldehyde mit überschüssigem Aceton mittels 1%ig.

wss. NaOH bei Zimmertemp. kondensiert — bei Oxyaldehyden nimmt man soviel 10%ig. NaOH, daß sich das Phenolat bildet u. 1%ig. NaOH zurückbleibt — u. die erhaltenen *Benzylidenacetone* (meist aus W. umkrystallisiert) in Eg. oder Essigester hydriert, zweckmäßig mit Pt-Fe. Man muß übrigens die gesätt. Ketone zwecks weiterer Hydrierung nicht notwendig isolieren. Sie geben mit Pt-Fe durchweg quantitativ die betreffenden sekundären Alkohole. Mit reinem Pt verläuft die Red. sehr kompliziert: Zum Teil wird nur die CO-Gruppe angegriffen u. zwar fast gänzlich bis zu CH_2 reduziert; zum Teil wird außerdem (d. h. nie ohne gleichzeitigen Angriff der CO-Gruppe) der Kern hydriert; zum Teil wird schließlich aus dem hydrierten Kern noch ein anwesendes OCH_3 in Form von CH_3OH eliminiert. — I. *o-Methoxybenzylaceton*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Nach Reinigung über die Bisulfitverb. schwach übelriechendes Öl, Kp.$_{10}$ 147°, Kp.$_{0,3}$ 89°, D.^{18} 1,050, n_D^{18} = 1,5215. — Mit Pt-Fe in Essigester oder Eg.: *4-[2'-Methoxyphenyl]-butanol-(2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, stark nelkenartig riechendes Öl, Kp.$_{13}$ 144°, Kp.$_{0,5}$ 90—91°, D.^{18} 1,044, n_D^{18} = 1,5245. — *Benzoat*, $C_{18}H_{20}O_3$. Mit C_6H_5COCl bei 140°. Öl, Kp.$_9$ 212°, Kp.$_{0,3}$ 163°, D.^{18} 1,0995, n_D^{18} = 1,5500. — Mit reinem Pt, am besten in Eg., Aufnahme von 4/3 H_2. Erhalten: 1. *CH_3OH.* — 2. Wenig *cyclo-Hexyl-n-butan*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp.$_{761}$ 176—177°, D.^{17,5} 0,8043, $n_D^{17,5}$ = 1,4438. — 3. Viel *4-cyclo-Hexylbutanol-(2)*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (vgl. unten), isoliert als *Benzoat*, Kp.$_{0,3}$ 137°, Kp.$_{13}$ 191°, D.^{14} 1,010, n_D^{14} = 1,510. — 4. Ziemlich viel *4-[2'-Methoxy-cyclo-hexyl]-butanol-(2)*, $CH_3O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Kp.$_{0,17}$ 73°, D.^{20,5} 0,970, $n_D^{20,5}$ = 1,4625 (nicht völlig rein). — *Acetat*, $C_{13}H_{24}O_3$,[7] Kp.$_9$ 133,5 bis 134°, D.^{21,5} 0,972, $n_D^{21,5}$ = 1,4540. — 5. Wenig *4-[2'-Methoxyphenyl]-butanol-(2)* (vgl. oben). — 6. Wahrscheinlich etwas *o-Methoxy-cyclo-hexyl-n-butan*, $CH_3O \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp.$_8$ 85°, n_D^{18} = zwischen 1,451 u. 1,467. — II. *p-Methoxybenzylaceton* liefert mit Pt-Fe in Essigester oder Eg. *4-[4'-Methoxyphenyl]-butanol-(2)*, $C_{11}H_{16}O_2$, schwach riechende Fl., Kp.$_{0,5}$ 107°, D.^{16} 1,042, n_D^{16} = 1,5249. — *Acetat*, $C_{13}H_{18}O_3$, Kp.$_{0,25}$ 104°, Kp.$_{14}$ 160°, D.^{21} 1,0322, n_D^{21} = 1,4956. — *Benzoat*, $C_{18}H_{20}O_3$, Kp.$_{0,3}$ 172°, D.^{28} 1,080, n_D^{28} = 1,5427. — Mit reinem Pt in Eg. oder Essigester erhalten: 1. Sehr wenig *cyclo-Hexyl-n-butan* (vgl. oben). — 2. *p-Methoxy-cyclo-hexyl-n-butan*, $C_{11}H_{22}O$, angenehm riechende Fl., Kp.$_{0,25}$ 47°, D.^{19} 0,907, n_D^{19} = 1,4645 (nicht völlig rein). — 3. *p-Methoxyphenyl-n-butan*, $C_{11}H_{16}O$, im Gemisch mit dem vorigen. — 4. *4-cyclo-Hexylbutanol-(2)* (vgl. oben), Kp.$_{0,2}$ 61°, Kp.$_{11}$ 112°, D.^{21} 0,903, n_D^{21} = 1,464. — 5. *4-[4'-Methoxy-cyclo-hexyl]-butanol-(2)* als *Benzoat* (vgl. unten). — 6. Sehr wenig *4-[4'Methoxyphenyl]-butanol-(2)* als *Benzoat* (vgl. oben). — Mit Pt-Al werden über 60% 4-[4'-Methoxyphenyl] butanol-(2), außerdem Prodd. weiterer Hydrierung erhalten. Die Wrkg. liegt also zwischen der von reinem Pt u. Pt-Fe. — Daß bei den Hydrierungen der Methoxybenzylacetone mit reinem Pt nicht die Methoxyphenylbutanole als Zwischenprodd. anzunehmen sind, beweist die besonders ausgeführte Hydrierung des p-Methoxyphenylbutanols. Es wird selbst mit reinem Pt ziemlich schwer angegriffen u. liefert nur Prodd. von alkoh. Natur: 1. 4-cyclo-Hexylbutanol-(2). 2. *4-[4'-Methoxy-cyclo-hexyl]-butanol-(2)*, $C_{11}H_{22}O_2$, angenehm riechende Fl., Kp.$_{0,25}$ 84°, D.^{17} 0,956, n_D^{17} = 1,4635. — *Benzoat*, $C_{18}H_{26}O_3$, Kp.$_9$ 207°, Kp.$_{0,25}$ 150°, D.^{18} 1,052, n_D^{18} = 1,5101. — III. *4-Oxy-3-methoxybenzylaceton* (Kp.$_{0,5}$ 141°, F. 40—41°) liefert mit Pt-Fe in Essigester *4-[4'-Oxy-3'-methoxyphenyl]-butanol-(2)*, $C_{11}H_{16}O_3$, viscose Fl., Kp.$_{0,25}$ 138°, Kp.$_{15}$ 192°, D.^{17} 1,135, n_D^{17} = 1,5431, swl. in W., ll. in Laugen. — *Diacetat*, $C_{15}H_{20}O_5$, Kp.$_{0,25}$ 143°, F. 46°, D.^{20} 1,121, n_D^{20} = 1,5000, sll. — *Monobenzoat*, $C_{18}H_{20}O_4$ (das Kern-OH ist verestert), sehr viscose, äußerst träge krystallisierende Fl., Kp.$_{0,25}$ 198°, F. 84°, sll. — IV. *3,4-Dimethoxybenzylaceton* (Kp.$_{18}$ 186°, Kp.$_1$ 141°, F. 55—56°) liefert mit Pt-Fe in Essigester *4-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-butanol-(2)*, $C_{12}H_{18}O_3$, Fl., Kp.$_{0,2}$ 125°, D.^{18} 1,095, n_D^{18} = 1,5316. — *Acetat*, $C_{14}H_{20}O_4$, Kp.$_{0,3}$ 132°, D.^{18} 1,086, n_D^{18} = 1,509. — V. *3,4-Methylen-*

dioxybenzylaceton, $C_{11}H_{12}O_3$, Blättchen oder Tafeln, F. 51°, Kp.$_{11}$ 164°; ll. außer in PAe. — *Oxim*, $C_{11}H_{13}O_3N$, Prismen aus verd. A., F. 98°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_3N_3$, Nadeln, F. 166°, l. in Ä., swl. in Bzl. — Das Keton liefert mit Pt-Fe in Essigester oder Eg. *4-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-butanol-(2)*, $C_{11}H_{14}O_3$, Fl., Kp.$_{16}$ 168°, Kp.$_{0,3}$ 120°, D.^{21} 1,146, n_D^{21} = 1,5340. — *Acetat*, $C_{13}H_{16}O_4$, Kp.$_{0,5}$ 125°, D.^{20} 1,134, n_D^{20} = 1,5104. — *Benzoat*, $C_{18}H_{18}O_4$, Kp.$_{13}$ 245°, D.^{21,5} 1,170, $n_D^{21,5}$ = 1,5550. — Bei der Hydrierung mit reinem Pt in Eg. ist der Katalysator schon vor Aufnahme von 1 H_2 erschöpft.

Dipiperonylidenaceton, $(CH_2O_2 > C_6H_3 \cdot CH : CH)_2CO$. Aus Piperonylidenaceton u. Piperonal in verd. A. mit $^1/_2$ Mol. ziemlich konz. wss. NaOH (Zimmertemp., 2 Tage). Gelbe Blättchen aus Essigester, F. 185°, swl. H_2SO_4-Lsg. rot. Hierauf gründet sich eine colorimetr. Best., indem man die Lsg. in Essigester in 5 ccm einer 20%ig. Lsg. von H_2SO_4 in Eg. tropfen läßt, bis die Färbung einer vorher eingestellten Lsg. erreicht ist. — *Dihydrodipiperonylidenaceton*, $C_{19}H_{16}O_5$. Aus Dihydropiperonylidenaceton u. Piperonal wie oben. Gelbliche Verb. aus Bzl.-A.-PAe.-Gemisch, F. 99°, sll. in h. Bzl., wl. in A., swl. in PAe. H_2SO_4-Lsg. gelb, stört daher die colorimetr. Best. des vorigen nicht. — *Tetrahydrodipiperonylidenaceton*, $C_{19}H_{18}O_5$. Durch Hydrieren des Dipiperonylidenacetons mit Pt in Essigester + $^1/_{10}$ Vol. CH_3OH. Nach Aufnahme von 1 H_2 läßt die Absorptionsgeschwindigkeit deutlich nach. Krystalle aus Ä.-CH_3OH, F. 55°. — Vf. hat an Hand dieser Kenntnisse nachgewiesen, daß zwei vermeintlich stereoisomere Formen des Piperonylidenacetons, wie Haber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 618 [1891]) angenommen hat, nicht existieren; die farblose Verb. ist reines Piperonylidenaceton, die gelbe ein Gemisch desselben mit Dipiperonylidenaceton.

Acetophenon wird — abweichend von den obigen Befunden — mit Pt-Fe in Essigester bis zum *Äthyl-cyclo-hexan* hydriert. — *Chinon* liefert mit reinem Pt u. Pt-Fe in Essigester *Hydrochinon*. — Bei *Aldehyden* tritt der Unterschied in der Wrkg. von reinem Pt u. Pt-Fe nicht so scharf hervor, indem kein einziger der untersuchten Aldehyde mit reinem Pt ausschließlich KW-stoff lieferte. Dagegen erhält man auch hier mit Pt-Fe stets quantitativ die Alkohole. Bei aromat. Aldehyden — ausgenommen Benzaldehyd — scheinen reines Pt u. Pt-Fe in gleicher Weise zu wirken. — Mit reinem Pt gibt *i-Valeraldehyd* ohne Lösungsm. neben *i-Pentan* sehr wenig *i-Amylalkohol*, *Önanthol* in Eg. *n-Heptan* u. *Heptylalkohol*. — *Benzaldehyd* liefert mit Pt-Al u. Pt-Ir in absol. A. neben *Benzylalkohol* sehr kleine Mengen *KW-stoff*; in Essigester mit reinem Pt KW-stoff u. Benzylalkohol, mit Pt-Fe nur letzteren, mit Pt-Al neben letzterem auch andere Prodd. — *Anisaldehyd* liefert — abweichend von allen bisherigen Befunden — mit reinem Pt in Essigester nur *Anisalkohol*, mit Pt-Fe außer diesem eine unbekannte Verb. vom Kp.$_{12}$ 230°, der auch Vavon (Ann. de Chimie [9] **1**. 157 [1914]) begegnet ist.

Oxalessigester (mit ca. 88% Enol) gibt mit reinem Pt in wenig Ä. etwa gleiche Mengen *Bernsteinsäureester*, Kp.$_{0,3}$ 55°, D. ^{15,5} 1,041, $n_D^{15,5}$ = 1,4224, u. *Äpfelsäureester*, Kp.$_{0,3}$ 75°, D.^{15} 1,132, n_D^{15} = 1,4364. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Enolform nicht ausschließlich zum sekundären Alkohol hydriert wird. Mit Pt-Fe entsteht quantitativ Äpfelsäureester. — Bei *Acetylaceton* (mit 83% Enol) wirkt Pt-Al fast so wie reines Pt, da das Enol dem Katalysator das Al entzieht u. mit diesem ein Salz bildet. Im Pt-Fe liegt das Fe während der Hydrierung in der zweiwertigen Form vor, die mit Acetylaceton entweder kein oder ein unl. Salz bildet. (Ann. de Chimie [10] **4**. 156—82. 410—96. 1925.) Lindenbaum.

Alphonse Mailhe, *Über die katalytische Zersetzung der Amide.* Analog den Säurechloriden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1111; C. **1925**. I. 2554) werden *Säureamide* unter dem Einfluß metall. Katalysatoren — die folgenden Verss. wurden mit Ni ausgeführt — bei hohen Tempp. nach der Rk. $R \cdot CO \cdot NH_2 = CO + R \cdot NH_2$

gespalten. Auf dieser Stufe bleibt die Rk. jedoch nur bei R = Aryl stehen (einfacher Abbau von Säureamiden zu den nächst niederen Aminen), während bei R = Alkyl u. im Falle der B. eines primären Amins weiterer Abbau des letzteren im Sinne der Rk. $R \cdot CH_2 \cdot NH_2 = 2H_2 + R \cdot CN$ erfolgt. Ein kleiner Teil des primären Amins erleidet folgenden Zerfall:

$$> CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow NH_3 + > C : CH_2.$$

Höhere Olefine zerfallen dabei weiter in C, H u. einfachere Olefine. Das CO wird teilweise zu CO_2 u. C disproportioniert.

Versuche. Benzamid. Temp. 420°. Das Gas enthält 30% *CO*, 25% *CO*, 35% *H*. Die Fl. liefert außer Spuren *Benzol* viel *Anilin*. — i-Valeramid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Temp. 430°. Das Gas enthält NH_3 u. besteht im übrigen aus 12% CO_2, 31% *CO*, 12% C_nH_{2n}, 45% *H*. Die Fl. besteht aus *i-Butyronitril*, Kp. 105—106°. Das in der Nebenrk. gebildete *i-Butylen* hat weiteren Zerfall erlitten. — Propionamid. Temp. 430°. Das Gas enthält NH_3 u. 9% CO_2, 31% *CO*, 9% C_nH_{2n}, 51% *H*. Die Fl. besteht aus *Acetonitril*. — Acetamid. Temp. 440°. Das Gas enthält NH_3, 5% CO_2, 15% *CO*. Eine größere Menge CO_2 befindet sich in der etwas W. enthaltenden Fl. in Verb. mit NH_3. In der Fl. ist *HCN* nachweisbar. Ein Teil des gebildeten $CH_3 \cdot NH_2$ hat völligen Zerfall in C, H u. NH_3 erlitten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1394—97. 1925.) Lindenbaum.

Léonce Bert, *Über den Aufbau der p-Cymolreihe vom i-Propylalkohol aus.* II. *Synthesen mittels p-i-Propylphenylmagnesiumbromid.* (I. vgl. S. 894.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1923**. III. 1154.) Nachzutragen ist: *p-Cumenol*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Durch Einleiten von O in die äth. Lsg. von *p-Cumenyl-MgBr*. [Im kurzen Ref. steht irrtümlich p-Cumyl-MgBr. D. Ref.] Trennung von reichlich gebildetem Cumol durch verd. NaOH. Kp.$_{10}$ 119°, Nadeln, F. 61°. — *Methyläther*, $C_{10}H_{14}O$, anisartig riechendes Öl, Kp.$_{728}$ 207,5—208°, Kp.$_{22}$ 100°, $D.^{4}_{4}$ 0,955, $n_D^{7} = 1{,}513$. — *Äthyläther*, $C_{11}H_{16}O$. Mit $(C_2H_5)_2SO_4$. Kp.$_{728}$ 222°, Kp.$_{22,5}$ 113—114°, $D.^{8,5}_{4}$ 0,938, $n_D^{8,5} = 1{,}506$, weniger stark u. angenehm riechend. — *p-Cuminsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Durch Einleiten von CO_2 in die eisgekühlte äth. p-Cumenyl-MgBr-Lsg. Blättchen aus A., F. 116°. — Größere Mengen der Säure werden vorteilhaft mittels des Verf. von Bouveault dargestellt. Das dafür notwendige Äthyloxalylchlorid erhält man mit guter Ausbeute, wenn man Oxalsäurediäthylester u. PCl_5 am absteigenden Kühler auf 135—140° erhitzt, bis kein $POCl_3$ mehr übergeht, u. dann nach Anschütz zur Zers. des Zwischenprod. die Temp. auf 165—170° steigert. — *p-Cumenylglyoxylsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$. In ein auf 40—50° erwärmtes Gemisch von Cumol (1 Mol.), CS_2 u. $AlCl_3$ (1 Mol.) läßt man Äthyloxalylchlorid (1 Mol.) eintropfen u. verfährt weiter wie üblich. Gold- bis orangegelbes, unangenehm riechendes Öl, Kp.$_{17,5}$ 177°, $D.^{21}_{4}$ 1,047, $n_D^{21} = 1{,}516$. Ausbeute ca. 75%. Wird von sd. 10%ig. NaOH schnell zur *freien Säure* (ölig) verseift, welche von konz. H_2SO_4 (Wasserbad) quantitativ in CO u. *p-Cuminsäure* gespalten wird. Man erhält so aus 1 Kilo techn. i-Propylalkohol ca. 1100 g p-Cuminsäure. — Die folgenden Ester dieser Säure wurden aus dem Säurechlorid u. dem betreffenden Alkohol in Pyridin dargestellt. Es sind Öle, deren Geruch — von wenigen Ausnahmen abgesehen — mit steigendem Mol.-Gew. sehr schnell abnimmt, so daß schon das dritte Glied prakt. geruchlos ist. Bemerkenswert ist die durchweg starke Exaltation der Mol.-Refr. (im Mittel 1,8). — *Methylester*, $C_{11}H_{14}O_2$, Kp.$_{14}$ 126°, $D.^{19}_{4}$ 1,018, $n_D^{19} = 1{,}515$, von starkem, sehr angenehmem Geruch. — *Äthylester*, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp.$_{13,5}$ 134,5°, $D.^{17}_{4}$ 1,000, $n_D^{17} = 1{,}508$. — *Propylester*, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp.$_{14}$ 148°, $D.^{18}_{4}$ 0,981, $n_D^{18} = 1{,}503$. — *i-Propylester*, $C_{13}H_{18}O_2$, Kp.$_{14}$ 138°, $D.^{19}_{4}$ 0,978, $n_D^{19} = 1{,}500$. — *Butylester*, $C_{14}H_{20}O_2$, Kp.$_{14}$ 161 bis 162°, $D.^{19,5}_{4}$ 0,970, $n_D^{19,5} = 1{,}501$. — *i-Butylester*, $C_{14}H_{20}O_2$, Kp.$_{14}$ 155°, $D.^{19}_{4}$ 0,966, $n_D^{19} = 1{,}497$. — *i-Amylester*, $C_{15}H_{22}O_2$, Kp.$_{16,5}$ 173°, $D.^{19}_{4}$ 0,961, $n_D^{19} = 1{,}497$. —

i-Octylester, $C_{18}H_{28}O_2$, Kp.$_{16,5}$ 199°, D.$^{21}_4$ 0,938, n_D^{21} = 1,491, von fettartigem Geruch. — *Benzylester*, $C_{17}H_{18}O_2$, Kp.$_{16,5}$ 218°, D.$^{22}_4$ 1,059, n_D^{22} = 1,554, von schwachem Bittermandelgeruch. — *Cumylester*, $C_{20}H_{24}O_2$, Kp.$_{16,5}$ 243°, D.$^{21}_4$ 1,023, n_D^{21} = 1,545.

p-Cuminalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(OH)$. Aus p-Cumenyl-MgBr u. Trioxymethylen (5 Stdn. kochen). Kp.$_{31,5}$ 144—145°, Kp.$_{735}$ 244—245°, D.$^{24}_4$ 0,978, n_D^{24} = 1,522. — *p-i-Propylphenyläthylalhohol*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Nach dem Verf. von Grignard (Ann. de Chimie [8] **10**. 23 [1907]) aus 3 Moll. p-Cumenyl-MgBr u. 1 Mol. Glykolchlorhydrin. Nach der ersten Rk. wird der Ä. langsam abdest., wonach die zweite, sehr heftige Rk. spontan verläuft. Trennung von Cumol durch Rektifikation. Schwach riechende Fl., Kp.$_{29}$ 155°, D.$^{16}_4$ 0,969, n_D^{16} = 1,521. — *Acetat*, $C_{13}H_{18}O_2$, aromat. riechende Fl., Kp.$_{17}$ 143—146°, D.$^{19}_4$ 0,986, n_D^{19} = 1,499. — *p-Cuminaldehyddiäthylacetal*, $C_{14}H_{22}O_2$. Aus p-Cumenyl-MgBr (geringer Überschuß) u. Orthoameisensäureäthylester, 6 Stdn. kochen, dann mit W. zerlegen. Die Rk. verläuft wie folgt:

$$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot MgBr + CH(OC_2H_5)_3 = MgBr(OC_2H_5) + (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2.$$

Süßlich aromat. riechendes Öl, Kp.$_{18,5}$ 142—143°, Kp.$_{724}$ 263° (schwache Zers.), D.$^{19}_4$ 0,944, n_D^{19} = 1,484. — *p-Cuminaldehyd*. Aus dem vorigen mit sd. 5-n. HCl. Nach Reinigung über die Bisulfitverb. Kp.$_{11}$ 110°. Semicarbazon, F. 222° (korr.). Ausbeute ca. 33% (auf Orthoameisensäureester berechnet). — Wie Vf. weiter fand, erhält man diesen Aldehyd weit vorteilhafter durch Kochen der p-Cumenylglyoxylsäure (vgl. oben) mit überschüssigem Anilin, bis kein CO_2 u. H_2O mehr entweicht. Dabei spielen sich folgende Rkk. ab:

$$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow H_2O + (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H \longrightarrow CO_2 + (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5.$$

Man dest. das Anilin im Vakuum ab u. spaltet das zurückbleibende Anil mit 25%ig. H_2SO_4 (Wasserbad). Ausbeute fast quantitativ. Man erhält so aus 1 Kilo techn. i-Propylalkohol 1 Kilo reinen p-Cuminaldehyd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1397—1410. 1925. Faculté des sciences de Clermond-Ferrand.) Lindenbaum.

Dalip Singh, *p-Dimethylaminodiphenylessigsäure*. Ba-Diphenylacetat liefert bei der Dest. unter anderem Tetraphenylallen (vgl. Vorländer u. Siebert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1024 [1906]). Vf. stellt *p-Dimethylaminodiphenylessigsäure* (III) her, um aus deren Ba-Salz I das Tetramethyldiaminotetraphenylallen (II) zu erhalten, doch gelingt die letzte Stufe der Synthese nicht. *p-Dimethylaminobenzilsäureäthylester* (V) (aus IV u. Phenyl-MgBr) liefert bei der Verseifung Säure VI u. diese mit HJ u. P reduziert III (ein großer Überschuß der Grignardlsg. ist zu vermeiden, da sonst das Glykol VII entsteht). Die Dest. des Ba-Salzes von III liefert *Di-p-dimethylaminobenzhydrylketon* (VIII) u. p-Dimethylaminodiphenylmethan. Ferner erhielt Vf. aus 4-Benzylpyridin u. Oxalester mit K-Äthylat *Phenyl-4-pyridylbrenztraubensäureäthylester* (IX). Das Na-Salz davon gibt mit H_2O_2 4-Benzylpyridin, wahrscheinlich als Zersetzungsprod. der intermediär gebildeten Phenylpyridylessigsäure.

$$\left(\underset{\text{I}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \atop C_6H_5}\!\!>\!CH \cdot COO\right)_2 Ba \longrightarrow \underset{\text{II}}{(CH_3)_2 \cdot NC_4H_4 \atop C_6H_5}\!\!>\!C : C : C\!<\!\!\underset{C_6H_5}{C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2}$$

IV $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow$ V $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5(OH) \cdot COOC_2H_5 \longrightarrow$
VI $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5(OH) \cdot COOH \longrightarrow$ III $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot COOH$
VII $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ VIII $[CH \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : CO$
IX $C_5H_4 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$

Phenyl-MgBr reagiert mit p-Dimethylaminophenylglyoxylsäureäthylester zu *p-Dimethylaminobenzilsäureäthylester*, $C_{18}H_{21}O_3N$ (V), aus A., F. 96—97°, ll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, wl. in A., Methylalkohol u. Ä., unl. in W. Wird bei obiger Rk. ein Überschuß der Grignardlsg. angewandt, so entsteht *p-Dimethylaminotetraphenyläthylenglykol*, $C_{28}H_{27}O_2N$ (VII), aus A., F. 193—194°, l. in Bzl., Chlf., Eg. u. Aceton,

wl. in A. u. Ä. V liefert mit alkoh. NaOH erhitzt *p-Dimethylaminobenzilsäure*, $C_{16}H_{17}O_3N$ (VI), F. 50—55°, ll. in organ. Lösungsmm. Das Na-Salz von VI gibt mit HJ u. P reduziert *p-Dimethylaminodiphenylessigsäure*, $C_{16}H_{17}O_2N$ (III), aus A., F. 104—105°, ll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, wl. in A. u. Ä. Das Ba-Salz von III liefert im Hochvakuum destilliert *Di-p-dimethylaminobenzhydrylketon*, $C_{31}H_{32}ON_2$ (VIII), aus A., F. 190°, ll. in Chlf. u. CS_2, l. in Ä. u. Bzl., wl. in A., u. p-Dimethylaminodiphenylmethan, F. 31°. 4-Benzylpyridin u. Oxalester kondensieren sich mit K-Äthylat zu *Phenyl-4 pyridylbrenztraubensäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3N$ (IX), aus A., F. 123—124°, ll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, wl. in A. Durch Verseifen mit alkoh. NaOH *Phenyl-4-pyridylbrenztraubensäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, aus A., F. 110° (unscharf, Grünfärbung bei 100°), ll. in A., Eg. u. Aceton, wl. in Bzl. *Salzsaures Oxim*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 52—53°. IX gibt mit o-Phenylendiamin *2-α-4-Pyridylbenzyl-3-chinoxalon*, $C_{20}H_{15}ON_3$, aus Pyridin, F. 294—295°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2445—49. 1925. Cambridge, Univ.) Taube.

A. Löwenbein und **R. Fürst Gagarin**, *Radikaldissoziation von arylierten Bernsteinsäurederivaten. II. Über die Radikaldissoziation von Tetraarylbernsteinsäuredinitrilen.* (I. vgl. Löwenbein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 601; C. **1925**. I. 1988.) Da das *Tetraphenylbernsteinsäuredinitril* erst bei 140° zu dissoziieren beginnt (vgl. 1. Mitt., ferner Blicke, Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 1477; C. **1925**. II. 1273), suchten Vff. durch Einführung geeigneter Substituenten die Temp.-Grenze der Dissoziation herabzusetzen u. fanden ein brauchbares Deriv. im *Tetra-p-anisylbernsteinsäuredinitril*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C(CN) \cdot C(CN)(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$. Dasselbe läßt sich aus dem bekannten Di-p-anisylacetonitril, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CN$, nicht, wie üblich, mit J in alkoh. NaOH erhalten, wohl aber glatt durch $^1/_2$-std. Kochen mit K_3FeCy_6 in 15%ig. NaOH. Doppelpyramiden aus Bzl., dann Pyridin, schm. unscharf unter zunehmender Rötung bei 220—240°, unl. in Ä., Lg., wl. in h. Eg., Chlf., KW-stoffen, zl. in h. Pyridin. H_2SO_4-Lsg. blau. Die farblosen Lsgg. nehmen beim Erwärmen auf 60—80° rosenrote Färbung u. intensiv gelbe Fluorescenz an, die beim Erkalten wieder verschwinden. Daß diese Rk. auf der B. von *Di-p-anisylcyanmethyl-Radikalen*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2\dot{C}(CN)$, beruht, folgt aus der glatten Hydrierung zu Di-p-anisylacetonitril mit Phenylhydrazin in sd. Pyridin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2643—44. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

C. W. Zahn, *Ein Additionsprodukt von Mandelsäure und Benzol.* Läßt man aus h. Bzl. auskrystallisierte Mandelsäure einige Tage bei Zimmertemp. in der Mutterlauge liegen, so erhält man ein Additionsprod. der Säure mit Bzl., $C_6H_5CH(OH)CO_2H, C_6H_6$, welches nur in Berührung mit Bzl. oder Benzoldämpfen beständig ist. Der dilatometr. bestimmte Übergangspunkt von Anlagerungsprod. zu benzolfreier Säure liegt zwischen 32,6 u. 32,7°. L. Rutten hat folgende opt. Eigenschaften der Mol.-Verb. festgestellt: opt. 2-achsig, daher rhomb., monoklin oder vielleicht auch triklin, ausgesprochene Doppelbrechung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**. 1048—50. 1925. Gorinchem, Lab. R. H. B. S.) Haevecker.

J. Bougault, *Über Phenyl-α-oxycrotonsäureamid. Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1925**. II. 1597; die im Folgenden benutzten Formelbezeichnungen beziehen sich auf die Formeln dieses Ref.) Nachzutragen ist: Formel I. (in dieser muß $CO \cdot NH_2$ für CN_2H_2 stehen) ist — außer durch Analysen u. Titration — durch folgende Tatsachen gestützt: I. ist eine starke Säure, die von Essigsäure aus ihren Salzen nicht abgeschieden wird. Von h. Laugen u. Alkalicarbonaten wird sie in NH_3 u. 2 Moll. Benzylbrenztraubensäure gespalten. Beim Erhitzen auf 100° verliert sie $2H_2O$ u. geht in eine neue Säure über, der sehr wahrscheinlich die Formel VIII. zukommt. VIII. wird von Alkalien in derselben Weise gespalten wie I. — Die überraschenden Um-

wandlungen, denen I. unterliegt, müssen mit der Funktion eines *Ketonhydratoxyds* erklärt werden. Eine derartige Verb. nimmt formell eine Mittelstellung zwischen einem Äther u. einem Säureanhydrid ein. Damit stimmt das Verh. von I. gegen verseifende Agenzien gut überein, indem es zwar leicht von Alkalien aller Art, nicht aber von sd. W. oder Na-Acetatlsg. aufgespalten wird. — Die Imidfunktion von II. folgt daraus, daß die Verb. schwach sauren Charakter besitzt u. der H der NH-Gruppe durch CH_3 ersetzbar ist. — Bemerkenswert ist, daß die der Amidsäure III. (IV.) entsprechende Dicarbonsäure gegen sd. verd. NaOH beständig ist, während II. von demselben Agens völlig gespalten wird. — Aus V. (VI.) u. k. NH_4OH entsteht IX. (X.), das von h. Soda oder k. NaOH unter NH_3-Entw. wieder in V. (VI.) zurückverwandelt wird. Mit h. NH_4OH liefert V. (VI.) eine andere Verb., F. 154°, die sich von IX. (X.) um ein Minus von H_2O unterscheidet, im übrigen nicht untersucht wurde.

VIII. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(O) \cdot CO_2H$

VIII. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(O) \cdot CO \cdot NH_2$

IX. $C_6H_5 \cdot CH : C(CO)_2 > NH$ mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO$

X. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO > NH$ mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO)$

Versuche. *Amidsäure* $C_{20}H_{23}O_6N$ (I.). Man gibt eine schwach w. alkoh. Lsg. von *Phenyl-α-oxycrotonsäureamid* allmählich unter Kühlung in verd. NaOH, dekantiert nach 48 Stdn. die Fl. von den Krystallen des gebildeten Na-Salzes, wäscht dieses mit stark. verd. Essigsäure, zerlegt es in wss. Aceton mit HCl u. läßt das Aceton verdunsten. Besitzt wegen Überganges in VIII. keinen bestimmten F., unl. in W., Bzl., wl. in Ä., ll. in A., sll. in Aceton, von bitterem Geschmack. *Na-Salz*, $C_{20}H_{22}O_6NNa$, swl. in k. W. — Auch von NH_4OH wird I. primär zu Benzylbrenztraubensäure aufgespalten, letztere aber durch NH_4OH weiter verändert (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 51; C. **1921**. I. 811). — *Amidsäure* $C_{20}H_{19}O_4N$ (VIII.). Trennung von I. durch Aceton. Krystalle von bitterem Geschmack, F. 230°, unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., Aceton, Eg., l. in Alkalien, mit Essigsäure fällbar. — *Diamid* $C_{20}H_{24}O_5N_2$ (nach I., $CO \cdot NH_2$ für CO_2H). Aus Phenyl-α-oxycrotonsäureamid u. k. verd. NaOH (ohne A.) entsteht ein Gemisch des Diamids mit dem Na-Salz von I. Man säuert mit Essigsäure an u. behandelt das abgesaugte Prod. mit verd. HCl u. Aceton. Krystalle, F. 198°, swl. in Ä., Aceton, zl. in A., von bitterem Geschmack. — *Benzylphenyläthyloxymaleinsäureimid*, $C_{19}H_{17}O_3N$ (II.; wird wohl richtiger als ein Oxyd bezeichnet. D. Ref.). Das Na-Salz von I. wird in sd. W. gel., bei ca. 80° $KMnO_4$ u. Eg. zugesetzt, darauf mit Bisulfit u. etwas Bzn. bis zur Lsg. des MnO_2 geschüttelt, Bzn. verdunstet. Nadeln aus Bzn., unl. in W., wl. in Bzl., l. in A., Ä., Aceton, von bitterem Geschack. — *Methylimid* (nach II., NCH_3 für NH). Aus II. in CH_3OH mit 1 Mol. KOH u. CH_3J (Rohr, 100°). Krystalle aus verd. A., F. 86°, ll. in Ä., Bzl. Liefert mit Na_2CO_3 in verd. A. zwei Säuren, F.F. 175 u. 150° (wahrscheinlich nach III. u. IV., $NHCH_3$ für NH_2), mit sd. verd. NaOH die Dicarbonsäure (vgl. unten) u. $NH_2(CH_3)$. — *Benzylphenyläthyloxymaleinamidsäure*, $C_{19}H_{19}O_4N$ (III. oder IV.), Krystalle, unl. in W., Bzl., wl. in Ä., ll. in Alkalien, mit Essigsäure nur teilweise fällbar. — *Methylester*. Aus dem Na-Salz mit CH_3J (Rohr, 100°). F. 154°, unl. in Bzl., wl. in Ä., Aceton. — *Benzylphenyläthyloxymaleinsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$. In der Eg.-HCl-Mutterlauge befindet sich etwas zurückgebildetes II. Krystalle, unl. in W., Bzl., Chlf., wl. in Ä., l. in A., Aceton. Das Na-Salz, swl. in A., gibt mit Metallsalzen Ndd. — *Dimethylester*, Krystalle, F. 74°, ll. in A., Ä. — *n. Anhydrid*, Krystalle aus Ä. + PAe. — *Isomeres Anhydrid*, $C_{19}H_{16}O_4$ (V. oder VI.), Nadeln aus A. von 90°, unl. in W., wl. in A., l. in Ä., ll. in Bzl., Chlf., schwach sauer (Phenolnatur). Aus der w. Lsg. in verd. NaOH krystallisiert das Di-Na-Salz der zugehörigen Dicarbonsäure, welches mit HCl V. (VI.)

zurückliefert. — *Benzylphenyläthylbernsteinsäure*, $C_{19}H_{20}O_4$ (VII.), Krystalle aus Bzn., l. in A., Ä., unl. in k. Bzn. Ca-Salz, zl. in W. — *Säureimid* $C_{19}H_{17}O_3N$ (IX. oder X.), weiße Nadeln mit grünlichem Reflex aus A. von 90°, F. 122°, unl. in W., wl. in k. A., l. in Ä. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1420—36. 1925.) Lindenbaum.

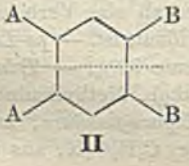
F. Knoop und **Hubt. Oesterlin**, *Über die natürliche Synthese der Aminosäuren und ihre experimentelle Reproduktion.* Da die bei der natürlichen Synthese der *Aminosäuren* offenbar auftretenden Oxyaminosäuren, R — C(·NH_2)(·OH)·COOH, bezw. Iminosäuren, R — C(:NH)·COOH (vgl. Knoop, Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 489; C. **1910**. II. 1074; ferner Knoop u. Kertess, Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 252; C. **1911**. I. 1524) anscheinend sehr unbeständig sind, wurden die entsprechenden Systeme, Ketonsäure + NH_3, untersucht u. der Hydrierung unterworfen, um sie in Aminosäuren überzuführen. Die Verss. waren von guten Erfolgen begleitet; es ist anzunehmen, daß dieses auch der Weg der Synthese in der Natur ist. *Phenylglyoxyl-*, *Phenylbrenztrauben-* u. *Phenyl-α-ketobuttersäure* lieferten 60—70% Ausbeute an Aminosäuren; dagegen lieferte von den aliphat. Ketonsäuren *Brenztraubensäure* keine Aminosäure. *α-Ketobuttersäure* lieferte 58% u. *Trimethylbrenztraubensäure* 30% Aminosäure. Von Dicarbonsäuren wurden *Asparaginsäure* u. *Glutaminsäure* in 26 bezw. 23% Ausbeute aus den entsprechenden Ketonsäuren erhalten. — Die alte Frage, warum fast alle natürlichen Aminosäuren *α*-Aminosäuren sind, veranlaßte Vff. zur Unters. des Verh. von *β*- u. *γ*-Ketonsäuren unter den gleichen Bedingungen. Einige von diesen lieferten neben den entsprechenden Oxysäuren auch Aminosäuren, aber in geringerer Ausbeute; andere lieferten keine Aminosäure, sondern nur Hydrierungsprodd. Offenbar verläuft die Hydrierung der C : N-Bindung in der *β*- u. *γ*-Stellung viel schwerer als in der *α*-Stellung; dieses erklärt auch die Seltenheit der *β*- u. *γ*-Aminosäuren in der Natur, von denen im übrigen einige auch aus *α*-Aminosäuren entstanden sind. — Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, wurden die Hydrierungen auch in Ggw. von Mono- u. Dimethylamin vorgenommen; da in Ggw. des ersteren die entsprechenden N-Methylaminosäuren entstanden, in Ggw. des letzteren dagegen keine N-Dimethylaminosäuren gebildet wurden, reagiert das System Ketonsäure + NH_3 als Iminosäure, nicht als Oxyaminosäure, da letztere auch im Falle, daß am N zwei Alkyle substituiert sind, bei der Red. (·OH —> ·H) Aminosäure liefern würde, die B. von N-Dialkyliminosäuren aber unmöglich ist. Das Versagen der Rk. beim Dimethylamin spricht demnach für die Annahme der Hydrierung der Doppelbindung, nicht der Oxygruppe. Vff. behaupten, daß auch in der Natur die Synthese die gleiche ist, daß die Aminosäuren demnach nicht aus den Oxysäuren entstehen. Zugunsten dieser Annahme werden weitere Argumente angeführt.

Experimenteller Teil. Die Hydrierungen wurden in der Schüttelbirne bei 10—15° ohne Überdruck vorgenommen. Als Katalysator wurden Pt u. Pd verwandt; beide erwiesen sich in ihrer Wirksamkeit als gleich, nur hatte das Arbeiten mit Pt den Nachteil, daß dieses bei längerem Schütteln als Sol aufgenommen wurde. Als Lösungsmm. dienten 20—25%ig. alkoh. oder wss. NH_3- bezw. Aminlsgg. — *α-Aminobuttersäure*, $C_4H_9O_2N$, aus *α*-Ketobuttersäure, in alkoh. NH_3-Lsg. 58% Ausbeute, in wss. NH_3-Lsg. 56% Ausbeute. — *α-Methylaminobuttersäure*, $C_5H_{11}O_2N$, aus *α*-Ketobuttersäure u. alkoh. Methylaminlsg., Ausbeute 62%, aus A., gibt bei 110° Krystallwasser ab u. sublimiert bei 280°. — Die Hydrierung der *α*-Ketobuttersäure in Ggw. von alkoh. Dimethylaminlsg. ergab eine Verb. mit 2,88% N, die mit *α*-Dimethylaminobuttersäure (8,65% N) nicht ident. ist. — *ps-Leucin*, aus Trimethylbrenztraubensäure in alkoh. NH_3-Lsg., Ausbeute 30%. — *Trimethylmilchsäure*, aus Trimethylbrenztraubensäure u. wss. oder alkoh. Methylaminlsg., Ausbeute 70%, F. 87—89°; keine Aminosäure isoliert. — *Asparaginsäure*, aus Oxalessigsäure u. alkoh. NH_3, Ausbeute 26%. — *Glutaminsäure*, $C_5H_9O_4N$, aus *α*-Ketoglutarsäure u.

alkoh. NH_3, Ausbeute 23%. — *N-Methylglutaminsäure*, $C_6H_{11}O_4N$, mit alkoh. Methylamin, Ausbeute 20%, F. 154°, aus W. — *γ-Aminovaleriansäure*, $C_5H_{11}O_2N$, aus Lävulinsäure u. alkoh. NH_3, Ausbeute 30%, F. 193°; daneben wurde γ-Valerolacton, Kp. 206—210°, in 20% Ausbeute erhalten. — *Acetessigester* lieferte keine Aminosäure. — *Phenylglyoxylsäure*, a) aus Benzoylcyanid durch Verseifung, b) aus Acetophenon u. alkal. $KMnO_4$, b) lieferte geringere Ausbeute als a), dafür aber ein sehr reines Präparat. — *Phenylaminoessigsäure*, $C_8H_9O_2N$, aus vorigem mit alkoh. NH_3, Ausbeute 60%, F. 256°; aus der Mutterlauge wurde Mandelsäure in 10% Ausbeute isoliert. — *N-Methylphenylaminoessigsäure*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Phenylglyoxylsäure u. alkoh. Methylamin, Ausbeute 68%, F. 274°, aus W. (+ etwas NH_3). — *Toluolsulfoderiv.*, F. 137—138°, aus Bzl. + PAe. — Die Hydrierung der Phenylglyoxylsäure in Ggw. von Dimethylamin ergab 59% Ausbeute an Mandelsäure, aber keine N-Verb. — *Phenylalanin*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Phenylbrenztraubensäure u. alkoh. NH_3, F. 263°; aus der Mutterlauge Phenylmilchsäure in 10% Ausbeute, F. 97°. — *N-Methylphenylalanin*, $C_{10}H_{13}O_2N$, aus Phenylbrenztraubensäure u. alkoh. Methylamin. — *Toluolsulfoderiv.*, F. 94—97°, aus Bzl. + PAe. — *γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$, aus γ-Phenyl-α-ketobuttersäure u. alkoh. NH_3, Ausbeute 65%. — Die Hydrierung der γ-Phenyl-α-ketobuttersäure in alkoh. Methylaminlsg. ergab keine N-Verb.; in wss. Lsg. wurde eine Verb. vom F. 163° erhalten, Ausbeute 50%, wahrscheinlich *Diphenäthylweinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(\cdot OH)(\cdot COOH) \cdot C(\cdot OH)(\cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $C_{20}H_{22}O_6$, da 4 Hydroxylgruppen nachgewiesen werden konnten (außerdem Mol.-Gew.-Best.). — *Phenyl-β-alanin*, aus Benzoylessigsäure u. alkoh. NH_3, Ausbeute 30%; daneben 30% Phenyl-β-milchsäure, F. 93°. — Die Red. der Benzoylpropionsäure in Ggw. von alkoh. NH_3 lieferte in keinem Falle eine N-Verb.; je nach der Dauer der Rk. entstand Phenylbutyrolacton oder Phenylbuttersäure, F. 48°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 294—315. 1925. Freiburg, Univ.) Zander.

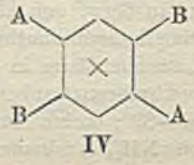
A. Langseth, *Ein Beitrag zur Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Kohlenstoffverbindungen.* Bei 2 stereoisomeren Äthylenderivv. ist der Unterschied ihrer Eigenschaften durch die Gruppierung der 4 Radikale begründet; da man vermuten darf, daß dieser Unterschied überwiegend der äußeren Form zuzuschreiben ist — da das „Innere" $>C{=}C<$ mit größter Annäherung als ident. angesehen werden kann — folgt, daß man bei anderen isomeren Verbb., die ebenfalls dieselben Radikale in einer in ster. Hinsicht entsprechenden Weise gebunden enthalten, analoge Unterschiede in den physikal. Eigenschaften erwarten darf. Ersetzt man das „Innere" der Äthylenderivv. durch den Benzolring, so gelangt man zu Verbb., die zwar nicht mehr stereoisomer, dagegen aber strukturisomer sind, deren Konst. deshalb auf rein chem. Wege eindeutig bestimmt werden kann. Durch Vergleich der Eigenschaften dieser Benzolderivv. mit den ster. entsprechenden Äthylenderivv. kann man die Konfiguration der letzteren eindeutig festlegen. Beim Vergleich nachstehender Formeln ist zu ersehen, daß I u. II eine durch die punktierte Gerade angedeutete 2-zählige Symmetrieachse besitzen, während III u. IV einen höheren Grad von Symmetrie haben. Der ster. Unterschied zwischen den geometr. isomeren Äthylenverbb. I u. III einerseits u. den strukturisomeren Benzolderivv. II u. IV andererseits ist analog. Diese Analogien finden sich auch beim Vergleich der physikal. Eigenschaften. — *Maleinsäure* ähnelt in ihren Eigenschaften der o-Phthal-

I



II

III



IV

säure, *Fumarsäure* der Terephthalsäure; die Konfigurationen dieser beiden Säuren stimmen hiernach mit den auf chem. Wege ermittelten überein. Das Gleiche gilt für die entsprechenden Methyl- u. Halogenderivv. der Fumar- u. Maleinsäure: *Citraconsäure* cis wie 4-Methylphthalsäure, *Mesaconsäure* trans wie Methylterephthalsäure. — *Chlor-* u. *Brommaleinsäure* cis wie 4-Chlor- u. 4-Bromphthalsäure, *Chlor-* u. *Bromfumarsäure* trans wie 4-Chlor- u. 4-Bromterephthalsäure. — Die den Crotonsäuren zukommenden Konfigurationen ergeben sich aus dem Vergleich: *i-Crotonsäure* (F. 15,5°) cis wie o-Toluylsäure; *α-Crotonsäure* (F. 72°) trans wie p-Toluylsäure in Übereinstimmung mit v. Auwers u. Wissebach (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 715; C. **1923**. I. 1073). — Für die halogenierten Crotonsäuren ergeben sich folgende Konfigurationen: *α-Chlor-* u. *α-Brom-i-crotonsäure* (F. 66,5° bezw. F. 92°) cis wie 4-Chlor- u. 4-Brom-o-toluylsäure; *α-Chlor-* u. *α-Bromcrotonsäure* (F. 99,2° bezw. F. 106,5°) trans wie 2-Chlor- u. 2-Brom-p-toluylsäure. Der *β-Chlorcrotonsäure* (F. 94—94,5°) (vgl. 5-Chlor-o-toluylsäure) käme nach dieser Vergleichsmethode die cis-Konfiguration zu, der *β-Chlor-i-crotonsäure* (vgl. 3-Chlor-p-toluylsäure) die trans-Konfiguration im Gegensatz zu Pfeiffer (Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 40; C. **1904**. II. 298); doch bedarf es zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch der Herbeischaffung größeren Vergleichsmaterials, da bisher nur die FF. vorliegen. — Der *Zimtsäure* ist die der Diphenyl-p-carbonsäure entsprechende trans-Konfiguration, der *allo-Zimtsäure* die der Diphenyl-o-carbonsäure entsprechende cis-Konfiguration zuzuschreiben. — Gute Übereinstimmung zeigt der Vergleich der Halogenäthylene mit den entsprechenden Halogenbenzolen; die Regel umfaßt hier F., Kp., D., Brechungsindex u. mol. Brechungsvermögen. *cis-* u. *trans-α,β-Dichloräthylen* (F. —80,5°, Kp. 60,25° bezw. F. —50°, Kp. 48,35°) verhalten sich in ihren Eigenschaften zueinander wie das o- zum p-Dichlorbenzol. Das Gleiche gilt für die Paare: *cis-* u. *trans-α,β-Dibrom-* u. *-Dijodäthylene* im Vergleich zu den entsprechenden o- u. p-Dibrom- u. -Dijodbenzolen, *cis-* u. *trans-α-Chlor-β-bromäthylen* im Vergleich zu o- u. p-Chlorbrombenzol, *cis-* u. *trans-α-Brom-α-propylen* im Vergleich zu o- u. p-Bromtoluol, *cis-* u. *trans-β-Butylen* im Vergleich zu o- u. p-Xylol, *cis-* u. *trans-α-Brom-α,β-dimethyläthylen* im Vergleich zu 4-Brom-1,2-dimethylbenzol u. 2-Brom-1,4-dimethylbenzol, sowie *cis-* u. *trans-ω-Monobromstyrol* im Vergleich zu o- u. p-Bromdiphenyl. — Die trans-Verbb. haben im allgemeinen den höheren F., dagegen besteht keine entsprechende Regel für die Kpp. — Dasselbe Vergleichsprinzip ist wahrscheinlich auch auf geometr. isomere C-N- u. N-Verbb. anwendbar, doch liegt hier noch nicht genügend Vergleichsmaterial vor. Eine vorläufige Bestätigung ergibt der Vergleich *α-Benzaldoxim* (F. 35°): o-Phenylphenol (F. 56°) (cis) u. *β-Benzaldoxim* (F. 128—130°): p-Phenylphenol (F. 160—162°) (trans); ferner: *α-Zimtaldoxim* (F. 64—65°): o-Oxystilben (F. 147°) (cis) u. *β-Zimtaldoxim* (F. 138,5°): p-Oxystilben (F. 189°) (trans). (Ztschr. f. physik. Ch. **118**. 49—64. 1925.) Zander.

Marcel Godchot und **Pierre Bedos**, *Beitrag zur Kenntnis der geometrischen Stereoisomerie in der cyclo-Hexanreihe. I. Über die o-Methyl-cyclo-hexanole.* Ein Teil dieser Unters. ist schon nach C. r. d. l'Acad. des sciences kurz referiert (vgl. C. **1922**. I. 859. **1923**. III. 372). — Größere Mengen *cyclo-Hexenoxyd* erhält man am besten, indem man cyclo-Hexen mittels Chlorharnstoff in essigsaurer Lsg. nach dem Verf. von Detoeuf (Bull. Soc. Chim. de France [4] **31**. 102; C. **1922**. III. 40) in *o-Chlor-cyclo-hexanol* überführt u. dieses mit geschm. KOH behandelt. — Um die stereochem. Natur des o-Chlor-cyclo-hexanols (F. 29°) kennen zu lernen, haben Vff. es mit 2 Moll. CH_3MgJ nach dem Verf. von Grignard (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 44 [1905]) umgesetzt, wobei schließlich auf ca. 150° erhitzt werden muß. Man erhält mit ca. 50% Ausbeute ein Gemisch der beiden stereoisomeren *o-Methyl-cyclo-hexanole* vom $Kp._{763}$ 163—164° (korr.), aus dem sich zwei mittels Lg. trennbare *Phenylurethane*, $C_{14}H_{19}O_2N$, gewinnen lassen. Das in Lg. unl. Prod. bildet

Krystalle aus A., F. 105°, ident. mit dem Deriv. des von Sabatier u. Mailhe (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 350 [1905]) durch Hydrierung von o-Kresol dargestellten Alkohols. Das in Lg. l. Prod. besitzt, aus Lg., dann A., F. 71°. Vff. folgern daraus, daß das o-Chlor-cyclo-hexanol entweder ein Gemisch der cis- u. trans-Form ist oder daß sich bei der Rk. mit CH_3MgJ ein Gleichgewicht einstellt. — Bei der Einw. von CH_3MgJ auf cyclo-Hexenoxyd wendet man zweckmäßig etwas über 2 Moll. Reagens an, da mit 1 Mol. die Rk. zu heftig verläuft. Zerlegt man die Mischung nach Beendigung der ersten, mäßigen Rk. mit W., so erhält man *o-Jod-cyclo-hexanol*, F. 41—42° (Rk. von Blaise, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 551 [1902]). Dest. man aber den Ä. ab, so tritt abermals heftige Rk. ein (vgl. Grignard, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 944 [1903]), u. man erhält ein *o-Methyl-cyclo-hexanol*, $C_7H_{14}O$, Kp. 163—164° (korr.), welches nur das Phenylurethan vom F. 71° (nicht 81—82°, wie im kurzen Ref. angegeben) liefert u., wie schon im kurzen Ref. begründet, als das cis-Isomere aufgefaßt wird. Zur völligen Sicherstellung der Konst. wurde es mit CrO_3 in Eg. zu o-Methyl-cyclo-hexanon, Kp. 162 bis 163° (korr.), oxydiert u. dieses in das Semicarbazon, F. 191°, übergeführt (vgl. Sabatier u. Mailhe, l. c.). — *Saurer Phthalsäureester des cis-o-Methyl-cyclo-hexanols*, $C_{15}H_{18}O_4$. Aus dem eben beschriebenen Alkohol. Prismen aus A., F. 128° (nicht 99—100°, wie im kurzen Ref. angegeben). — *Saurer Phthalsäureester des trans-o-Methyl-cyclo-hexanols*, $C_{15}H_{18}O_4$. Aus einem durch Hydrierung von o-Kresol (+ Ni) unter Druck bei 160—200° hergestellten Handelsprod. Prismen aus A., F. 122°. — Aus diesen Estern wurden durch Verseifung mit KOH, Dampfdest. u. zweifache Rektifikation die reinen Alkohole regeneriert. *cis-o-Methyl-cyclo-hexanol*, $C_7H_{14}O$, $Kp._{760}$ 166,5° (korr.), $D.^{26}_{26}$ 0,9187, $n_D^{26} = 1{,}45437$. — *trans-o-Methyl-cyclo-hexanol*, $C_7H_{14}O$, $Kp._{760}$ 167—167,5° (korr.), $D.^{26}_{26}$ 0,9236, $n_D^{20} = 1{,}45806$. — Schließlich haben Vff. mittels der Phenylurethane die Natur der nach verschiedenen Verff. dargestellten o-Methyl-cyclo-hexanole festgestellt. Danach ist obiges Handelsprod. ein Gemisch beider Isomeren mit ca. 80% trans-Form. Nach Skita (Liebigs Ann. **431**. 1; C. **1923**. I. 1319) soll o-Methyl-cyclo-hexanon bei der Hydrierung in neutraler oder alkal. Lsg. den trans-Alkohol (Phenylurethan: F. 105°), in saurer Lsg. den cis-Alkohol (Phenylurethan: F. 95°) liefern. Ersteres haben Vff. bestätigt; auch bei der Red. mit Na u. A. entsteht nur trans-Alkohol. Dagegen erhält man bei der Hydrierung in Eg. (+ PtO_2) ein Gemisch beider Alkohole mit höchstens 20% cis-Form. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1451—66. 1925. Faculté des Sciences de Montpellier.) Lindenbaum.

Kenneth Charles Roberts, *Die Einwirkung von Metallen auf Dipentendihydrohalogenide. Herstellung eines synthetischen Diterpens. cis- u. trans-*Dipentendihydrobromid u. *trans-*Dipentendihydrochlorid verlieren in A. mit Ag oder Cu geschüttelt Halogenwasserstoff (ohne Metallhalogenidbildung) u. liefern *Dipenten*. Dieses polymerisiert sich zu einem *Diterpen* $C_{20}H_{32}$, $Kp._{13}$ 173—183°, $n_D^{20} = 1{,}5170$, $d^{20} = 0{,}9361$. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2451. 1925. Otago, Neu-Seeland, Univ.) Taube.

J. Grosjean und **J. Martinet**, *Farnesol*. Angaben über Vorkommen des Alkohols u. seine Gewinnung, chem. u. physikal. Eigenschaften, Konstitution u. Synthese von Farnesol u. Nerolidol. (Chimie et Industrie **14**. 363—67. 1925.) Süvern.

Y. Murayama, *Untersuchungen in der Camphergruppe*. I. Das nach dem Verf. von Murayama, Abe u. Yamagishi (Journ. Pharm. Soc. Japan **1924**. Nr. 507. 3; C. **1924**. II. 1186) gewonnene *d-* oder *l-Borneol* liefert bei der Oxydation *d-* oder *l-Campher*. — *Camphan-2-carbonsäure* wird von $KMnO_4$ in KOH-Lsg. (Wasserbad) zu *Campher* oxydiert. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 5. Tokio, Department of Home Affairs.) Lindenbaum.

K. Pistor, *Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren*. Es wird bewiesen, daß die theoret. in Erwägung gezogene Verdrängung

von Fettsäureresten der Glyceride durch *Harzsäuren* tatsächlich nachweisbar u. quantitativ meßbar ist. — Vorunterss. der Ausgangsmaterialien ergaben, daß bei den Versuchstempp. Zerss. eintreten. *Kolophonium* verschiedenster Provenienz wurde bis 68 Stdn. auf 250° erhitzt. Unter Abspaltung von ca. 1 Mol. CO_2 auf 2 Moll. Abietinsäure neben wenig CO trat Zers. ein. W., Harzöl u. etwas Harzsäure dest. über. Die SZ. des Rückstandes nimmt entsprechend ständig ab. Bei steigender Temp. nimmt CO zu. Bei der Harzöldest. ist das Verhältnis etwa $CO_2 : CO = 1 : 1$. Die Menge der zerfallenden *Abietinsäure* bleibt innerhalb enger Grenzen gleich, gleichgültig, ob mit oder ohne Zusatz von Fettsäureglycerid. Analoge Abnahme der SZ. zeigen auch *Kongokopal* u. die Kunstharze *Albertol*. — Tristearin u. Leinöl zeigten sich als bei den Versuchstempp. genügend beständig.

Versuche. Als Harzkomponenten wurden verwendet: Abietinsäure, Kolophonium, ausgeschmolzener Kongokopal, saures Albertol (Type 112 M) u. fast neutrales Albertol (Type 111 L); als Fettkomponenten Tristearin u. Lackleinöl (hell, entschleimt). Die Erhitzung erfolgte im CO_2-Strom, um die über der Schmelze lagernden Fettsäuredämpfe abzudrängen. Der Rest der freien Säure wird durch Dest. bei 1 mm Druck isoliert. Fett- u. Harzsäuren wurden nach Wolff-Scholze getrennt bestimmt. Die Versuchstemp. betrug in diesen Fällen 250°. Zum Schluß werden die Ergebnisse der Unters. für die Praxis der Lackfabrikation ausgewertet. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1118—21. 1925. Biebrich a. Rh., Chem. Fabr. Dr. K. Albert.) Harms.

Heinrich Wieland, Hugo vom Hove und **Karl Börner**, *Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.* III. (II. vgl. Wieland, Popper u. Seefried, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1816; C. **1922**. III. 547.) Vff. haben die Selbstzers. der *Acylazotriarylmethane* mit aromat. Acylen (als einziges aliphat. Acyl kam $CO_2C_2H_5$ zur Verwendung) untersucht. Diese Verbb. sind wesentlich unbeständiger als die Arylazotriarylmethane (2. Mitt.), spalten meist schon in k. Lsgg. langsam N ab u. sind auch fest wenig haltbar. Dies beruht auf der geringen Haftfestigkeit des Triarylmethylrestes, da bekannte Azodiacyle recht beständig sind. Die therm. Spaltung verläuft nach der Gleichung:

$$R_3C \cdot N : N \cdot CO \cdot R' \longrightarrow R_3C \cdot CO \cdot R' + N_2$$

unter B. von *Acyltriarylmethanen* oder *Benzpinakolinen*, die auf diese Weise präparativ zugänglich sind. — Der Zerfall erfolgt auch hier unter primärer B. der freien Radikale, da in einigen Fällen die Isolierung von Triarylmethylperoxyden gelang. Der intensiv carminrote Farbton der in Zers. begriffenen Lsgg., der sich wesentlich von dem orangeroten Ton von Triarylmethyllsgg. unterscheidet, läßt auf die Ggw. der *Acylradikale* schließen. Beim Schütteln mit Luft werden die Lsgg. sofort entfärbt, bei Abschluß von Luft allmählich infolge Vereinigung der beiden Radikale zum Pinakolin. Obwohl die Acyle sich offenbar an O_2 addieren, konnten die erwarteten Acylperoxyde nicht gefaßt werden; nur die B. des *Peroxyddicarbonsäureesters*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot OC_2H_5$, konnte mit Sicherheit erwiesen u. die Verb. auch synthet. dargestellt werden. Verss., unter deren Bedingungen z. B. Benzoylperoxyd ganz beständig ist, lieferten an dessen Stelle *Benzoesäure* u. CO_2, deren B. noch unklar ist. Auch Polymerisationsprodd. der Acyle, z. B. Benzil, wurden nicht beobachtet, ebensowenig Benzaldehyd. Wie reaktionsfähig das Radikal Benzoyl ist, geht daraus hervor, daß bei der Zers. in CCl_4 (nicht in Chlf.) *Benzoylchlorid* auftritt. — Aus der B. der Pinakoline folgt, daß die Acyle nicht so schneller Veränderung unterliegen wie die Aryle (2. Mitt.).

Versuche. *Benzoylhydrazotriphenylmethan*, $C_{26}H_{22}ON_2$. Aus Benzhydrazid u. Triphenylchlormethan in h. Bzl. Nadeln aus A., F. 148°. — *Benzoylazotriphenylmethan*, $C_{26}H_{20}ON_2$. Zu dem vorigen in Chlf. gibt man wss. $K_3Fe(CN)_6$-Lsg., dann unter Schütteln u. Kühlen 2-n. NaOH. Nach Trocknen über $CaCl_2$ Chlf. im

Vakuum verdampfen, Rückstand mit A. verreiben (alles unter Kühlung). Schwefelgelbes krystallin. Pulver, Zers. bei 80—81°. Lsgg. orangerot, bei gelindem Erwärmen u. Luftabschluß tiefrot unter N-Entw. Quantitative Best. des abgespaltenen N wegen vorhergehender Zers. etwas zu niedrig. Bei der Spaltung im N-Strom in Xylol oder PAe. bei 30—40° werden unter anfänglicher Dunkelrotfärbung 60 bis 70% *β-Benzpinakolin*, $C_{26}H_{20}O$, Nädelchen aus Bzl. + A., F. 179°, erhalten. Im O-Strom in Lg. (Kp. 60—80°) tritt fast keine Färbung auf; außer dem Pinakolin (ca. 50%) entstehen *Triphenylmethylperoxyd*, F. 186°, *Benzoesäure* u. CO_2. — *p-Brombenzoylhydrazotriphenylmethan*, $C_{26}H_{21}ON_2Br$. Aus p-Brombenzhydrazid. Nadelbüschel aus A., F. 177°. — *p-Brombenzoylazotriphenylmethan*, hellgelbes Krystallpulver, Zers. bei 67—68°, sehr zersetzlich. Radikallsg. carminrot. *p-Brombenzpinakolin*, F. 181°. In CCl_4 entsteht *p-Brombenzoylchlorid*. — *p-Toluylhydrazotriphenylmethan*, $C_{27}H_{24}ON_2$. Mit p-Toluylhydrazid in k. Pyridin, Ä. zusetzen, Pyridin mit HCl entfernen. Aus Bzl., F. 136—139°. — *p-Toluylazotriphenylmethan*, F. 60° (Zers.), sehr zersetzlich. Radikallsg. tiefrot. — *p-Dimethylaminobenzoesäure*. Aus Michlerschem Keton mit Natronkalk im Salpeterbad (Temp. bis 360°), mit A. extrahieren. — *p-Dimethylaminobenzoylhydrazotriphenylmethan*, $C_{28}H_{27}ON_3$. Mit dem Hydrazid des vorigen in Pyridin. Aus Bzl., F. 192—195°, zwl. — *p-Dimethylaminobenzoylazotriphenylmethan*, $C_{28}H_{25}ON_3$, gelbe Krystalle durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit A. (Kältemischung), F. 77° (Zers. zu dunkelroter Fl.), weniger zersetzlich. Zers. in Lsg. bei 40—50° verläuft wie oben. B. von ca. 25% *Pinakolin* $C_{28}H_{25}ON$, aus Bzl. + A., F. 224—226°, wl. in A., Ä. — *Benzoylhydrazotri-p-tolylmethan*, $C_{29}H_{28}ON_2$. Aus Benzhydrazid u. Tri-p-tolylchlormethan in Bzl. (Wasserbad). Aus Bzl.-Lg., F. 206—208° (Zers.). — *Benzoylazotri-p-tolylmethan*, $C_{29}H_{26}ON_2$, F. 70—72° (Zers.), sehr zersetzlich. Bei den Spaltungen tritt — infolge der großen Reaktionsfähigkeit des Tritolylmethyls — nur die Orangefärbung des letzteren vorübergehend auf. B. von ca. 40% *Pinakolin* $C_{29}H_{26}O$, aus Bzl.-A., F. 148—149°. *Tri-p-tolylmethylperoxyd*, aus Bzl., F. 168—169°, wurde in geringer Menge u. nicht völlig rein erhalten. — *p-Toluylhydrazotri-p-tolylmethan*, Nadeln aus Bzl., F. 176—178°. — *p-Toluylazotri-p-tolylmethan*, $C_{30}H_{28}ON_2$, gelbe Krystalle, Zers. bei 60—65°. Spaltung in Lsg. schon bei 25°. B. von ca. 40% *Pinakolin* $C_{30}H_{28}O$, aus Bzl.-A., F. 145—146°. — *p-Dimethylaminobenzoylhydrazotri-p-tolylmethan*, F. gegen 180°. — *p-Dimethylaminobenzoylazotri-p-tolylmethan*, F. 69—70° (Zers.).

Triphenylmethylhydrazocarbonsäureäthylester, $C_{22}H_{22}O_2N_2$. Mit Hydrazincarbonsäureester in Pyridin + Ä. Aus A. oder Aceton, F. 145°, zwl. in Ä. — *Triphenylmethylazocarbonsäureäthylester*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Durch Schütteln des vorigen mit Ag_2O in Bzl. Hellgelbe Krystalle aus Bzl.-A. (nicht kochen!), F. 98° (Zers.), zwl. in A., recht beständig. Spaltung erfolgt erst in Lg. vom Kp. 80—100° unter Lichtrotfärbung (*Triphenylmethyl*). Im O-Strom entsteht als Hauptprod. *Triphenylessigester*, $C_{22}H_{20}O_2$, aus Bzl.-A., F. 118°, zl. in Ä.; ferner Triphenylmethylperoxyd u. *Peroxyddicarbonsäureester* (vgl. unten), der sich während der Spaltung mit dem verdampfenden PAe. verflüchtigt. — *Tri-p-tolylmethylhydrazocarbonsäureäthylester*, $C_{25}H_{28}O_2N_2$, aus A., F. 134—135°. — *Tri-p-tolylmethylazocarbonsäureäthylester*, $C_{25}H_{26}O_2N_2$, blaßgelbe Krystalle, F. 96° (Zers.). Der bei der Spaltung im O-Strom gebildete Peroxyddicarbonsäureester wurde durch Best. des direkt aus KJ-Eg. abgeschiedenen J u. des frei gewordenen A. mittels J u. KOH nachgewiesen. Bei der Spaltung werden erhebliche Mengen CO_2 gebildet. — *Peroxyddicarbonsäurediäthylester*. Aus $Cl \cdot CO_2C_2H_5$ in Chlf. u. Na_2O_2, nötigenfalls unter Zusatz von 1—2 Tropfen W. Mit W. waschen, nach Trocknen über $CaCl_2$ im Vakuum aus Bad von 10° eindampfen. Farbloses Öl von ozonähnlichem Geruch, Gehalt an reinem Prod. 80—88%. Bei Dest., selbst unter 1 mm, tritt teilweise Zers., manchmal Explosion ein. — *Azodibenzoyl* (aus Dibenzoylhydrazin-Hg u. Br) bleibt in sd. Lg.

(Kp. 80—110°) unverändert, liefert in sd. Xylol 25—30% des Gesamt-N unter gleichzeitiger B. von Dibenzoylhydrazin u. Spuren Benzaldehyd. Über die Herkunft des H läßt sich nichts sagen. Infolge der Haftfestigkeit der Azogruppe u. des großen Additionsvermögens, besonders für H, verhalten sich die Azodiacyle anders als die obigen Azoverbb. (Liebigs Ann. **446**. 31—48. 1925.) Lindenbaum.

Heinrich Wieland und **F. Gottwalt Fischer**, *Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.* IV. *Die Umsetzung der Silbersalze von Carbonsäuren mit Jod.* (III. vgl. vorst. Ref.) Nach Simonini (Monatshefte f. Chemie **14**. 81 [1893]) zerfallen die *Ag-Salze von Fettsäuren* beim Erhitzen mit J wie folgt:

$$2R\cdot CO_2Ag + J_2 = R\cdot CO_2R + CO_2 + 2AgJ.$$

Derselbe Autor hat auch beobachtet, daß die Ag-Salze schon bei tiefer Temp. J aufnehmen unter B. von Zwischenprodd., von denen er das aus Ag-Capronat isolieren konnte. Diese Prodd. entstehen, wie Vff. festgestellt haben, in fast allen Fällen, u. zwar nach der Gleichung:

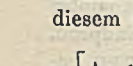
$$2R\cdot CO_2Ag + J_2 = (R\cdot CO_2)_2Ag,J + AgJ,$$

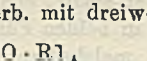
zerfallen mit W. glatt nach **I** u. beim Erhitzen größtenteils nach **II**:

$$3(R\cdot CO_2)_2Ag,J + 3H_2O = 6R\cdot CO_2H + 2AgJ + AgJO_3 \quad (I)$$

$$(R\cdot CO_2)_2Ag,J = R\cdot CO_2R + CO_2 + AgJ \quad (II).$$

Die Rk. **II** tritt bereits in der Fettsäurereihe nicht quantitativ, bei den Ag-Salzen *aromat. Säuren* in weit geringerem Umfange, bei denen der *Dicarbonsäuren — Glutar-* u. *Adipinsäure* ausgenommen — überhaupt nicht ein. — Für das intermediäre Auftreten freier *Acyloxylradikale*, $R\cdot CO\cdot O—$, hat sich kein Anzeichen auffinden lassen. Wahrscheinlich addieren sich zunächst 2 Moll. Ag-Salz an 1 Mol. J, u. aus dieser Verb. entsteht unter Abspaltung von AgJ obiges Zwischenprod. In diesem liegt sicher keine Valenzverb. mit dreiwertigem J (Simonini), sondern eine der beiden nebenst. Komplexverbb. vor. Vff. bevorzugen die erstere. Die Rk. **I** ist eine Hydrolyse, bei der die Acyloxylgruppen, ohne als Radikale aufzutreten, H aufnehmen u. das gebildete AgOJ sich zu Jodid u. Jodat disproportioniert. Für Rk. **II** ist nicht die Affinität zwischen Ag u. J, sondern die Labilität der Acyloxylreste maßgebend, da bei primärer B. von AgJ intermediär *Diacylperoxyde* zu erwarten wären, deren therm. Zers. im wesentlichen anders verläuft (vgl. unten). Außerdem zerfällt der Dibenzoxylkomplex teilweise in der Richtung:





$$Ag(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2J = C_6H_5\cdot CO_2Ag + C_6H_5J + CO_2.$$

Die Annahme, daß sich die Ester bei der Rk. **II** aus freien Acyloxylradikalen nach dem Schema $R\cdot CO\cdot O \longrightarrow R + CO_2$; $R\cdot CO\cdot O + R \longrightarrow R\cdot CO\cdot OR$ bilden, konnte experimentell ausgeschlossen werden, denn im Falle des *Ag-Triphenylacetats* war das intermediäre Auftreten auch von Spuren Triphenylmethyl nicht nachzuweisen. — Bei der therm. Zers. der Komplexe wird neben der Rk. **II** stets, auch bei peinlichstem Ausschluß von W., *freie Säure* zurückgebildet. Dies ist so zu erklären, daß die eine Acyloxylgruppe der anderen H entzieht. Diese geht dabei in harzige Prodd. über, aus denen in keinem Falle eine definierte Substanz isolierbar war. — Nach demselben Prinzip, aber in übersichtlicher Rk., zerfallen, wie schon Herzog u. Leiser (Monatshefte f. Chemie **22**. 357 [1902]) gefunden haben, die Ag-Salzkomplexe von *α-Oxysäuren*: Ein Rest sättigt sich mit einem H des anderen zur Säure, der andere zerfällt in CO_2 u. Aldehyd oder Keton, z. B.:

$Ag[O\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3]_2J \longrightarrow AgJ + CO_2 + CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + CH_3\cdot CHO.$ — Keine brauchbaren Resultate lieferten die Ag-Salze der *Croton-* u. *Zimtsäure*. — *Phenylpropiolsaures Ag* zerfällt schon unterhalb der Reaktionstemp. in CO_2 u. Phenylacetylensilber, als Endprodd. entstehen daher *Phenyljodacetylen* u. *Trijodstyrol*. — Die Komplexe der *Chol-* u. *Cholansäure* (übrigens auch der Crotonsäure) spalten

keine oder nur Spuren CO_2 ab, dagegen wird viel freie Säure gebildet. — Von den Ag-Salzen der *Dicarbonsäuren* reagieren nur die der *Glutarsäuren* (vgl. Windaus, Klänhardt u. Reverey, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3981; C. **1923**. I. 308) u. *Adipinsäuren* in n. Weise, u. zwar intermolekular unter B. von *γ*- u. *δ-Lactonen*, z. B.:

$$\left[Ag<\begin{matrix}O\cdot CO\cdot CH_2\\ O\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2\right]J = AgJ + CO_2 + \begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ |\\ O\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2 .\ —$$

Ag-Oxalat setzt sich mit J glatt zu AgJ u. 2 Moll. CO_2 um. — *Ag-Malonat* reagiert unübersichtlich. — Der Komplex aus *Ag-Succinat* zerfällt nach mehreren Richtungen. — Die Ag-Salze der *cis-* u. *trans-Hexahydrophthalsäure* liefern freie Säure u. harzige Prodd. — *Ag-Phthalat* bildet den n. Komplex $\left[Ag<\begin{matrix}O\cdot CO\\ O\cdot CO\end{matrix}>C_6H_4\right]J$ der bei 130° glatt in *Phthalsäureanhydrid* u. AgOJ (dieses weiter in AgJ u. $AgJO_3$) zerfällt. — Die Ag-Salze der *Fumar-* u. *Maleinsäure* bilden keine Komplexe u. liefern beim Erhitzen mit J außer CO_2 reichlich freie Säure.

Zum Schluß erörtern Vff. die Frage, ob ein Zusammenhang ihrer Ag-Salz-J-Rk. mit der Kolbeschen Elektrolyse fettsaurer Salze u. dem Zerfall der Diacylperoxyde (vgl. Fichter u. Mitarbeiter, ferner Gelissen u. Hermans) besteht, bei welchen beiden Vorgängen ebenfalls die Acyloxylgruppe eine hervorragende Rolle spielt. Die Frage ist zu verneinen. Die Esterbildung, die Hauptrk. beim Zerfall der Ag-Salz-J-Komplexe, tritt bei den beiden anderen Vorgängen in den Hintergrund, während der Zerfall $2R\cdot CO\cdot O \longrightarrow 2CO_2 + R\cdot R$, dem zweifellos die B. freier Acyloxylradikale vorhergeht, die Hauptrk. bildet. Bei der Ag-Salz-J-Rk. tritt in keinem Fall ein KW-stoff auf. Hier spaltet sich das CO_2 aus dem Gesamtkomplex ab, etwa wie aus der Malonsäure; in beiden Fällen überschreiten die das Endprod. ergebenden Bestandteile nicht das molekulare Kraftfeld. — Die von Fichter gegebene Erklärung für den Verlauf der Kolbeschen Elektrolyse halten Vff. für unwahrscheinlich.

Versuche. Die Umsetzung der Ag-Salze mit J erfolgt entweder in Suspension (Ä., PAe., Bzl., Xylol) oder in Mischung mit Quarzpulver. Tiefsd. Lösungsmm. werden nach B. des Komplexes abdest., der Rückstand im Bad erhitzt. Das gebildete CO_2 wird in $Ba(OH)_2$-Vorlagen absorbiert. — Essigsäure. Komplex unl., bei der Zers. mit W. entstehen daher AgJ u. $AgJO_3$ im Verhältnis 5 : 1. Bei der therm. Zers. ist weder indifferentes Gas noch CH_3J nachweisbar. — Capronsäure. Komplex in h. Lg. etwas l., daraus hellgelbe Nädelchen. Therm. Zers.: 42% von 2 Moll. CO_2, 71% *Amylcapronat*, *Capronsäure*. — Trichloressigsäure. Therm. Zers. bei 110° kompliziert, B. von *AgCl*. — Bernsteinsäuremonoäthylester. *Ag-Salz*, $C_3H_9O_4Ag$, Nadeln, zl. in W. Komplex in Ä. etwas l. Therm. Zers. bei 150°: 29% CO_2, reichlich *Bernsteinsäuremonoäthylester*, wenig *Bernsteinsäure*, *Maleinsäuremonoäthylester*, *Bernsteinsäureester* (entsprechend der Bernsteinsäure), ziemlich reichlich *Bernsteinsäureäthyl-β-carbäthoxyäthylester*, $CO_2C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, $Kp._{12}$ 166—171°. — Phenylessigsäure. Therm. Zers. bei 80°: 44% CO_2, 10% *Phenylessigsäure*, 68% *Phenylessigsäurebenzylester*, $C_{15}H_{14}O_2$, $Kp._{12}$ 175—176°, Kp. 318—320°. — Triphenylessigsäure. Therm. Zers. bei 80° in Bzl.: 48% CO_2, sehr wenig *Triphenylessigsäure*, fast quantitativ *Triphenylessigsäuretriphenylmethylester*, $C_{39}H_{30}O_2$, F. 183—184°. — Benzoesäure. Komplex unl., Zers. mit W. ergab genau die erwartete Zus. Therm. Zers. bei 150—180°: 34% CO_2, 30% *Benzoesäure*, ziemlich viel *Jodbenzol*, wenig *Benzoesäurephenylester* u. *Benzoesäure-p-jodphenylester*, ferner polymere Stoffe u. *Ag-Benzoat* (entsprechend dem Jodbenzol). Beim Erhitzen von Ag-Benzoat u. J ohne Lösungsm. entsteht auch etwas *p-Dijodbenzol*. — Glykolsäure. Kein Komplex erhältlich,

da Bildungs- u. Zerfallstemp. nahe zusammen liegen. Erhitzen der Komponenten in Bzl. ergibt 35% CO_2, *Glykolsäure*, *Formaldehyd*. — Milchsäure. Ebenso: 46% CO_2, *Milchsäure*, *Acetaldehyd*. — Mandelsäure. Ebenso: 47% CO_2, 46% *Mandelsäure*, 60% *Benzaldehyd*. — Benzilsäure. Komplex nachweisbar. Therm. Zers. bei 55—60°: 42% CO_2, 42% *Benzilsäure*, *Benzophenon*. — Bernsteinsäure. Komplex bildet sich langsam bei 80—90° in oder ohne Bzl. Therm. Zers. bei 150—170°: 29% CO_2, 32% *Bernsteinsäure*, ziemlich viel *Maleinsäure*, harzige Prodd., sehr wenig *CO*. — Adipinsäure. B. des Komplexes bei 90°. Therm. Zers. bei 150°: 34% CO_2, etwas *Adipinsäure*, ferner *δ-Valerolacton*, $C_5H_8O_2$, Kp.$_{13}$ 113—118°, zunächst in Form des Dimeren, das mit sd. methylalkoh. KOH zerlegt wird. — *Dibenzoylperoxyd* liefert, mit J zunächst 4 Stdn. auf dem Wasserbad, dann auf 110° erhitzt, wenig *Benzoesäure*, hauptsächlich neutrale Prodd., daraus ziemlich reichlich *Jodbenzol*, etwas *Diphenyl*. (Liebigs Ann. **446**. 49—76. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Lindenbaum.

A. Orechow und **M. Tiffeneau**, *Über die Hydrobenzoinumlagerung. II. Untersuchung des symmetrischen Anisylphenylglykols (p-Methoxyhydrobenzoins)*. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 1832; C. **1924**. I. 1515.) Die Dehydratation eines Hydrobenzoins kann theoret. nach zwei Richtungen verlaufen, je nachdem das sich abspaltende OH dem benachbarten C oder O das H-Atom entreißt:

I. $R\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot R \longrightarrow R\cdot CH:C(OH)\cdot R \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$

II. $R\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot R \longrightarrow R\cdot CH(O)\cdot CH\cdot R \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$

Im Falle I. (Vinyldehydratation) entsteht ohne Umlagerung ein Keton, im Falle II. (Pinakolindehydratation) unter Hydrobenzoinumlagerung ein Aldehyd. In der aliphat. Reihe ist I. die Regel, in der aromat. wurde bisher nur II. beobachtet. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei ungleichem R nur I. zu zwei verschiedenen Prodd. führen kann. Diese Rk. ermöglicht daher, die Affinitätsbeträge zweier Radikale miteinander zu vergleichen, denn dasjenige OH wird labiler sein u. sich abspalten, welches mit dem die größere Affinität beanspruchenden Radikal an demselben C haftet. Vff. haben das *p-Methoxyhydrobenzoin* (III.) untersucht, das in zwei stereoisomeren (wahrscheinlich den beiden rac.) Formen erhalten wurde. Beide liefern bei der Dehydratation *p-Methoxydesoxybenzoin* (IV.) u. *p-Anisylphenylacetaldehyd* (VI.), der zum Vergleich auch synthet. dargestellt wurde. Die Dehydratation von III. verläuft also sowohl nach I. wie nach II. Daß nach I. neben IV. nicht auch V. entsteht, beweist, daß das mit dem Anisyl am gleichen C haftende OH lockerer gebunden ist als das andere u. Anisyl demnach mehr Affinität beansprucht als C_6H_5, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Unterss. Außerdem ergibt sich, daß die Einführung von OCH_3 auch aromat. Hydrobenzoine zur Vinyldehydratation (I.) befähigt.

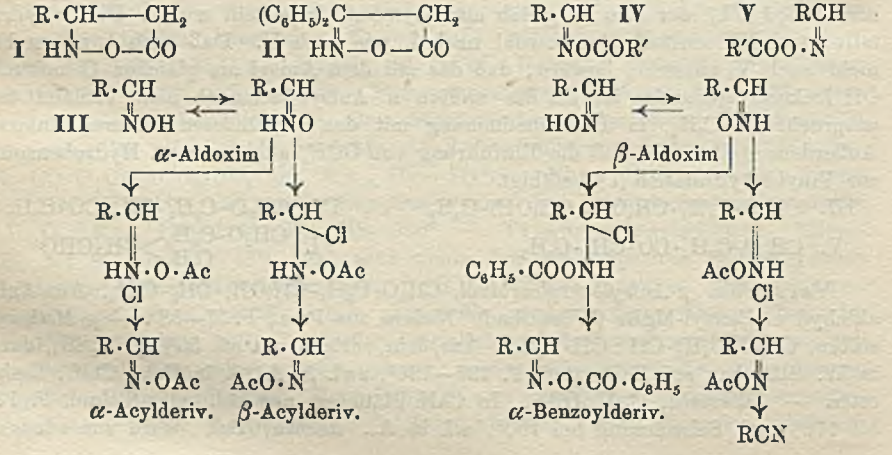
III. $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ IV. $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$

V. $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ VI. $\begin{matrix}CH_3O\cdot C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$

Versuche. *p-Anisylbenzylcarbinol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Aus Anisaldehyd u. Benzyl-MgBr (Wasserbad). Nadeln aus PAe., F. 57—58°. — *p-Methoxystilben*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Aus dem vorigen mit sd. 50%ig. H_2SO_4, dann in W. Blättchen aus Essigester, F. 135—136°, swl. in A., l. in Bzl., Chlf., Essigester. — *Dibromid*, $C_{15}H_{14}OBr_2$. In Chlf. Blättchen aus Bzl. oder Toluol, F. 175 bis 176° nach Schwärzung bei 150°, wl. in A., Aceton, Bzl. Wird von sd. wss.

Aceton in Ggw. von $CaCO_3$ wieder in das vorige übergeführt. — *p-Methoxytolan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_5$. Aus dem vorigen mit sd. wss. K_2CO_3-Lsg. Blättchen aus A. oder Bzl.-PAe., F. 89—90°, ll. in Ä., Bzl., h. A., swl. in PAe. Addiert nur 1 Br_2 zu einem *Dibromid*, aus Bzl., F. 166—167° (Zers.). — *p-Anisylphenylacetaldehyd* (VI.). Aus a. p-Anisylphenyläthylenjodhydrin (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 430; C. **1925**. II. 290) u. pulverigem KOH in Ä. (Zimmertemp., mehrere Tage), nach Einengen mit Bisulfit behandeln, krystallisiertes Prod. mit Soda zerlegen. Dickes Öl, unl. in W., reduziert Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. u. wird von CrO_3 in Eg. zu p-Anisylphenylketon (F. 63—64°) oxydiert. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 127—128°. — *p-Methoxyhydrobenzoine*, $C_{15}H_{16}O_3$ (III.). Aus p-Methoxystilbendibromid u. Na-Acetat in sd. Eg. (12 Stdn.), in W. gießen, ausäthern, Ä.-Rückstand nach 24 Stdn. (teilweise krystallisiert) mit wenig A. behandeln, *festes Diacetat* (F. 65—75°) mit sd. alkoh. KOH verseifen, Prod. aus Bzl., dann viel W. umkrystallisieren. Man erhält so die eine Form von III. in Nadeln, F. 111—112°, sll. in A., Ä., Aceton, ll. in h. Bzl., wl. in W. H_2SO_4-Lsg. violettrot. Die alkoh. Mutterlauge des obigen Diacetats enthält ein *öliges Diacetat* u. liefert nach Verseifung die andere Form von III., Blättchen aus Bzl., dann viel W., F. 134—135°, viel weniger l. als das Isomere. H_2SO_4-Lsg. violettrot. — Zur Dehydratation wird III. (beide Formen) mit 20%ig. H_2SO_4 2 Stdn. gekocht, ausgeäthert, Ä.-Rückstand nach 24 Stdn. mit wenig Ä. behandelt. Die Krystalle bestehen aus *p-Methoxydesoxybenzoin* (IV.), Blättchen aus A., F. 98—99° (l. c.); *Oxim*, Nadeln aus A., F. 133—134°. Die äth. Mutterlauge liefert VI. in Form seines Semicarbazons. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1410—20. 1925. Paris, Hôpital Boucicaut.) Lindenbaum.

Oscar L. Brady und **Gerald Patrick Mc Hugh**, *Isomerien der Oxime.* XXIII. *Acylderivate.* (XXII. vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1357; C. **1925**. II. 2268.) Vff. geben eine eingehende Zusammenstellung der theoret. Resultate des Studiums der Einw. von Acylderivv. auf *Aldoxime*. Verss. durch die Einw. von Keten auf Aldoxime zu theoret. eindeutigen Resultaten zu gelangen, schlugen fehl, indem α-Aldoxime mit dem Reagens nicht Acetyl-β-aldoxime, sondern Acetyl-α-aldoxime liefern. (Phenylcarbimid verursacht bei der Rk. Umkehrung der Konfiguration.) Wenn sich Keten an die Doppelbindungen C : N u. N : O ähnlich dem Phenylcarbimid anlagern würde, müßte ein Aryl-i-oxazolidon **I** entstehen, dieses könnte dann durch Umlagerung das Acetylaldoxim oder unter Eg.-Abspaltung das entsprechende Nitril liefern. Es gelingt jedoch nicht, eine Verb. vom Typus **II** zu

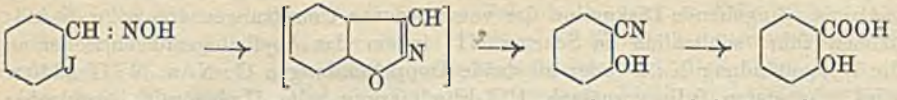


fassen, sondern lediglich das Acetyldiphenylketoxim. Die Einw. von Phenylcarbamylchlorid auf das Na-Salz der α-Aldoxime liefert das Carbanilidoderiv. des α-Oxims. Eingehende Diskussion der verschiedenen Umsetzungen von α- u. β-Aldoximen führt schließlich zu Schema III, indem das Acylhalogenid entweder an die Doppelbindung N : O oder an beide Doppelbindungen C : N u. N : O addiert wird. Im ersten Falle verursacht HCl-Eliminierung keine Umlagerung, wohl aber im zweiten Falle. Die gelben Verbb., welche aus Arylcarbimiden u. β-Oximen entstehen, bilden sich zunächst durch Addition an die C : N-Bindung allein (IV) u. lagern sich dann weiter in V um.

Die Einw. von Benzoylchlorid auf α-Aldoxime führt ausschließlich zu Derivv. der α-Reihe. *Benzoyl-o-nitrobenzaldoxim*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, aus A., F. 112°. — *Benzoyl-p-nitrobenzaldoxim*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, aus Aceton, F. 196°. — *Benzoyl-3,4-methylendioxy-α-benzaldoxim*, $C_{14}H_{10}O_4N$, aus Eg., F. 168°. — *Benzoyl-o-methoxy-α-benzaldoxim*, $C_{15}H_{13}O_3N$, aus A., F. 96°. — *Benzoyl-p-dimethylamino-α-benzaldoxim*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, aus A. u. W., F. 138°. Die Einw. von Benzoylchlorid auf β-Aldoxime führt, auch bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln, ausschließlich zu Derivv. der α-Reihe. 3,4-Methylendioxy-α-benzaldoxim liefert mit Keten in äth. Lsg. *Acetyl-3,4-methylendioxy-α-benzaldoxim*, $C_{10}H_9O_4N$, aus A., F. 105°. Analog auch *Acetyl-m-nitro-α-benzaldoxim* u. *Acetyl-p-nitro-α-benzaldoxim*. 3,4-Methylendioxy-β-benzaldoxim liefert mit Keten in äth. Lsg. u. nachfolgender Verseifung mit 2-n. NaOH 3,4-Methylendioxy-α-benzaldoxim, m-Nitro-β-benzaldoxim analog m-Nitro-α-benzaldoxim. Diphenylketoxim liefert mit Keten *Acetyldiphenylketoxim*, aus PAe., F. 74°. β-Aldoxime liefern in Essigsäureanhydrid gel., nach 5 Min. auf —20° abgekühlt u. die Acetylderivv. mit 2-n. NaOH behandelt die entsprechenden Nitrile u. aus der alkal. Lsg. mit NH_4Cl die β-Aldoxime. — *Acetyl-o-nitro-β-benzaldoxim*, $C_9H_8O_4N_2$, F. 73°. (Ferner eine Reihe bereits von Hantzsch [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 38 [1891] u. Ztschr. f. physik. Ch. **13**. 509 [1894]] hergestellter Verbb.) Mit Diazoessigester reagieren α-Aldoxime nicht, β-Aldoxime lagern sich zum Teil um. 3,4-Methylendioxy-α-benzaldoxim liefert mit Phenylcarbimid *Carbanilido-3,4-methylendioxy-α-benzaldoxim*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$, aus Bzl.-PAe., F. 104° (Zers.). 3,4-Methylendioxy-β-benzaldoxim gibt analog *Carbanilido-3,4-methylendioxy-β-benzaldoxim*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, nicht umkrystallisiert, F. 84° (Zers.). (Umkrystallisieren führt zu teilweiser Umlagerung u. drückt den F.) Ferner analog *Carbanilido-p-nitro-α-benzaldoxim*, F. 148—150°, *Carbanilido-p-methoxy-α-benzaldoxim*, F. 103°, *Carbanilido-o-nitro-α-benzaldoxim*, aus PAe., F. 119°, u. *Carbanilido-o-methoxy-α-benzaldoxim*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, aus Bzl. + PAe., F. 107° (Zers.). Das Na-Salz des o-Methoxy-α-benzaldoxims liefert in Chlf. mit Diphenylcarbamylchlorid *Diphenylcarbamyl-o-methoxy-β-benzaldoxim*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$, aus PAe. + 10% Bzl., F. 124° (Zers.). α-Zimtaldoxim gibt mit Chlorkohlensäureäthylester *Carboäthoxy-α-zimtaldoxim*, $C_{12}H_{13}O_3N$, aus Bzl.-PAe., F. 64°, α-Zimtaldoxim u. α-Naphthylcarbimid geben in Ä. *α-Naphthylcarbamyl-α-zimtaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, aus Aceton u. W., F. 152° (Zers.). Analog aus β-Zimtaldoxim das gelbe *α-Naphthylcarbamyl-β-zimtaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, F. 125° (Zers.), läßt sich nicht umkrystallisieren, aus Aceton mit W. gefällt entsteht das *farblose α-Naphthylcarbamyl-α-zimtaldoxim*, F. 125° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2414—27. 1925. London, Ralph Forster Lab.) Taube.

Oscar L. Brady, Antoinette N. Cosson und **Arthur J. Roper**, *Isomerien der Oxime.* XXIV. *4-Methoxy-3-methyl, 3-Nitro-4-methyl und einige o-substituierte Benzaldoxime.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen das Verh. von o-Halogen u. o-Äthoxybenzaldoximen bezüglich ihrer Umlagerung. o-Chlor- u. o-Brom-α-benzaldoxime liefern leicht über die Hydrochloride die β-Derivv., nicht jedoch o-Jod- u. o-Äthoxy-α-benzaldoxime. Die Einw. von Alkalien auf o-Halogenbenzaldoxime

führt wahrscheinlich über ein Benz-i-oxazol, so im Falle des o-Jod-α-benzaldoxims wie folgt:



Aus o-Chlorbenzaldehyd lassen sich mit Hydroxylamin α-Chlorbenzaldoxim u. β-Chlorbenzaldoxim herstellen. α-Chlorbenzaldoxim gibt in Ä. gel. mit HCl ein *Hydrochlorid*, $C_7H_7ONCl_2$, F. 108° (Zers.). Mit 2-n. Na_2CO_3 entsteht das α-Oxim zurück. o-Bromtoluol in Essigsäureanhydrid, Eg. u. H_2SO_4 gel. liefert mit CrO_3 in Eg. bei 10° *o-Brombenzylidendiacetat*, $C_{11}H_{11}O_4Br$, aus A., F. 84—86°. Daraus durch Verseifen mit HCl u. Oximieren o-Brom-α-benzaldoxim, F. 102°. — *Acetyl-o-brom-α-benzaldoxim*, $C_9H_8O_2NBr$, aus Aceton u. W., F. 66°. Das α-Oxim gibt mit HCl in Chlf. u. nachfolgender Hydrolyse mit 2-n. NaOH *o-Brom-β-benzaldoxim*, C_7H_6ONBr, aus Bzl., F. 126°. In Ä. gel. gibt das α-Oxim ein *Hydrochlorid*, $C_7H_7ONClBr$, F. 115° (Zers.), welches mit Na_2CO_3 das α-Oxim zurückbildet. o-Jod-α-benzaldoxim gibt ein *Hydrochlorid*, F. 100—102°, welches jedoch kein β-Deriv. liefert. o-Jod-α-benzaldoxim gibt 2 Stdn. mit 30% NaOH erhitzt Salicylsäure. o-Äthoxy-α-benzaldoxim, F. 58°, wie das o-Chlorderiv. hergestellt, läßt sich über das Hydrochlorid nicht zu β-Derivv. umlagern. 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd gibt oximiert *4-Methoxy-3-methyl-α-benzaldoxim*, aus PAe., F. 71°, *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{13}O_3N$, aus PAe., F. 70°. Das α-Oxim liefert mit Essigsäureanhydrid gekocht *4-Methoxy-3-methylbenzonitril*, C_9H_9ON, aus A., F. 51—52°, mit 2-n. NaOH daraus *4-Methoxy-3-methylbenzoesäure*, $C_9H_{10}O_3$, aus A., F. 192°. Das α-Oxim gibt in Chlf. mit HCl ein *Hydrochlorid*, $C_9H_{12}O_2NCl$, F. 171° (Zers.), u. dieses mit 2-n. NaOH *4-Methoxy-3-methyl-β-benzaldoxim*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Aceton u. W., F. 121°. 3-Nitro-4-methylbenzaldehyd gibt oximiert *3-Nitro-4-methyl-α-benzaldoxim*, $C_8H_8O_3N_2$, aus A., F. 118 bis 120°, *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, aus Aceton u. W., F. 104°. Das α-Oxim liefert in Chlf. mit HCl ein *Hydrochlorid*, $C_8H_9O_3N_2Cl$, F. 140° (Zers.), daraus mit 2-n. NaOH u. NH_4Cl *3-Nitro-4-methyl-β-benzaldoxim*, $C_8H_8O_3N_2$, aus Aceton u. W., F. 135°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2427—32. 1925. London, Ralph Forster Lab.) Ta.

Ch. Courtot und **A. Dondelinger**, *Über Basen der Indanreihe.* Darst. u. Eigenschaften dieser Basen sind im wesentlichen schon nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France referiert (vgl. C. **1923**. III. 1410; **1924**. I. 1785; **1925**. I. 1563). Nachzutragen ist: Das *Indanylamin* u. seine N-Alkylderivv. sind dem ac. Tetrahydro-β-naphthylamin u. seinen Derivv. ähnlich u. verhalten sich wie starke aliphat. Amine, indem sie auf Lackmus u. Phenolphthalein reagieren, CO_2 aus der Luft anziehen, mit HCl Nebel entwickeln u. auch mit schwachen Säuren Salze geben. — Methyl- u. Dimethylamin reagieren mit Chlorindan bedeutend schneller u. liefern bessere Ausbeuten als Äthyl- u. Diäthylamin. Etwas ähnliches hat Menschutkin beim Allylbromid beobachtet. — *Diindanylmethylamin*, $C_{19}H_{21}N$. Aus Indanylmethylamin u. Chlorindan (Wasserbad). Man dest. unter 15 mm bis 130° ab, krystallisiert den Rückstand aus A. um u. reinigt über das Hydrochlorid. Prismen aus A., F. 92—93°. Löslichkeit bei 16° in %: A. 1, Ä. 35, Bzl. 150, Chlf. 80, Nitrobenzol 100, CS_2 100. — Die Benzylierung des Indanylmethylamins wird analog ausgeführt. Die Eigenschaften der Base sind schon beschrieben. — *Indanylphenylamin*, $C_{15}H_{15}N$, Stäbchen aus A., F. 42—43°. Löslichkeit bei 15° in %: A. 4, Ä. 90, Bzl. 115, Chlf. 65, Nitrobenzol 85, CS_2 105. — *Indanyl-o-tolylamin*, $C_{16}H_{17}N$. Löslichkeit bei 19° in %: A. 3, Ä. 20, Bzl. 75, Chlf. 55, Nitrobenzol 40, CS_2 55. — *Indanyl-p-tolylamin*, $C_{16}H_{17}N$. Löslichkeit bei 19° in %: A. 4, Ä. 35, Bzl. 75, Chlf. 65, Nitrobenzol 55, CS_2 80. — *Indanyldiphenylamin*, $C_{21}H_{19}N$. Bei der Einw. von Diphenylamin auf Chlorindan wird

letzteres fast vollständig in HCl u. Inden, das sich teilweise polymerisiert, zerlegt. Obige Base entsteht nur in ganz geringer Menge u. wird aus dem Rückstand der Vakuumdest. mit Ä. isoliert. Nadeln aus Lg., F. 85—86°, ll. in Ä., wl. in Lg. — Bemerkenswert ist, daß die aromat. Amine mit Chlorindan viel lebhafter reagieren als die aliphat. Vff. sind der Ansicht, daß die H-Atome am N der aromat. Amine lockerer sitzen, weil Aryle dem N mehr Affinität entziehen als Alkyle. — *Indanyl-o-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, orangefarbige Nadeln aus A., F. 87—88°, nach Abkühlen u. Erstarren F. 92,5—93,5°. Letzterer F. wird beim Umkrystallisieren aus Ä. sofort beobachtet. Es scheint sich um zwei Formen zu handeln, Krystall-A. liegt nicht vor. Löslichkeit bei 17° in %: A. 1, Ä. 5, Bzl. 40, Chlf. 20, Nitrobenzol 25, CS_2 20. — *Indanyl-m-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, orangefarbige Blättchen aus Ä., F. 137—138°, aus A., F. 127—128°, nach Wiedererstarren F. 137—138°. Löslichkeit bei 17° in %: A. 0,2, Ä. 0,8, Bzl. 2, Chlf. 3, Nitrobenzol 3, CS_2 1. — *Indanyl-p-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Darst. am besten in sd. Bzl. Perlmutterglänzende gelbe, rosenrot dichroit. Prismen aus A., F. 126—127°. Löslichkeit bei 17° in %: A. 0,5, Ä. 3, Bzl. 6, Chlf. 16, Nitrobenzol 14, CS_2 1—2. — Die Nitraniline reagieren mit Chlorindan viel träger als Anilin u. seine Homologen. Am wenigsten macht sich der Einfluß des NO_2 beim m-Nitranilin bemerkbar. Di- u. Tri-nitranilin reagieren nicht mit Chlorindan, letzteres spaltet HCl ab. — *Indanyl-α-naphthylamin* selbst konnte nur als dickes rotbraunes Öl erhalten werden. Aus der äth. Lsg. fällt HCl-Gas das *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{18}NCl$, als rosafarbiges, gegen Feuchtigkeit höchstempfindliches Pulver, aus sehr verd. Lsg. in Krystallen. — *Diindanyl-β-naphthylamin*, $C_{28}H_{25}N$, bildet sich unter denselben Bedingungen wie das vorige, während ein Indanyl-β-napthylamin so nicht erhältlich ist. Mikrokrystallin. Pulver aus Ä., dann A.-Bzl., F. 169—170°. *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{26}NCl$, rosafarbige Flocken. Zerlegt man das Salz mit alkoh. KOH u. gießt in W., so erhält man ein rosafarbiges amorphes Pulver von der Zus. der Base, das aber unscharf bei ca. 60° schm. u. nicht umzukrystallisieren ist. — Kondensationen des Chlorindans mit α-Aminoanthrachinon, Sulfanilsäure u. Naphthionsäure verliefen negativ.

Die elektrochem. Unters. der *Hydrochloride* dieser Indanbasen ist schon nach Bourgeaud u. Dondelinger (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 1159; C. **1925**. I. 1165) referiert. Das Verf. wird ausführlich beschrieben (Abb. im Orig.) Die Salze werden durch Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsgg. der Basen dargestellt, nur die der stärkeren aliphat. Indanylamine kann man auch aus wss. Lsg. erhalten. Bei den NO_2-haltigen Basen arbeitet man besser in Bzl.; die o-Nitroverb. wird unter Abspaltung von o-Nitranilinhydrochlorid zers. *Indanylaminhydrochlorid* schm. bei 207—208°. — Von der Methyl-, Dimethyl-, Äthyl-, Benzylmethyl-, Phenyl-, o- u. p-Tolylverb. konnten in äth. Lsg. *saure Oxalate*, dagegen keine neutralen, erhalten werden. Sie sind ll. in W., scheinbar ohne Dissoziation. — Die opt. Unters. der Indanbasen ist bereits nach Bull. Soc. Chim. de France (C. **1925**. I. 1563) referiert. — Zur Einw. der Halogenwasserstoffsäuren auf Inden vgl. das Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences (C. **1925**. I. 647). *α-Chlorindan* wird durch Sättigen von Inden mit HCl-Gas bei — 18° u. Beseitigen des überschüssigen HCl im Vakuum bei Zimmertemp. erhalten. Ausbeute 95—97%. Dest. ist zu vermeiden, da hierbei stets etwas Diinden entsteht. Das Präparat muß für die Synthesen immer frisch bereitet werden, da es langsam in HCl u. polymeres Inden zerfällt. Ebenso werden *α-Brom-* u. *α-Jodindan* dargestellt. Nach Beseitigung des überschüssigen H-Hal ist genau 1 Mol. H-Hal aufgenommen worden. Das HJ wird am begierigsten, das HCl am wenigsten schnell addiert. α-Jodindan ist eine schwere, vicose, rötliche, an der Luft stark rauchende Fl. — Das von Vff. gewonnene fl. *Diinden*, $C_{18}H_{16}$, $Kp._{14}$ 213 bis 217°, wird bei der Dest. über Ätzkalk zu Inden depolymerisiert u. ist wahrscheinlich mit dem krystallisierten Diinden von Weissgerber (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. **44**. 1438 [1911]) isomer. — Der Zerfall der α-Halogenindane kann verglichen werden mit dem der Aldole, Benzofulvanole (Courtot, Dissert., Nancy [1915]) u. gewisser tertiärer Alkohole (Grignard u. Escourrou, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1860; C. **1924**. I. 36). (Ann. de Chimie [10] **4**. 222—92. 293—369. 1925.) Lindenbaum.

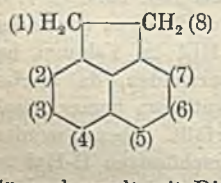
W. Ipatjew und **N. Kljukwin**, *Polymerisationserscheinungen unter der gemeinschaftlichen Einwirkung von Eisen und Aluminiumoxyd bei hohen Temperaturen und Drucken.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 233—44. 1925. — C. **1925**. I. 1190.) Bi.

W. Ipatjew und **N. Kljukwin**, *Die Pyrogenisation des Naphthalins unter der gemeinschaftlichen Wirkung zweier Katalysatoren, der Oxyde von Nickel und Aluminium.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 245—48. 1925. — C. **1925**. I. 1190.) Bikerman.

George Hallatt Christie und **Robert Charles Menzies**, *Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie.* II. *Titrationen.* (I. vgl. Menzies u. Wilkins, Journ. Chem. Soc. London **125**. 1148; C. **1924**. II. 636.) Vff. stellen durch Titration organ. Säuren mit einer eingestellten Thallohydroxydlsg. u. Phenolphthalein als Indicator eine Reihe von neuen Thalliumsalzen her, welche durch ihre Schwerlöslichkeit u. charakterist. Krystallformen eventuell für mikrochem. Unterss. geeignet erscheinen.

Fumarsaures Tl, $C_4H_2O_4Tl_2$, längliche Prismen, F. 268° (Zers.), wl. in W. *Maleinsaures Tl*, $C_4H_2O_4Tl_2$, dicke Prismen, F. 164—166°, ll. in W. *Bernsteinsaures Tl*, $C_4H_4O_4Tl_2$, Platten, F. 246—248°. *Phthalsaures Tl*, $C_8H_4O_4Tl_2$, Prismen, F. 268 bis 270°. *Palmitinsaures Tl*, verhält sich von 116° (Erweichen) bis 170° (F.) zwischen gekreuzten Nicols wie eine anisotrope Fl. Lsgg. von Weinsäure u. Thalloverbb. geben alkal. gemacht *Tetrathalliumtartrat*, $C_4H_2O_6Tl_4$, *Tl-Salz des Acetessigesters*, $C_9H_9O_3Tl$, F. 91—92°, ll. in organ. Lösungsmm. *Tl-Salz des Benzoylacetons*, $C_{10}H_9O_2Tl$, aus Aceton F. 103—105°, wl. in Ä. *Tl-Salz des m-Kresols*, C_7H_7OTl, F. 187°. Analog auch die Salze des *p*- u. *o-Kresols*; die o-Verb. löst sich am leichtesten in W. *Tl-Salz des Resorcinmonomethyläthers*, $C_7H_7O_2Tl$, F. 146—148°. *Tl-Salz des Guajacols*, rhomboedr. Platten, F. 160—161°. *Tl-Salz des α-Naphthols*, $C_{10}H_7OTl$, F. 180—190°. *Tl-Salz des Vanillins*, $C_8H_7O_3Tl$, F. 193—201°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2369—73. 1925. Bristol, Univ.) Taube.

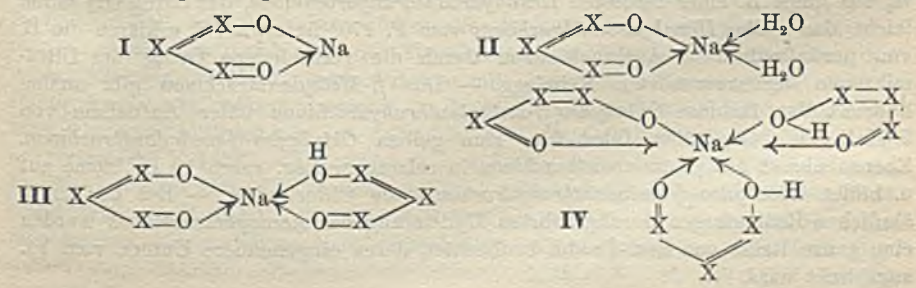
Gilbert T. Morgan und **Victor E. Yarsley**, *Untersuchungen in der Acenaphthenreihe.* IV. *Aminoacenaphthensulfonsäuren.* (III. vgl. S. 927.) *Acenaphthen-4-sulfonsäure* (über die von den Vff. angewandte Bezifferung des Acenaphthens vgl. nachsteh. Schema) ergibt bei der Nitrierung die *5-Nitroacenaphthen-4-sulfonsäure*, die bei der Red. die *5-Aminoacenaphthen-4-sulfonsäure* liefert; letztere ergibt eine unstabile Diazoverb., die sich unter B. eines Sultons zers. Da diese Rk. für die peri-Aminonaphthalinsulfonsäure charakterist. ist, ist somit auch die Konst. dieser Aminoacenaphthensulfonsäure bestimmt. Letztere ist das einzige Reaktionsprod. bei der Anwendung von Fe u. angesäuertem W. als Reduktionsmittel; mit Na-Hyposulfit erfolgt neben der Red. teilweise Sulfonierung, wobei die *4-Aminoacenaphthen-3,5-disulfonsäure* entsteht. — Die Sulfonierung des *4-Aminoacenaphthens* mit 80%ig. H_2SO_4 ergab die *4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure*, die sich diazotieren u. mit β-Naphthol u. reaktionsfähigen Aminen zu Azoverbb. kuppeln läßt. Beim Kochen mit angesäuertem W. verliert die Diazoverb. N, jedoch ohne ein Sulton zu bilden. Die Säure kuppelt mit Diazoverbb. zu Aminoazoderivv., woraus sich ergibt, daß die o-Stellung zur Aminogruppe (die 3-Stellung) frei ist; die Sulfogruppe befindet sich danach in der 2-Stellung; jedoch ist die 7-Stellung nicht ganz ausgeschlossen. Fleischer u. Schranz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3253; C. **1923**. I. 315) haben diese Säure als peri-Form aufgefaßt. — Die Red. des *4-Nitroacenaphthens* mit Na-



Hyposulfit u. überschüssigem Na-Bisulfit ergab als Hauptprod. 4-Aminoacenaphthen neben geringen Mengen *4-Aminoacenaphthen-3-sulfonsäure*.

Versuchsteil. *Acenaphthen-4-sulfonsäure*, aus Acenaphthen u. der gleichen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 (12 Stdn., 100°). — *5-Nitroacenaphthen-4-sulfonsäure*, $C_{12}H_9O_5NS$, aus vorigem (10 g) u. 6 ccm HNO_3 (D. 1.49) (+ 1 ccm Eg.), 15 Min. bei Zimmertemp. (unter 25°). — *4-Aminoacenaphthen-3,5-disulfonsäure*, $C_{12}H_{11}O_6NS_2$, aus vorigem durch Red. mit Na-Hyposulfit in wss.-alkoh. Lsg. (bis zur Entfärbung kochen); ergibt bei der Diazotierung eine hellgrüne Diazoverb., die beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 unter N-Abspaltung in das *Sulton*, $C_{12}H_8O_6S_2$, übergeht. — *4-Aminoacenaphthen-5-sulfonsäure*, $C_{12}H_{11}O_3NS$, aus 4-Nitroacenaphthen-5-sulfonsäure durch Red. mit Fe u. verd. HCl; kuppelt mit Diazoniumsalzen; mit Acenaphthen-4-diazoniumchlorid entsteht das Na-Salz der *Verb.* $C_{24}H_{19}O_3N_3S$, die Wolle u. Seide braun färbt. — *4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure*, aus 4-Aminoacenaphthen u. 80%ig. H_2SO_4 (3 Stdn. Wasserbad); gibt bei der Diazotierung bei 20° eine *Diazoverb.*, $C_{12}H_8O_3N_2S$, olivgrüne, seidige Nadeln, die beim Kochen kein Sulton bildet, sondern in *4-Oxyacenaphthen-2-sulfonsäure* übergeht. — *4-Benzoylaminoacenaphthen-2-sulfonsäure*, $C_{19}H_{15}O_4NS$, Na-Salz, hellbraune Tafeln. — *Azoverb.* $C_{18}H_{13}O_6N_4SNa$, aus 4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure u. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, dunkelrot, aus A. — *Azoverb.* $C_{24}H_{18}O_3N_3SNa$, aus 4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure u. diazotiertem 4-Aminoacenaphthen in verd. Essigsäure, rotbraun, aus A. — *Azoverb.* $C_{22}H_{15}O_4N_3SNa$, aus diazotierter 4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure u. β-Naphthol in alkal. Lsg., dunkelrot. — *Aminoazoverb.* $C_{24}H_{18}O_3N_3SNa$, aus diazotierter 4-Aminoacenaphthen-2-sulfonsäure u. 4-Aminoacenaphthen (+ Na-Acetat), dunkelbläulichrot. — *4-Aminoacenaphthen-3-sulfonsäure*, als Nebenprod. bei der Red. des 4-Nitroacenaphthens mit Na-Hyposulfit in alkoh.-wss. Lsg. erhalten, kuppelt nicht mit Diazoverbb., ist selbst nur schwer diazotierbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T. 513—15. 1925. Birmingham, Univ.) Zander.

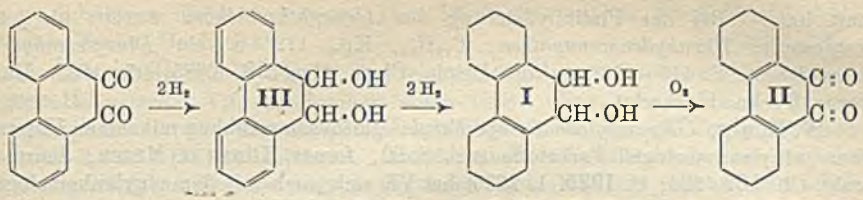
Nevil Vincent Sidgwick und **Frederick Mason Brewer**, *Koordinationsverbindungen der Alkalimetalle.* II. (I. vgl. Sidgwick u. Plant, Journ. Chem. Soc. London **127**. 209; C. **1925**. I. 1603.) Nachdem früher (l. c.) eine 4-kovalente Alkaliverb. des ps-Indoxylspiro-cyclo-pentans beschrieben worden ist, untersuchen Vff. nunmehr die B. von Chelatringen (Chelat = krebsscherenförmig) der Alkalikovalentverbb. einfacher β-Diketone, β-Ketonester, o-oxyaromat. Ester u. Aldehyde u. o-Nitrophenole, deren Alkaliverbb. bis jetzt als Salze betrachtet worden sind. Es kommen vier Möglichkeiten in Frage, die sich durch die Formeln I—IV darstellen lassen. Vff. unterscheiden zwischen 1. echten Salzen (unl. in organ. Lösungsmm., l. in W., Zers. ohne F.), 2. nichtpolaren Chelatverbb., welche schnell in die stabilere, ionisierte Form 1 übergehen, u. 3. in der nicht polaren Form stabilen Verbb. (l. in organ. Lösungsmm., F. ohne Zers.). Die meisten dieser Verbb. gehören Klasse 1 an, so alle Li-Verbb. (s. u.). Die Na-Verbb. des Acetessigesters u. Äthylacetessigesters gehören zu 3. ebenso die K-Verbb. des Acetessigesters, Cyan-



essigesters u. des Benzoylacetons. Ferner lassen sich von den Chinizarinalkalisalzen mit Salicylaldehyd 6-Kovalentverbb. der Alkalimetalle herstellen.

Die *Na-Verb. des Benzoylacetons*, $C_6H_5 \cdot C(ONa):CH \cdot CO \cdot CH_3$, verhält sich wie ein richtiges Salz, gibt aber aus 96%ig. A. umkrystallisiert eine *Verb.* $C_{10}H_9O_2Na \cdot 2H_2O$, welche sich in Toluol löst u. F. 115° zeigt, es liegt somit eine Verb. der Kovalenzzahl 4 (II) vor. Analog auch $C_{10}H_9O_2Li \cdot 2H_2O$, l. in Essigester. Wird zu NaOH in Ä. mit wenig W. suspendiert unter heftigem Rühren Acetessigester eingetragen, so fällt $C_6H_9O_3Na \cdot 2H_2O$ aus, l. in Bzl., F. 102°, beim Aufbewahren liefert die Verb. $C_4H_5O_3Na \cdot 2H_2O$, F. 82°, unl. in Bzl. — *Na-Acetylaceton* gibt aus verd. Aceton, A. oder Essigester umkrystallisiert $C_5H_7O_2Na \cdot 2H_2O$, l. in Essigester, ebenso $C_5H_7O_2K \cdot 2H_2O$. — *Li-Salicylsäuremethylester* liefert aus verd. A. umkrystallisiert $C_8H_7O_3Li \cdot 2H_2O$, l. in Essigester, F. 278°. Salicylaldehyd gibt mit LiOH *Li-Salicylaldehyd*, $C_7H_5O_2Li \cdot 2H_2O$, l. in Toluol, F. unscharf 228°. — *Na-Salicylaldehyd*, $C_7H_5O_2Na \cdot C_7H_6O_2$. Das Na-Salz des o-Nitrophenols liefert mit Salicylaldehyd die *Additionsverb.* $C_6H_4O_3NNa \cdot C_7H_6O_2$, l. in Toluol. Der Substanz kommt wahrscheinlich Formel III zu. Das K-Salz des o-Nitrophenols nimmt leicht W. auf u. bildet $2C_6H_4O_3NK \cdot H_2O$, wl. in Toluol, daraus mit Salicylaldehyd *Additionsverb.* $C_6H_4O_3NK \cdot C_7H_6O_2$. Ebenso liefert das *Na-Salz des 3-Nitro-o-kresols* mit Salicylaldehyd die *Additionsverb.* $C_7H_6O_3NNa \cdot C_7H_6O_2$. Das *Di-Na-Salz des Chinizarins* liefert mit Salicylaldehyd die *Additionsverb.* $C_{14}H_6O_4Na_2 \cdot 4C_7H_6O_2$, ebenso das *K-Deriv.* $C_{14}H_8O_4K_4 \cdot 4C_7H_6O_2$ u. *Li-Deriv.* $C_{14}H_8O_4Li_2 \cdot 2C_7H_6O_2$. Somit sind die K- u. Na-Derivv. 6-Kovalentverbb., während das Li-Deriv. eine 4-Kovalentverb. darstellt. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2379—87. 1925. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Ta.

A. Skita, *Über die Herstellung hydrierter mehrkerniger Chinone.* Vf. konnte bei mehrkernigen Chinonen eine Kernhydrierung ohne Sauerstoffabgabe durchführen. Die zunächst gebildeten kernhydrierten Hydrochinone bezw. Glykole werden schon durch gelinde Oxydationsmittel (Luft oder Mercuriacetat) in kernhydrierte *p*- oder *o*-Chinone übergeführt. Durch Platinkatalyse des *Phenanthrenchinons* in salzsaurer Lsg. entsteht unter Aufnahme von 12 H-Atomen *9,10-Dioxydekahydrophenanthren* (I), das sich leicht zum *Oktahydrophenanthrenchinon* (II) überführen läßt. Wird die reaktionsbeschleunigende Salzsäure weggelassen, so ist die Phenanthrenchinonhydrierung schon unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff beendet, wobei nur das *9,10-Dioxydihydrophenanthren* (III) erhalten wird. Anthrachinon liefert bei der katalyt. Red. in saurer Lsg. unter Aufnahme von 10 H-Atomen das *Oktahydroanthrahydrochinon* (IV), welches leicht zum *Oktahydroanthrachinon* (V), oxydiert werden kann. In den Mutterlaugen des (IV) befindet sich in geringer Menge eine zweite farblose Substanz, die ein Sauerstoffatom weniger enthält, das *Oktahydroanthranol.* Bei der Hydrierung des Anthrachinons wurde der Fall beobachtet, daß die Wasserstoffabsorption nach 3 Moll. stehen blieb; das Reaktionsprod. war dann *Tetrahydroanthrahydrochinon*, welches in benzol. Lsg. mit Luft oxydiert wird zu *Tetrahydroanthrachinon.* In einem anderen Fall hört die Absorption nach 4 Moll. H_2 auf unter B. eines farblosen *Hexahydroanthrahydrochinons*, das durch Oxydation leicht das gelbe *Hexahydroanthrachinon* vom F. 170° liefert. Vff. erklären die B. von partialhydrierten Anthrachinonen durch die verschiedene Größe der Ultramikronen der verwendeten Keimlsgg. — Das *β-Methylanthrachinon* gibt analog hydriert das farblose *Oktahydro β-methylanthrahydrochinon* unter Aufnahme von 5 Moll. H_2. Oxydation führt hier zum gelben *Oktahydro-β-methylanthrachinon.* Ebenso nimmt das *β-Aminoanthrachinon* in salzsaurer Lsg. rasch 10 H-Atome auf u. bildet *Oktahydro-β-aminoanthrahydrochinon* als Chlorhydrat. — Bei der unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Hydrierung des *Acenaphthenchinons* wurden eine ganze Reihe von Red.-Prodd. beobachtet, deren eingehendere Unters. vom Vf. angestrebt wird.



Versuche (mitbearbeitet von **K. Warnat, C. Wulff, H. Siegel u. B. Schreyer**). *9,10-Dioxydekahydrophenanthren*, $C_{14}H_{20}O_2$, Kp. 352—355°, F. 136°, aus Eg., entsteht bei der Hydrierung von 8 g *Phenanthrenchinon*, das mit 100 ccm Eg., 40 ccm konz. HCl, 0,75 g Pt (als Platinchlorwasserstoffsäure) u. 1,5 g kolloidem Pt (niedergeschlagen auf 15 g Gelatine) in 225 ccm W. auf 50—60° erwärmt u. mit Wasserstoff bei 3 Atm. geschüttelt wird. In 3—4 Stdn. ist die Aufnahme beendet. Nach Filtration im CO_2-Strom wird mit A. extrahiert u. daraus die Verb. isoliert. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{24}O_4$, farblose Nadeln aus A., F. 160°. — Oxydation mit verd. Mercuriacetatlsg. durch kurzes Kochen führt zu dem *Oktahydrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_{16}O_2$, rote Nadeln, F. 142°, aus A. — *9,10-Dioxydihydrophenanthren*, $C_{14}H_{12}O_2$, aus Phenanthrenchinon mit 2 Moll. H_2 ohne Zusatz von Salzsäure. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{16}O_4$, Nadeln, F. 183°, aus A. — *Oktahydroanthrahydrochinon*, $C_{14}H_{18}O_2$, F. 242°, aus A., aus *Anthrachinon* bei 3 Atm. Überdruck in 6 Stdn. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{22}O_4$, Nadeln aus Eg. oder A., F. 224°. — *Oktahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{16}O_2$, Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$, F. 183—184° durch Oxydation des Hydrochinons in Lsg. von Bzl. oder Aceton. — *Oktahydroanthrachinondibromid*, $C_{14}H_{16}O_2Br_2$, hellgelbe Prismen, F. 128°. — Aus den Mutterlaugen des Oktahydroanthrahydrochinons wird durch Ausfällen mit Soda, Extrahieren mit CCl_4 das *Oktahydroanthranol*, $C_{14}H_{18}O$, F. 125°, aus CH_3OH gewonnen. — *O-Benzoyloktahydroanthranol*, $C_{21}H_{22}O_2$, F. 129°, aus verd. A. — *Oktahydrobromanthranol*, $C_{14}H_{17}OBr$, Nadeln, F. 123°, aus CH_3OH, durch Bromieren von Oktahydroanthranol in CS_2-Lsg. — *O-Acetylverb.*, $C_{16}H_{19}O_2Br$, Nadeln, F. 143° aus Eg. — Die Hydrierung von Anthrachinon ohne Salzsäurezusatz kann nach Aufnahme von 3 Moll. H_2 leicht unterbrochen werden. Man isoliert eine Tetrahydroverb., die durch Oxydation mit O_2 das *Tetrahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{12}O_2$, in langen gelben Nadeln vom F. 158° liefert. Red. dieser Verb. mit Zinkstaub u. Eg. liefert eine leicht oxydable *Verb.* $C_{14}H_{14}O_2$, vom Zers.-Pkt. 208—216°, deren *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{18}O_4$, Krystalle aus Eg. oder A. vom F. 204—206° bildet. — *Hexahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{14}O_2$, goldgelbe Nadeln, F. 170° (aus CH_3OH), entsteht als Prod. der partialen Hydrierung von Anthrachinon bei 60—70° unter 3 Atm. Überdruck. Die Trennung von der Tetrahydroverb. erfolgt durch die verschiedene Löslichkeit der oxydierten Hydrochinone in A. — *Dibromid*, $C_{14}H_{14}O_2Br_2$, hellgelbe Prismen aus CH_3OH vom F. 118°. — *Diacetylverb. des Tetrahydroanthrahydrochinons*, $C_{18}H_{18}O_4$, F. 204—206°. — Red. von Hexahydroanthrachinon in A. mit Zinnchlorür u. HCl führt nach kurzem Kochen zum *Hexahydroanthrachinon*, $C_{14}H_{16}O_2$, weiße Nadeln, F. 229—230°, aus A. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{20}O_4$, weiße Nadeln, F. 209°, aus A. — Eine andere Diacetylverb. eines Hexahydroanthrahydrochinons erhält man durch Red. des Tetrahydroanthrachinons mit Zinkstaub u. Eg. u. Acetylierung des Prod., weiße Prismen mit blauvioletter Fluorescenz, F. 212°. — *Oktahydro-β-methylanthrahydrochinon*, $C_{15}H_{20}O_2$, weiße Nadeln, F. 193°. Aufarbeitung wie beim Anthrachinon. — *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{24}O_4$, farblose Nadeln aus Eg. oder verd. A., F. 143°. — *Oktahydro-β-methylanthrachinon*, $C_{15}H_{18}O_2$, gelbe Nadeln, F. 158—159°, aus CH_3OH (Ausbeute 90%). — *Oktahydro-β-aminoanthrahydrochinonchlorhydrat*, $C_{14}H_{20}O_2NCl$, F. über 300° (aus konz. HCl). — Die freie Base erhält man hieraus mit Sodalsg., wobei gleichzeitig unter Durchleiten von Luft Oxydation zum *Oktahydro-β-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_{17}O_2N$, F. 140—145° (aus Ä.),

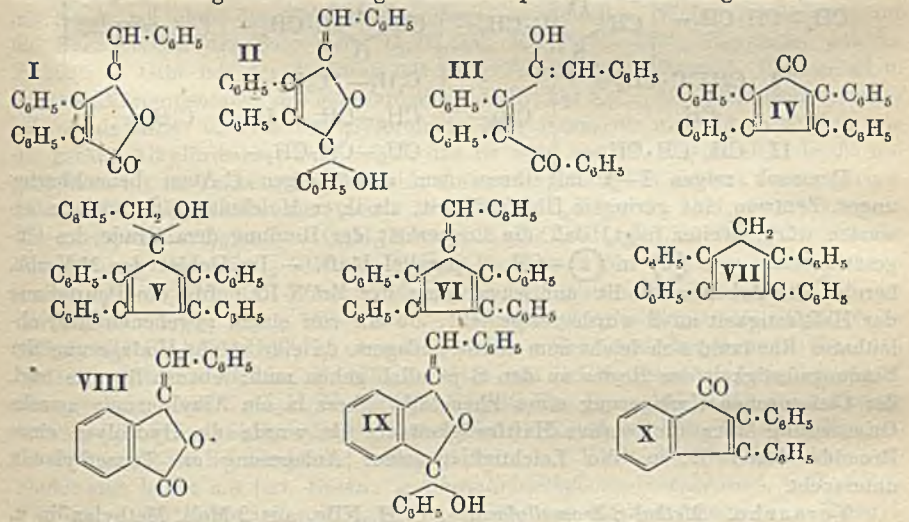
statt hat. — Bei der Platinhydrierung des *Acenaphthenchinons* wurden bis jetzt festgestellt: *Hexahydroacenaphthen*, $C_{12}H_{16}$, $Kp._9$ 112° u. ein *Dioxytetrahydroacenaphthen*, F. 115—116°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2685—97. 1925. Hannover, Techn. Hochsch.) Horst.

W. König, *Über vinylenhomologe Furole.* Im Zusammenhang mit seinen Unterss. über „vinylenhomologe" Farbstoffe (vgl. S. 92, ferner König u. Meier, Journ. f. prakt. Ch. **109**. 324; C. **1925**. I. 2695) hat Vf. sich auch mit den vinylenhomologen Aldehyden der allgemeinen Formel $R\cdot[CH:CH]_n\cdot CHO$ beschäftigt, die ein besonderes Interesse deshalb bieten, weil man aus ihnen durch die verschiedenartigsten Kondensationen zu immer neuen Reihen von vinylenhomologen Substanzen gelangen kann. Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Vorländer, Fischer u. Kunze (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1284; C. **1925**. II. 1154) über Vinylenhomologe des Zimtaldehyds, gibt Vf. zunächst eine Unters. über *vinylenhomologe Furole*, $C_4H_3O\cdot[CH:CH]_n\cdot CHO$, bekannt, die man wie das *Furfuracrolein* (n = 1) direkt aus Furfurol u. Acetaldehyd unter bestimmten Bedingungen erhält. Bisher konnten die Verbb. mit n = 2 u. 3 isoliert werden, die zweite allerdings nur in äußerst geringer Menge, da hier wie bei den Vorländerschen Verss. starke Verharzung, selbst bei Dest. im Hochvakuum, die Ausbeuten reduziert. — Die opt. Wrkg. der streptostat. Einfügung von Vinylengruppen in das Furfurol besteht darin, daß die einander höchst ähnlichen Absorptionskurven mit wachsendem n gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems hin rücken. Der pro Vinylengruppe auftretende positive Farbeffekt ist nicht ganz konstant, denn die erste Gruppe bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 42, die zweite um 36, die dritte um 23 $\mu\mu$. Diese Erscheinung ist vielleicht so zu deuten, daß sich mit zunehmender Länge des Mol. die Fernwrkg. intramolekularer Kraftzentren (gelockerter Valenzelektronen) verringert. — Auch die Halochromieerscheinungen zeigen eine positive Verschiebung der Farbe mit der Länge der Polymethinkette. Während die $SnCl_4$- u. HCl-Addukte des Furfurols farblos sind, ist die Färbung bei n = 3 bis violettrot gesteigert.

Versuche. (Mit **K. Hey**.) *Furfuracrolein*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CHO$. Das Verf. von König u. Hey (D. R. P. 330358; C. **1921**. II. 449) wurde weiter verbessert. Zur Lsg. von 100 g Furfurol in 2 l 0,5%ig. NaOH läßt man bei 0° 200 g 40%ig. wss. Acetaldehydlsg. tropfen, filtriert das Prod. nach 5 Stdn. ab u. reinigt es durch Dest. mit schwach überhitztem Dampf. Aus Lg., F. 54°. Maximum der $^1/_{500}$-n. alkoh. Lsg. bei 314 $\mu\mu$. Reinausbeute ca. 60%. Wird durch Sonnenbestrahlung zers. HCl-Lsg. grüngelb. $SnCl_4$-Addukt citronengelb. — *Oxim*, $C_5H_7O_2N$, Nadeln aus Lg., F. 123°. — *5-[α-Furyl]-pentadienal-(1)* oder *α-strepto-Divinylenfurol* (bzgl. dieser Nomenklatur vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges **55**. 3306; C. **1923**. I. 443), $C_4H_3O\cdot[CH:CH]_2\cdot CHO$. Zur Lsg. von 100 g Furfurol in 2 l $7^1/_2$%ig. NaOH läßt man bei 20° 200 g 40%ig. wss. Acetaldehydlsg. tropfen, äthert aus u. fraktioniert im Vakuum. Die Fraktion 130—160° (14 mm) erstarrt u. liefert nach Abpressen gelbe, schwach aromat. riechende Blättchen aus Bzn., F. 66°, ll. in A., Ä., Bzl., mit Dampf flüchtig, zers. sich am Sonnenlicht. Maximum bei 350 $\mu\mu$. Ausbeute ca. 20%. HCl-Lsg. u. $SnCl_4$-Addukt orangefarbig. — *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, gelbstichige Nädelchen aus Toluol, F. 127°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}ON_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 153°, verfärbt sich am Licht. — *7-[α-Furyl]-heptatrienal-(1)* oder *α-strepto-Trivinylenfurol*, $C_4H_3O\cdot[CH:CH]_3\cdot CHO$. Aus der Fraktion 160—180° (14 mm). Goldgelbe Nadeln aus Lg., F. 111°, ll. in A., Ä., Bzl., zers. sich am Licht. Maximum bei 373 $\mu\mu$. Ausbeute ca. 0,3%. HCl-Lsg. violettrot, $SnCl_4$-Addukt ziegelrot. Mit Salzen aromat. Amine tiefgrüne Farbrk. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}ON_2$, goldgelbe Nadeln aus Lg., F. 183°, zers. sich am Licht. — Die höheren Fraktionen geben Blaufärbung mit konz. H_2SO_4 u. Violettfärbung mit p-Anisidin u. $HClO_4$, vielleicht herrührend

von noch höheren Vinylenhomologen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2559—66. 1925. Dresden, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

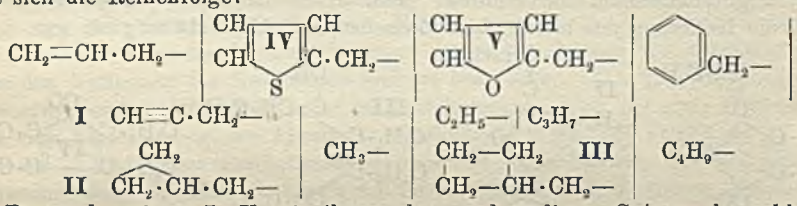
A. Löwenbein und **G. Ulich**, *Über eine Synthese von substituierten Indonen und Cyclopentadienonen.* Vff. beschreiben einen neuen Weg, um durch Einw. von *Phenylmagnesiumbromid* auf *Benzaldiphenylmaleid* (I) zu *2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadien-2,4-on-1* (IV) zu gelangen. Als Zwischenprod. entsteht hierbei zunächst ein *Tetraphenylpentadienolon* (III) in der Lactolform (II), aus welchem mit alkoh. Laugen oder besser beim Behandeln mit warmer Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff das cycl. Keton (IV) gebildet wird. Hierbei schlägt die Farbe der Lsg. in Tiefviolett um, u. das Keton krystallisiert in schwarzvioletten, glänzenden Krystallen. Offenbar geht der Weg über das offene *cis*-Pentenolon III. — Bei der Einw. von *Benzylmagnesiumchlorid* auf IV entsteht das *2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-2,4-ol-1* (V), welches durch warmen Eg.-Chlorwasserstoff W. abspaltet unter B. von *2,3,4,5,6-Pentaphenyl-fulven* (VI), zu dem man auch gelangen kann aus *2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadien-2,4* (VII) mit *Benzaldehyd.* Die gleiche Rk. läßt sich bei dem Benzohomologen des Benzaldiphenylmaleids, dem aus Phthalsäureanhydrid u. Phenylessigsäure leicht erhältlichen *Benzalphthalid* (VIII) mit Phenylmagnesiumbromid durchführen. Man erhält das *2,3-Diphenylindon-1* (X), wobei die Isolierung des lactolartigen Zwischenprod. IX nicht möglich war.



Versuche. Aus 10 g *Benzaldiphenylmaleid* u. *Phenylmagnesiumbromid* in lauwarmem Bzl. entsteht nach $^1/_2$-std. Sieden am Wasserbad nach anfänglich selbsttätig eintretender Rk. das *Tetraphenylpentadienolon* II in der cycl. Lactolform, $C_{29}H_{22}O_2$, aus Bzl.-Lg. farblose Krystalle, F. 210°, unl. in wss. Alkalien; mit konz. H_2SO_4 schwarzviolette Lsg. — Kurzes Behandeln mit warmen alkoh. Laugen oder Eg.-H_2SO_4 bezw. Eg.-HCl führt unter Abspaltung von W. zu *2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadien-2,4-on-1*, $C_{29}H_{20}O$, (IV), schwarzviolette Krystalle aus Eg. oder Xylol, F. 218°. — Aus letzterer Verb. (in Bzl.) mit Benzylmagnesiumchlorid erhält man das *2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-2,4-ol-1* $C_{36}H_{28}O$ (V), gelblich-gefärbte Krystalle aus Bzl.-Lg. F. 155—156° (vorher Sintern). — Durch Kochen mit Eg.-HCl wird aus voriger Verb. das *2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven*, $C_{36}H_{26}$, (VI) gebildet. Das Carbinol wird hierzu in 25 ccm Eg. gel. u. in der Siedehitze $^1/_2$ Stde. HCl durchgeleitet. Die Lsg. färbt sich hierbei rot u. beim Erkalten krystallisiert das Pentaphenylfulven in tiefrot gefärbten Krystallen, aus Eg. F. 204°. Zur gleichen Verb.

gelangt man auch aus *Tetraphenyl-2,3,4,5-cyclopentadien-2,4* u. *Benzaldehyd* durch 12-stdg. Kochen mit einer Lsg. von 2 g Kalium in 50 ccm $CH_3 \cdot OH$. — Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf *Benzalphthalid* (VIII) (in Bzl.) erfolgt unter lebhafter Wärmetönung. Zunächst kühlen, späterhin 1 Stde. auf dem Wasserbad sieden. Nach der Zers. mit eiskalter Salmiaklsg. erhält man eine intensiv rote Lsg. Aus der äther.-benzol. Schicht entfernt man entstandenes Diphenyl u. unverändertes Brombenzol durch Wasserdampf. Die hinterbleibende halbfeste M. wird mit 100 ccm A. aufgekocht, wobei der größte Teil in granatrotgefärbte Krystalle des *Diphenylindons* $C_{21}H_{14}O$, (X) zerfällt. Die letztere Verb. entstand in einer Ausbeute von 80% u. bildet rote Prismen vom F. 150—151°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2662—67. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Horst.

Julius v. Braun, Rudolf Fußgänger und **Martin Kühn**, *Haftfestigkeit organischer Reste.* III. (II. vgl. Liebigs Ann. **436**. 299; C. **1924**. II. 633). Bei den Resten *Propargyl* (I), *Trimethylenyl* (II), *Tetramethylenyl* (III), *α-Thenyl* (IV) u. *α-Furomethyl* (V) wurde genau die relative Festigkeit, mit der sie an N, etwas lückenhafter die Festigkeit, mit der sie an O, S u. Halogen gebunden werden, geprüft. Ordnet man sie in die früher aufgestellte N-Haftfestigkeitsreihe ein, so ergibt sich die Reihenfolge:



Demnach zeigen I—V mit ihrem dem endständigen C-Atom benachbarten unges. Zentrum eine geringere Haftfestigkeit, als ihrer Molekulargröße nach zu erwarten wäre; weiter folgt, daß die Lockerheit der Bindung dem Grade des Ungesättigtseins von (R) in (R)—CH_2— parallel läuft. — Im Gebiet der N-Verbb. beruhte die Arbeitsmethodik auf Anwendung der BrCN-Rk.; für die Beurteilung der Haftfestigkeit an S wurde festgestellt, ob ein von einem gegebenen Rest ableitbares Rhodanid sich leicht zum Senföl umlagert, da eine solche Umlagerung der Bindungsfestigkeit des Restes an den S parallel gehen muß; ebenso liegt es bzgl. der Claisenschen Umlagerung eines Phenolalkyläthers in ein Alkylphenol; zwecks Orientierung über die relative Haftfestigkeit des Br wurde die Hydrolyse eines Bromids durch W. u. die Leichtigkeit seiner Anlagerung an Trimethylamin untersucht.

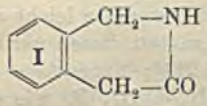
Versuche. *Methyl-β-bromallylanilin*, $C_{10}H_{12}NBr$, aus 2 Moll. Methylanilin u. 1 Mol. β-Bromallylbromid; $Kp._{13}$ 136—138°. Gibt in sd. wss.-alkoh. Lsg. mit 2 Moll. KOH *Propargylmethylanilin*, $C_{10}H_{11}N$; $Kp._{13}$ 108—110°. — Chlorhydrat: Nadeln, aus A.-Ä., F. 142°; ll. in W. — Jodmethylat, wl. in k. A., F. 130—132°. Gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. einen lichtempfindlichen, beim Erhitzen schnell verpuffenden Nd. — Gibt mit BrCN in Ä. das *quart. Bromid*, $C_{13}H_{14}NBr = C_6H_5N(CH_3)(CH_2C{\equiv}CH)_2Br$; aus A., F. 170°. Das äth. Filtrat gibt mit verd. Säure *Methylphenylcyanamid*, $C_8H_8N_2$; $Kp._{12}$ 137°; F. 28°. — Methylbenzylamin gibt mit β-Bromallylbromid u. Behandeln mit Alkali u. C_6H_5COCl das tert. Amin, $C_6H_5CH_2N(CH_3) \cdot CH_2CBr{=}CH_2$, $Kp._{15}$ 126—130°; Chlorhydrat, ll. in A., F. 140°; Pikrat, orangefarbige Krystalle, aus A., F. 124°; Jodmethylat, F. 141°. Gibt mit sd. wss.-alkoh. KOH *Propargylmethylbenzylamin*, $C_{11}H_{13}N$; $Kp._{11}$ 101—103°; gibt eine orangefarbige, beim schnellen Erhitzen verpuffende Ag-Verb.; Chlorhydrat: F. 155°. — Gibt mit BrCN *Benzylbromid* (als *Benzyltrimethylammoniumbromid*, $C_{10}H_{16}NBr$, F. 230°, abgeschieden) u. *Propargylmethylcyanamid*, $C_5H_6N_2$; $Kp._{12}$ 90°. — *Trimethylencarbonsäurenitril*, aus

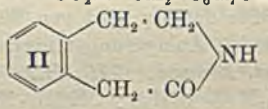
NaOH mit γ-Chlorbutyronitril, gibt mit A. u. Na u. Einw. von C_6H_5COCl *Benzoyltrimethylenylamin*, $C_{11}H_{13}NO$; Kp.$_{11}$ 186—187°; F. 74—75°. Gibt mit PBr_5 *Trimethylenylbromid*, C_4H_7Br, Kp.$_{15}$ 100—110°, D.$^{22}_{22}$ 1,392, $POBr_3$, C_6H_5CN u. Dibrombutane. Riecht scharf u. anders wie die gesätt. Alkylbromide, ähnlich dem Allylbromid. Verbindet sich mit großer Energie mit tert. Basen (lockere Bindung des Br an den Trimethylenrest); wird leicht von W. hydrolysiert. — *Trimethylenylbenzylmethylamin*, $C_{12}H_{17}N$, aus 2 Moll. Methylbenzylamin u. 1 Mol. Trimethylenylbromid u. C_6H_5COCl; Kp.$_{11}$ 105—106°; Pikrat, F. 88°. Gibt mit BrCN neben einer in Ä. unl. quart. Verb. Benzylbromid u. *Trimethylenylmethylcyanamid*, $C_5H_{10}N_2$, Kp.$_{11}$ 80—83°. — *Trimethylenyltrimethylammoniumbromid*, $C_4H_7N(CH_3)_3Br$, F. 135°, sintert vorher, sehr hygroskop., Pt-Salz: zers. bei 220°. — *Trimethylenylmethylanilin*, $C_{11}H_{15}N$, B. wie die Benzylbase; Kp.$_{12}$ 113—114°. Gibt mit BrCN neben einer quart. Verb. *Trimethylenylbromid* u. *Methylphenylcyanamid*. — *Trimethylenylphenyläther*, $C_{10}H_{12}O$, aus Phenol, Trimethylenylbromid u. K_2CO_3 in Aceton; Kp.$_{12}$ 95°; Kp. 214°; farblos, riecht angenehm. Konnte, selbst bei 250° im Rohr, nicht in das in Alkali l. Trimethylenylphenol umgelagert werden. — Trimethylenylbromid gibt mit Rhodanammonium in wss.-alkoh. Lsg. *Trimethylenylrhodanid*, C_5H_7NS; Kp.$_{12}$ 65 bis 67°; gibt mit Zn u. H_2SO_4 ein S-haltiges Öl vom Mercaptangeruch; lagert sich nicht zum isomeren Senföl um. — Tetramethylencarbonsäurenitril gibt bei der Red. mit Na-A. u., ohne das *Tetramethylenylamin* zu isolieren, Weiterverarbeitung auf die Benzoylverb. der Base *Verb.* $C_{12}H_{15}ON$, Kp.$_{12}$ 191—193°; Krystalle, aus A., F. 102°. — Gibt bei der Spaltung mit PBr_5 *Tetramethylenylbromid*, Benzonitril u. isomere Dibrompentane; das Monobromid, C_5H_9Br, hat Kp.$_{125}$ 81—83°; riecht weniger scharf als Allyl- u. Trimethylenylbromid, aber intensiver u. nicht so süßlich wie die gesätt. Alkylbromide; D.$^{15}_4$ 1,360; das Br wird von W. viel weniger leicht abgespalten, als im Trimethylenylbromid; Anlagerungsfähigkeit an tert. Basen gering. Gibt mit Trimethylamin das *quart. Bromid*, $C_8H_{18}NBr$; F. 214°; hygroskop. — *Tetramethylenylmethylanilin*, $C_{12}H_{17}N = (CH_2)_3{>}CHCH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, B. wie die Trimethylenylbase; Kp.$_{12}$ 135°; $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$: Zers. 178°. — Gibt mit BrCN neben einem quart. Bromid *Tetramethylenylphenylcyanamid*, $C_{12}H_{14}N_2 = (CH_2)_3{>}CHCH_2N(CN)C_6H_5$; Kp.$_{13}$ 158—160°. — *Tetramethylenyl-n-butylanilin*, $C_{15}H_{23}N = (CH_2)_3{>}CH \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)C_6H_5$, aus n-Butylanilin u. Tetramethylenylbromid; Kp.$_{13}$ 161 bis 162°; Pikrat, Nadeln, F. 128°. — Gibt mit BrCN Tetramethylenylbromid u. *Phenylbutylcyanamid*, $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5N(CN)C_4H_9$; Kp.$_{13}$ 165—168°. — *α-Thenylbromid*, $C_5H_5SBr = C_4H_3S \cdot CH_2Br$, aus α-Thenylalkohol mit PBr_3 in Chlf.; Kp.$_{15}$ 80 bis 82°; reizt die Schleimhäute; wenig haltbar; mit W. leicht hydrolysierbar; verbindet sich leicht mit tert. Basen: *α-Thenyltrimethylammoniumbromid*, $C_8H_{14}NBrS$, F. 172°. — *Thenylmethylbenzylamin*, $C_{13}H_{15}NS$, aus Methylbenzylamin u. Thenylbromid; Kp.$_{12}$ 148—152°; übelriechende Fl.; Pikrat, aus A.-Ä., sintert bei 92°, F. 95°; Jodmethylat, Krystalle, aus A., F. 165°. Gibt mit BrCN neben quart. Bromid u., nach der Bindung an Trimethylamin Thenyltrimethylammoniumbromid; letzteres gibt das Pt-Salz $C_{18}H_{28}N_2S_2Cl_6Pt$, wird bei 155° grau, Zers. 179°. — Allylanilin u. Thenylbromid (2 : 1 Moll.) geben *Thenylallylanilin*, $C_{14}H_{15}NS = C_4H_3S \cdot CH_2N(CH_2CH{=}CH_2)C_6H_5$; Kp.$_{14}$ 161—165°; riecht bas., etwas süßlich; Pikrat, F. 124—125°. Bei der Umsetzung mit BrCN wird Allylbromid abgespalten. — Thenylbromid gibt in k. wss.-alkoh. Lsg. mit Rhodanammonium NH_4Br u. ein senfölartig riechendes Öl, das mit Zn u. H_2SO_4 H_2S, aber keinen Stoff mit Mercaptaneigenschaften gibt; das *Thenylsenföl*, $C_6H_5NS = C_4H_3SCH_2 \cdot NCS$, hat Kp.$_{20}$ 141 bis 142°. Gibt mit Basen Sulfoharnstoffe: *Thenylphenylsulfoharnstoff*, $C_{12}H_{12}N_2S_2$, Blättchen, aus CH_3OH, F. 123°. — Das primär entstehende *Thenylrhodanid* lagert sich also unter Wanderung des Thenyls vom S zum N um. — *Furomethylbenzylmethylamin*, $C_{13}H_{15}ON = C_4H_3OCH_2N(CH_3)CH_2C_6H_5$, aus Furomethylmethylamin,

(2 Moll.) u. Benzylchlorid (1 Mol.); $Kp._{13}$ 131—133°. — Jodmethylat, $C_{14}H_{18}ONJ$, F. 135°. — Gibt mit BrCN mittels Trimethylamin das *Furomethyltrimethylammoniumbromid* (Pt-Salz, F. 148°) u. ein quart. Bromid. — *Furomethyldibenzylmethylammoniumbromid*, $C_{20}H_{22}ONBr$, aus Furomethylbenzylmethylamin u. Benzylbromid; aus A.-Ä., F. 167°; Pt-Salz, hellgelb, kaum l. in W., F. 167°. Das vorstehend erwähnte quart. Bromid dagegen gibt ein dunkelgelbes Pt-Salz, bräunt sich bei 120°, F. 140°. — *Thenylfuromethylmethylamin*, $C_{11}H_{13}ONS = C_4H_3S \cdot CH_2N(CH_3)CH_2OC_4H_3$, aus 2 Moll. Furomethylmethylamin u. 1 Mol. Thenylbromid; $Kp._{14}$ 132—135°; übelriechend; Pikrat: aus A.-Ä., F. 78°. — Jodmethylat, aus A., F. 110°. — Gibt mit BrCN ein öliges quart. Bromid u. Thenylbromid. (Liebigs Ann. **445**. 201—24. 1925.) Busch.

Julius v. Braun und **Hans Reich**, *Synthesen in der fettaromatischen Reihe. XVI. Gechlorte Amine und Aminosäuren.* (XV. vgl. S. 684.) Es wurden die Chlorhydrate des o-, m- u. p-Chloromethylbenzylamins u. Chloromethylphenyläthylamins hergestellt. Die freien Basen unterliegen teils einer intramolekularen, teils einer extramolekularen Alkylierung. Über erstere vgl. die folgende Abhandlung. Die letztere tritt bei den 4 untersuchten Chlorbasen der m- u. p-Reihe in so breitem Maße ein, daß Prodd. der intramolekularen Alkylierung nicht gefaßt werden konnten. — Das früher (vgl. v. Braun u. Gawrilow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1274; C. **1912**. I. 1910) durch intramolekularen Ringschluß aus *p-β-Chloräthylanilin* erhaltene *p-Dihydroindol* gehört doch wohl der o-Reihe an. — Aus den Benzoylverbb. der Chlorbasen konnten nach dem Schema:

$$Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_2NHCOC_6H_5 \longrightarrow CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_2NHCOC_6H_5 \longrightarrow CO_2H \cdot CH_2 \cdot C_6H_7CH_2NH_2$$





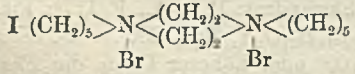
fettaromat. Aminosäuren gewonnen werden, deren Unters. in der o-Reihe für die Frage der Lactamisierung von Interesse war. — Die Verbb. **I** u. **II** sind physiolog. recht akt. Verbb. u. namentlich **I** kommen starke antipyret. Eigenschaften zu.

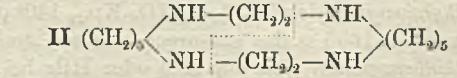
Versuche. Während nach Sintenis (Liebigs Ann. **111**. 329 [1872]) Benzylphenyläther bei 100° mit konz. HCl Benzylchlorid u. Phenol gibt, ist bei kurzem Erwärmen mit 38%ig. HCl die Veränderung eine geringe, bei vielstündigem Erhitzen eine vollständige, wobei ein Gemisch von *p-Oxydiphenylmethan*, $C_{15}H_{22}O$, $Kp._{12}$ 170°, F. 84°, der o-Verb., u. von *p-o-Dibenzylphenol*, $C_{20}H_{18}O$, $Kp._{12}$ 253—255° entsteht. Die Verbb. werden ebenso aus einem Gemisch von Benzylchlorid u. Phenol gebildet. — Ähnlich verhalten sich: *p-Kresylbenzyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $Kp._{12}$ 165°; *α-Naphthylbenzyläther*, $C_{10}H_7OCH_2C_6H_5$, $Kp._{12}$ 200°, F. 61°; *β-Naphthylbenzyläther*, F. 95°; *p-Xylylendiphenyläther*, $C_6H_5OCH_2 \cdot C_6H_4CH_2OC_6H_5$, F. 142°. Sie alle liefern keine Cl-haltigen Spaltungsprodd., sondern neben wenig Phenol bezw. Kresol höhermolekulare Umsetzungsprodd. — *p-Phenoxymethylbenzonitril*, $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5O \cdot CH_2C_6H_4CN$, aus p-Cyanbenzylbromid mit Na-Phenolat; $Kp._{12}$ 205°, F. 65°. — Gibt in Dekalin bei Ggw. von Ni bei der Red. bei 120° mehr sekundäre Base, *Di-p-phenoxymethylbenzylimin*, $(C_6H_5OCH_2 \cdot C_6H_4CH_2)_2NH$, das aber nicht unzers. dest. werden kann, als prim. *p-Phenoxymethylbenzylamin*, $C_6H_5OCH_2 \cdot C_6H_4CH_2NH_2$; F. gegen 78°, zieht schnell CO_2 an; *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{19}NO_2$, Nadeln, aus A., F. 116°; Chlorhydrat, zll. in W., F. 260°; Pikrat, gelbe Nadeln, aus A., F. 197°. — *p-Phenoxymethylbenzylalkohol*, $C_{14}H_{14}O_2$, $Kp._{12}$ 215—220°, F. 106°. — *p-Phenoxymethylbenzylbromid*, $C_{14}H_{13}OBr$, $Kp._{13}$ 210°. — p-Phenoxymethylbenzylamin gibt mit rauchender HCl oder HBr bei 130° (3 Stdn.) oder 100° (25 Stdn.) eine Phenolbase, die der entsprechenden o-Verb. analog ist. — *p-Äthoxymethylbenzonitril*, $C_{10}H_{11}ON$, $Kp._{13}$ 135°. Gibt mit Ni im Rührautoklaven zu 50% *p-Äthoxy-*

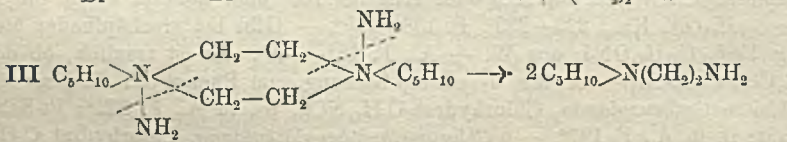
methylbenzylamin, $C_{10}H_{15}ON$, u. zu 30—35% *Di-p-äthoxymethylbenzylimin*, $C_{20}H_{27}O_2N$. Letzteres hat Kp.$_{12}$ 255°; Chlorhydrat, ll. in A., F. 226°; Pikrat, F. 152°, ll. — Das primäre Amin hat Kp.$_{13}$ 135°; riecht stark bas., zieht CO_2 an; Chlorhydrat, ll. in A., hygroskop., F. 235°; Pikrat, F. 150°, ll.; gibt mit $NaNO_2$ in saurer Lsg. *p-Äthoxymethylbenzylalkohol*, $C_{10}H_{14}O_2$, Kp.$_{13}$ 152°. — *p-Äthoxymethylbenzylbromid*, Kp$_{13}$ 148°. — *p-Äthoxymethylbenzylcyanid*, $C_{10}H_{13}ON$, Kp.$_{12}$ 165°. — Gibt bei der Ni-Hydrierung bei 120° zu 25% das *p-Äthoxymethylphenyläthylamin*, $C_{11}H_{17}ON$, Kp.$_{13}$ 145—147°; Chlorhydrat, F. 180°, ll. in W., A.; Pikrat, F. 130°, ll. in A. u. zu 40—45% *Di-p-äthoxymethylphenyläthylimin*, Kp.$_{13}$ 270—275°; Chlorhydrat, wl. in W. u. A., F. 250°; Nitrosoverb., F. 58°, ll. in A. — p-Äthoxymethylbenzyl- u. p-Äthoxymethylphenyläthylamin geben mit HCl bei über 100° unter Druck Ablösung der Äthergruppe u. tiefgreifende Zers. — Die Äthoxybasen geben in sd. A. mit trocknem HCl die Chlorhydrate der gechlorten Basen: *p-Chloromethylbenzylamin*, $Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Chlorhydrat, $C_8H_{11}NCl_2$, ll. in h., wl. in k. A.; schm. nicht bis 300°. — Pt-Salz: ockergelb, in W. wl., F. 226°. — Pikrat $C_{14}H_{13}O_7N_4Cl$: wl. in A., F. 185°. — *p-Chloromethylphenyläthylamin*, Chlorhydrat $C_9H_{13}NCl_2$: wl. in k. A., schm. nicht bis 300°. — Pt-Salz: bleibt bis 300° unverändert. — Pikrat $C_{15}H_{15}O_7N_4Cl$: F. 145°, ll. in A. — Beide gechlorte Basen werden, wenn man sie mit Alkali in Freiheit setzt, schnell verändert. — *m-Brommethylbenzonitril*, C_8H_6NBr, aus m-Cyantoluol, aus A., F. 93°. — *m-Phenoxymethylbenzonitril*, $C_{14}H_{11}ON$, Kp.$_{12}$ 183—185°, F. 51°. Wird bei 120° zu einem Gemisch von *m-Phenoxymethylbenzylamin*, $C_{14}H_{15}NO$, Kp.$_{16}$ 220° (HCl-Salz, ll. in W., F. 170°; Pikrat, F. 179°; wird mit konz. HCl bei 100° in eine, in NaOH l. Phenolbase, $HO \cdot C_6H_4CH_2 \cdot C_6H_4CH_2NH_2$, verwandelt, deren Pt-Salz in W. unl. ist u. sich bei 197° zers.) u. *Di-m-phenoxymethylbenzylimin*, Kp.$_{16}$ 290°. — *m-Äthoxymethylbenzonitril*, $C_{10}H_{11}NO$, Kp.$_{13}$ 133°. Gibt bei der Hydrierung *Di-m-äthoxymethylbenzylimin*, $C_{20}H_{27}O_2N$, Kp.$_{14}$ 250°; Pikrat, F. 212° u. *m-Äthoxymethylbenzylamin*, $C_{10}H_{13}ON$, Kp.$_{15}$ 150—152°; Chlorhydrat, ll. in W., F. 156°; Pikrat, F. 131°. Gibt leicht den *m-Äthoxymethylbenzylalkohol*, $C_{10}H_{14}O_2$, Kp.$_{11}$ 140—142°. — *m-Äthoxymethylbenzylbromid*, Kp.$_{12}$ 140—145°. — *m-Äthoxymethylbenzylcyanid*, Kp.$_{11}$ 155°. — Gibt bei der Hydrierung ein Gemisch von prim. u. sek. Base: *m-Äthoxymethylphenyläthylamin*, $C_{10}H_{15}ON$, Kp.$_{11}$ 145°; Chlorhydrat: zll. in A., F. 107°; Pikrat, F. 182°. — *Di-m-äthoxymethylphenyläthylimin*, $C_{22}H_{31}O_2N$, Kp.$_{11}$ 240—245°; Chlorhydrat: F. 135°. — *m-Chloromethylbenzylamin*, Chlorhydrat $C_8H_{11}NCl_2$, wl. in A., F. 169°. — Pt-Salz: F. 219°. — Pikrat: F. 173°. — *m-Chloromethylphenyläthylamin*, Chlorhydrat $C_9H_{13}NCl_2$, l. in A., Zers. 177—180°. — Pikrat: F. 172°. — m-Chloromethylbenzylamin gibt nach Schotten-Baumann die *Benzoylverb.* $C_{16}H_{16}ONCl$, aus verd. A., F. 92°. — Gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit KCN das *Nitril* $C_9H_9CO \cdot NH(CH_2)_2 \cdot C_6H_4ClH_2CN$, F. 89°. — Gibt im Rohr mit HCl bei 115° das Chlorhydrat der *m-β-Aminoäthylphenylessigsäure*, F. 165°. Die freie Säure $C_{10}H_{13}O_2N$ ist swl. in A., F. 210°. Erleidet beim Erhitzen Zers. ohne Lactambildung. — o-Äthoxymethylbenzylcyanid gibt bei der katalyt. Hydrierung *o-Äthoxymethylphenyläthylamin*, $C_{11}H_{17}NO$, Kp.$_{11}$ 140° (Chlorhydrat: ll. in A., F. 117°; Pikrat, rotgelb, F. 163°) u. das entsprechende *sek. Amin* $C_{22}H_{31}O_2N$, Kp.$_{11}$ 250°. — *o-Phenoxymethylbenzylamin* gibt mit HCl oder HBr bei 100° oder höherer Temp. die *Phenolbase* $C_{14}H_{25}ON$, Kp.$_{14}$ 225—235°, F. 158—159°. — Gibt bei erschöpfender Methylierung *Verb.* $C_{18}H_{24}ONJ$; aus W. + A., F. 181—183°. Es ist fraglich, ob der Rest $NH_2CH_2 \cdot C_6H_4CH_2$— in die o- oder p-Stellung zum Phenol-OH dirigiert wird. — *o-Chloromethylbenzylamin*, Chlorhydrat $C_8H_{11}NCl_2$, wl. in A., F. 222°; Pt-Salz 218°; Pikrat: ll. in A., F. 187°. — *o-Chloromethylphenyläthylamin*, Chlorhydrat $C_9H_{13}NCl_2$, leichter l. in A., F. 209°. — *p-Nitrobenzoylverb.*, F. 120—121°. — Bei Einw. von HCl in A. auf die sek., zwei Äthoxyreste enthaltenden Basen der o-, m- oder p-Reihe erhält man in der Regel die zweifach gechlorten Imine: so gibt Di-m-äth-

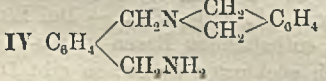
oxymethylphenyläthylimin das *Salz* $C_{18}H_{22}NCl_3$ = $(ClCH_2{}^1C_6H_4{}^3CH_2CH_2)_2NH \cdot HCl$, F. 220°; *Benzoylverb.*, F. 95°. Die analoge o-Verb. gibt ein in W. wl., in A. l. Chlorhydrat vom F. 154°. Nur das *Di-o-äthoxymethylbenzylimin* gibt das Chlorhydrat der gechlorten prim. Base u. *o-Xylylenchlorid.* — *o-Chloromethylbenzylamin* gibt eine *Benzoylverb.*, aus A., F. 119°. — *Nitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_2NHCOC_6H_5$, aus der Benzoylverb. mit KCN in wss. A., wl. in k. A., F. 135°. — Gibt mit konz. HCl im Rohr bei 115° *o-Aminomethylphenylessigsäure*, $C_9H_{11}O_2N$, Blättchen, aus W., Zers. 202°; wl. in A., ll. in h. A. — $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl$: ll. in A., W., F. 154°. — Chlorhydrat des Aminosäureesters, aus A., Blättchen, aus Ä., F. 167°. — Die Säure ist bei 120° beständig; gibt bei der Dest. bei 160—170° das *Lactam* C_9H_9ON; entsteht auch aus dem Chlorhydrat des Esters mit Sodalsg. Das *Benzopiperidon* (I) ist gegen w. Säuren u. Alkalien beständig. Gibt beim mehrmaligen Eindampfen mit konz. HCl das Chlorhydrat der o-Aminomethylphenylessigsäure. — Die Benzoylverb. des o-Chloromethylphenyläthylamins gibt die *Benzoylverb. des Nitrils* $C_{17}H_{16}ON_2$, Kp.$_{12}$ 290—300°. — Daraus: *o-Aminoäthylphenylessigsäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$; ll. in W.; aus W.-A., Zers. 228°. — Chlorhydrat: F. 218°; ll. in W. — Bei 130° beständig. — Gibt bei der Dest. bei unterhalb 200° (12 mm) das *Lactam* $C_{10}H_{11}ON$ (II), Blättchen, aus W., F. 159°; gibt beim mehrmaligen Abrauchen mit HCl das Chlorhydrat der Aminosäure; entsteht langsam auch aus der Aminosäure durch Verestern u. Zusatz von Soda. — *Verb.* $C_{18}H_{14}O_2N_2$, aus o-γ-Chlorpropylbenzonitril mit der doppelten Menge Phthalimidkalium bei 200°; Krystalle, aus A., F. 138°. — Gibt bei 150° mit konz. HCl *o-γ-Aminopropylbenzoesäure*, $C_{10}H_{13}O_2N$; Blättchen, aus W. + A., F. 213—214°. — Chlorhydrat: ll. in W., F. 213—214°. — Gibt beim Eindampfen der wss. Lsg., mehr bei der Dest. bei 190° (15 mm) das *Lactam* $C_{10}H_{11}ON$; Krystalle, aus Ä.-PAe., F. 100°; beständig gegen W., verd. Säuren, Alkali; erst beim mehrmaligen Abrauchen mit HCl Öffnung des Ringes. (Liebigs Ann. **445**. 225—46. 1925.) Busch.

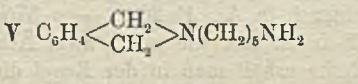
Julius v. Braun und **Friedrich Zobel**, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Bisimmoniumbromide.* Während das diquartäre Bromid I, wenn die in früheren Arbeiten (vgl. Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1700; C. **98**. II. 336; v. Braun u. Pohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 480; C. **1924**. I. 2267 u. a.) angenommene Bisiminauffassung richtig war, mit NH_3 II bilden u. dies einen der Formel entsprechenden Wärmezerfall erleiden mußte, konnte durch Synthese nachgewiesen werden, daß der Reaktionsverlauf in einem vorübergehenden Ersatz der Br-Atome durch NH_2-Gruppen u. der darauf einsetzenden Sprengung eines einzigen Ringes bestehen muß (III). — Danach sind sämtliche bisher als Bisimine $R{<}^{NH}_{NH}{>}R$ aufgefaßte Verbb. auf ähnlichem Wege zustande gekommen u. als primär-tertiäre Basen $R{\supset}N{-}R_1{-}NH_2$ aufzufassen. — Die B. von in Alkali unl. Dibenzolsulfoverbb., wie sie Scholtz beim *Xylylenpentamethylenimin*, das in Wirklichkeit *o-Aminomethylbenzylpiperidin* ist, als Hauptstütze seiner Auffassung betrachtet hat,









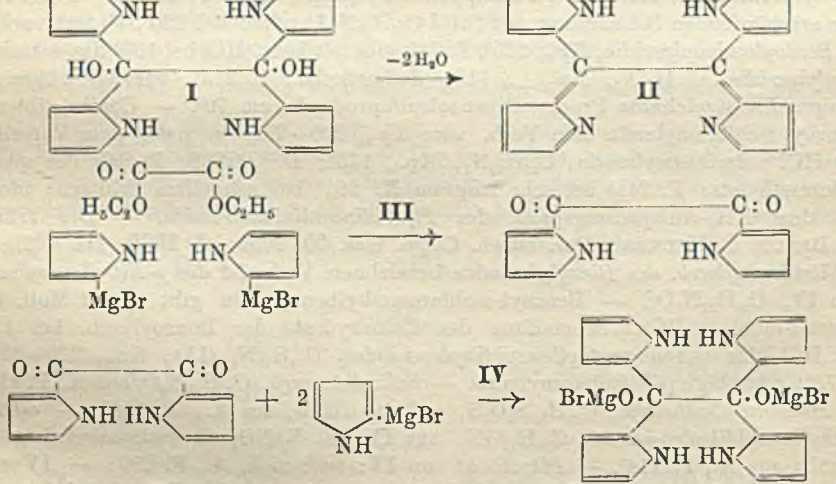


findet mit überschüssigem Benzolsulfochlorid nach Solonina (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **31**. 640; C. **1899**. II. 867) statt. — Die neue Auffassung des Reaktionsverlaufes zwischen einem Bisimmoniumbromid u. NH_3 führt zu einer weiteren Methode, die die Abschätzung der relativen Festigkeit eines N-haltigen Ringes gestattet, besonders wo ein cycl. Imin in bezug auf seine Festigkeit mit einem seiner C-Alkylderivv. verglichen werden soll.

Versuche. *δ-Aminobutylpiperidin*, $C_9H_{20}N_2$, aus 2 Moll. Piperidin u. 1 Mol. δ-Chlorbutylbenzamid u. Behandlung mit h. konz. HCl bei 130°; $Kp._{12}$ 102—105°; *Benzoylverb.* $C_{16}H_{24}ON_2$, $Kp._{12}$ 240°; F. 57—58°; nicht ll. in Ä., zwl. in PAe. — Ist ident. mit der früher (v. Braun etc., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 189; C. **1924**. I. 1542) als *Tetramethylenpentamethylenbisimin* beschriebenen Verb.; $D.^{14}_4$ 0,9075. — Gibt mit Alkali u. Benzolsulfochlorid im Überschuß das *Dibenzosulfoderiv.* $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$, ll. in Säuren, w. W., l. in k. W., daraus Nadeln. — Das früher als *Bispyrrolidin* beschriebene, als *δ-Aminobutylpyrrolidin* aufzufassende Prod. gibt ebenso die *Dibenzolsulfoverb.* $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$; l. in W., Alkali; Blättchen, aus A., F. 146°. — (Verss. von **W. Kaiser**.) *ε-Phenoxyamylamin* (2 Moll.) u. *δ-Chlorbutylbenzamid* (1 Mol.) geben mit HCl salzsaures *Phenoxyamylbenzoyltetramethylendiamin*, $C_{27}H_{31}O_2N_2Cl$; F. 171—173°; etwas l. in W., leichter in A. — Gibt mit konz. HCl bei 120° unter Abspaltung von Bzl. u. Benzoesäure das Dichlorhydrat des *ε-Chloramyltetramethylendiamins*, $C_9H_{23}N_2Cl_3$; F. 246—248°. — Gibt mit verd., etwas überschüssiger NaOH *δ*-Aminobutylpiperidin. — Die früher (vgl. v. Braun u. a., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1564; C. **1923**. III. 437) als zwei stereoisomere *Methyläthylpentamethylentetramethylenbisimine* (versehentlich auch als *Methyläthylbispentamethylenimine* bezeichnet) beschriebenen Verbb. stellen in Wirklichkeit die zwei stereoisomeren *δ-Aminobutylcopellidine*, $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_8{>}N{-}(CH_2)_4NH_2$, dar. — *δ-Phenoxybutylamin* gibt mit *Chloramylbenzamid* das Chlorhydrat des *Phenoxybutylbenzoylpentamethylendiamins*, $C_{22}H_{31}O_2N_2Cl$; in h. W. leichter l. als das Salz der isomeren Tetramethylenbase; aus W., F. 160—162°; ll. in A. — Gibt mit konz. HCl bei 115—120° das Dichlorhydrat des *δ-Chlorbutylpentamethylendiamins*, $C_9H_{23}N_2Cl_3$, F. 215—217°. — Pt-Doppelsalz: Zll. in W., Nadeln, F. 215—216°. — Spaltet mit verd. Lauge HCl ab unter B. von *ε-Aminoamylpyrrolidin*, $C_9H_{20}N_2$; $Kp._{15}$ 112—114°; $D.^{20}_4$ 0,920. — Chlorhydrat: weniger hygroskop. als das des Aminobutylpiperidins, F. 150—152°; Pt-Doppelsalz, $C_9H_{22}N_2Cl_6Pt$, F. 212°. — Das Prod. der erschöpfenden Behandlung mit CH_3J $C_{13}H_{30}N_2J_2$ schm. bei 290°, sintert vorher. — *Benzoylaminopiperidin*, $Kp._{10}$ 255°, F. 74°, gibt mit konz. HCl bei 130° das *ε-Aminoamylpiperidin*, $C_{10}H_{22}N_2$, $Kp._{13—14}$ 115°, Jodmethylat, F. 273°, wie das früher als *Bipiperidin* bezeichnete Prod.; Dibenzolsulfoprod., F. um 70°. — Coniin gibt mit Benzoyl-ε-chloramylamin eine Verb. vom $Kp._{11}$ 270—285° u. nach dem Verseifen mit HCl *ε-Aminoamylconiin*, $C_{13}H_{28}N_2$, $Kp._{10}$ 145°; $D.^{19}_4$ 0,898; Pt-Salz des quart. Chlormethylats: F. 248° bei sehr langsamem, 261° bei schnellem Erhitzen; ident. mit dem NH_3-Aufspaltungsprod. des *Piperidinconiiniumbromids*. — Die früher (v. Braun u. Nelken, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2059; C. **1922**. III. 722) als *p-Nitrobenzoylverb. des Bisxylylenimins* bezeichnete Verb. ist die *p-Nitrobenzoylverb.* von IV, $C_{23}H_{21}N_3O_3$. — Benzoyl-o-chloromethylbenzylamin gibt mit 2 Moll. Dihydro-i-indol u. HCl u. Verseifung des Chlorhydrats der Benzoylverb. bei 130° mit HCl das *o-Aminomethylbenzyldihydro-i-indol*, $C_{16}H_{18}N_2$ (IV); $Kp._{12}$ 220—225°; F. 72°; gibt obige p-Nitrobenzoylverb. — *Salicylidenverb.*, $C_{23}H_{22}N_2O$, aus A., F. 113°. — *Monobenzolsulfoverb.*, $C_{22}H_{28}N_2O_2S$, unl. in Alkali, aus A., F. 154°. — *o-Oxymethylbenzyldihydro-i-indol*, $C_{16}H_{17}ON$, aus IV mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. + Alkali; aus A., F. 114°. — *Pikrolonat* von IV: swl. in h. A., F. 230°. — IV entsteht auch bei der Selbstalkylierung des in der vorst. Abhandlung beschriebenen o-Chloromethylbenzylamins, wenn man es mit Alkali erwärmt, neben *Dihydro-i-indol*.

— o-Chloromethylphenyläthylamin gibt ebenso *Tetrahydro-i-chinolin* u. *o-Aminoäthylbenzyltetrahydro-i-chinolin*, $C_{13}H_{22}N_2$ Kp.$_{19}$ 240—243°. — *Pikrolonat* $C_{38}H_{38}O_{10}N_{10}$: wl. in A., F. 230°. — *Phenylsulfoharnstoff* $C_{25}H_{27}N_3S$: wl. in A., F. 162°. — *Monosalicylidenverb.* $C_{25}H_{26}ON_2$: aus A., F. 67°. — *Mononitrobenzoylverb.* $C_{25}H_{15}O_3N_3$: wl. in A., F. 109°. Letzteres entsteht auch aus 2 Moll. Tetrahydro-i-chinolin + p-Nitrobenzoylverb. des o-Chloromethylphenyläthylamins. — *o-Aminomethylbenzylpiperidin*, $C_{13}H_{20}N_2$, aus der Benzoylverb. mit HCl im Rohr bei 130°; Kp.$_{11}$ 158—160°. — Pikrat: swl. in A., F. 192°. — *Monobenzolsulfoverb.*, $C_{19}H_{24}N_2O_2S$, unl. in Alkali, aus verd. A., F. 94°. Mit Benzolsulfochlorid entsteht unreines Dibenzolsulfoprod. — *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{24}ON_2$, aus Benzoyl-o-chlormethylbenzylamin + Piperidin; aus verd. A., F. 111°; Chlorhydrat: ll. in W., F. 221°. — Das Einw.-Prod. von NH_3 auf Xylylenpiperidiniumbromid ist ident. mit dem o-Aminomethylbenzylpiperidin. — *ε-Aminoamyldihydro-i-indol, Benzoylverb.*, $C_{20}H_{24}ON_2$ (V), aus ε-Chloramylbenzamid u. Dihydro-i-indol; Blättchen, aus verd. A., F. 99°. Gibt mit konz. HCl die freie Base $C_{13}H_{20}N_2$; Kp.$_{11}$ 180°; zieht an der Luft schnell CO_2 an. — Pikrat: wl. in A., F. 140°. — Monobenzolsulfoverb. $C_{19}H_{24}O_2N_2S$: unl. in Alkali, Prismen, aus verd. A., F. 123°. — *Piperazindipiperidiniumbromid* gibt mit konz. wss. NH_3 bei 125—130° im Rohr (12 Stdn.) Piperidin, Piperazin, *β-Aminoäthylpiperidin*, $C_8H_{16}N_2$, Kp. 181°, u. ein Gemisch einer Anzahl Basen, deren Zus. auf $C_9H_{21}N_3$ in den niedriger sd., auf $C_{12}H_{27}N_3$ in den mittleren u. auf $C_{14}H_{30}N_4$ in den am höchsten sd. Teilen hinweist, die zum Teil eigenartige pharmakolog. Wrkgg. haben. (Liebigs Ann. **445**. 247—66. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

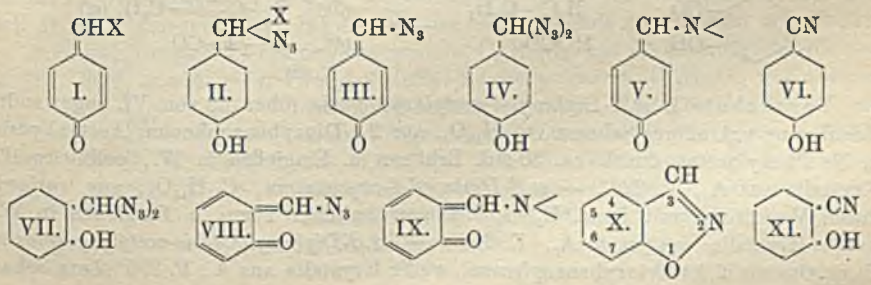
T. Godnew und **N. Naryschkin**, *Über einen neuen, bei der Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf Pyrrylmagnesiumbromid entstehenden Farbstoff.* Aus dem *Tetra-α-pyrryl-äthylenglykol* (I) (vgl. Astrachan. Mediz. Journ. **1922**. Nr. 2—3. Sep. vom Vf.; C. **1925**. II. 401) kann man durch Abspaltung von W. zu dem Schema II gelangen, das (nach Willstätter) dem *Chlorophyll* u. *Hämin* zugrunde liegt. Zur Prüfung dieser Anschauung untersuchen Vff. die Rk. des *Oxalsäurediäthylesters* mit *Pyrrylmagnesiumbromid.* Auf Grund ihrer Beobachtungen stellen sie bei normalem Reaktionsverlauf zwischen 2 Moll. Pyrrylmagnesiumbromid u. 1 Mol. Ester ein Schema auf, wobei im ersten Stadium (III) *Di-α-pyrrylglyoxal* entsteht u. im zweiten Stadium (IV) das *Tetra-α-pyrryl-äthylenglykol.* Im Gegensatz zu den



Resultaten von Tschelinzeff u. Terentieff (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2647; C. **1914**. II. 1243) stellen Vff. fest, daß die Rk. nicht vollständig im ersten

Stadium der Keton-Bildung stehen bleibt ohne fertigen Alkohol zu bilden, sondern ein Teil bis zur B. des tert. Alkohols weiter reagiert, wobei vermutlich das Keton im Keto-Enol-Gleichgewicht überwog. Die Verss. lassen eine Bestätigung dieser Auffassung zu. Bei der Einw. der Komponenten nahm das Prod. sogleich eine tief rotbraune Farbe an, u. nach Zers. durch W. färbt es sich noch stärker. Wahrscheinlich wird das eben gebildete Glykol im Augenblick der B. dehydratisiert. Bei der Einw. von Säuren bilden sich intensiv violett gefärbte Salze, ähnlich den Dipyrryl-methensalzen. Aus dem Chlorhydrat $C_{18}H_{16}N_4Cl_2$, einem amorphen, schwarzbraunen Pulver, wird durch Einw. von alkoh. Kalilauge die freie Base isoliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2703–05. 1925. Iwanowo-Wosnessensk, Lab. der Organ. Chemie.) Horst.

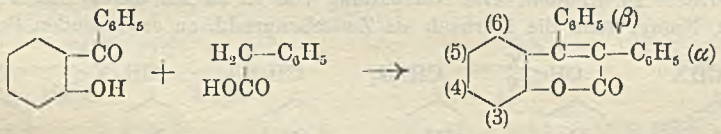
Hans Lindemann und **Albert Mühlhaus**, *Oxybenzalazide und Indoxazene.* Durch Umsetzung der o- u. p-Oxybenzalhalogenide (vgl. Lindemann u. Forth, Liebigs Ann. **435**. 219; C. **1924**. I. 1361) mit NaN_3 entstehen *Oxybenzalazide* vom Typus IV. u. VII. Die Rk. beruht jedoch nicht auf einfachem Austausch von Halogen gegen N_3, sondern die Oxybenzalhalogenide gehen auch hier, wie bei den l. c. beschriebenen Rkk., unter Verlust von HHal zunächst in Chinonhalogenmethide (z. B. I., X = Cl oder Br) über, die durch vorübergehende intensive Gelbfärbung auffallen u. HN_3 addieren unter B. von II. Die gleiche Reaktionsfolge wiederholt sich nun nochmals über die Stufe III. hinweg zu IV. IV. u. VII., die übrigens trotz der zwei N_3-Gruppen nicht explosiv sind, sondern bei raschem Erhitzen nur verpuffen, gleichen den Oxybenzalhalogeniden darin, daß sie mit w. Laugen, Alkalicarbonat oder auch schon mit sd. A. leicht in die zugehörigen Oxyaldehyde übergehen, wobei wieder vorübergehende Gelbfärbung (Chinonmethide) auftritt, u. daß die Verbb. IV. mit NH_4OH tiefblaue, sehr veränderliche Prodd. geben. Ihre Sondernatur offenbart sich in ihrem Verh. gegen sd. neutrale Lösungsmm. oder noch besser sd. Eg. Die Verbb. IV. liefern unter Abspaltung von HN_3 u. N_2 die *p-Oxynitrile* VI., u. zwar — zufolge der Erfahrungen in der o-Reihe — zweifellos über die Zwischenstufen III. u. V. hinweg. Denn aus den Verbb. VII. erhält man nicht sofort die *o-Oxynitrile* XI., sondern isomere Verbb., in denen weder OH noch CN nachweisbar ist, die selbst gegen h. konz. Mineralsäuren widerstandsfähig sind, aber von Alkalien sehr leicht in XI. übergeführt werden. Da sie nach den Mol.-Gew.-Beistst. monomolekular sind, so können nur die *α,β-Benzisoxazole* oder *Indoxazene* X. vorliegen. Ihre B. ist sicher so zu verstehen, daß VII. unter Verlust von HN_3 in VIII. übergeht, dieses N_2 abspaltet zu IX., das sich zu X. stabilisiert. Denn wenn sich der ganze Vorgang nur an der Gruppe $CH(N_3)_2$ abspielte, so wäre sofort XI. zu erwarten. Das gleiche wird für die p-Reihe zutreffen (vgl. oben). Die bisherige Annahme, daß in Stellung 3 unsubstituierte Indoxazene nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort zu den isomeren Oxynitrilen isomerisieren, ist nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die Aufspaltung von X. zu XI. durch Alkali ist nicht hydrolyt. Natur, denn die hiernach als Zwischenprodd. zu erwartenden Salicylald-



oxime sind alkalibeständig. Es handelt sich vielmehr um eine Wanderung des in 3 stehenden H, um so sicherer, als die Aufspaltung auch beim Erhitzen von X. über den F. oder mit hochsd. Lösungsmm. eintritt. Die bekannte Alkalibeständigkeit der in γ substituierten Isoxazole u. $\alpha\beta$-Benzisoxazole findet damit ihre Erklärung.

3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzalazid, $C_9H_8ON_6Br_2$ (nach IV.). Durch Schütteln einer äth. Lsg. des entsprechenden Benzalbromids (l. c.) mit wss. NaN_3-Lsg. Nadeln aus Bzn., F. 101° (Gasentw.), meist ll., rötet sich am Licht. Wird von konz. H_2SO_4 explosionsartig zers. — *3,5-Dibrom-2,6-dimethyl-4-oxybenzonitril*, $C_9H_7ONBr_2$ (nach VI.), Nadeln aus Bzl., A. oder Eg., F. 189°. Gibt mit dem entsprechenden Aldehyd (F. 185°) keine F.-Depression. Wird von Eg.-HCl oder konz. HCl (Rohr) nicht verseift. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_9O_2NBr_2$, Nadeln, F. 161°. — *Säureamid*, $C_9H_9O_2NBr_2$. Aus dem Nitril mit konz. H_2SO_4 (Wasserbad). Nadeln aus Eg., F. 270° (Verkohlung). — *3,5-Dibrom-2-oxybenzalazid*, $C_7H_4ON_6Br_2$ (nach VII.). Aus dem entsprechenden Benzalchlorid (l. c., Darst. verbessert) wie oben oder durch Verreiben mit NaN_3 in Eg. Nadeln aus Eg. mit Krystall-$CH_3 \cdot CO_2H$, F. unscharf 60°, oder aus Bzn., F. 43°, ll. — *5,7-Dibromindoxazen*, $C_7H_3ONBr_2$ (nach X.). Kann auch ohne Isolierung des Azids durch Verkochen der ursprünglichen Eg.-Lsg. erhalten werden. Nadeln aus A., F. 141° unter Übergang in die folgende Verb., ll. Wird von sd. Acetanhydrid + konz. H_2SO_4 nicht verändert. — *3,5-Dibrom-2-oxybenzonitril*, $C_7H_3ONBr_2$ (nach XI.). Aus dem vorigen mit verd. NaOH in sd. A. Prismen aus verd. A., F. 174°. Ein Vergleichspräparat wurde durch Bromieren von o-Cyanphenol in Eg. (+ Na-Acetat) dargestellt (vgl. v. Auwers u. Walker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3042 [1898], deren F. 167—168° zu berichtigen ist). — *Acetylderiv.*, $C_9H_5O_2NBr_2$, Krystalle aus A., F. 97°. — *Säureamid*, $C_7H_5O_2NBr_2$, Nadeln aus Eg. oder verd. A., F. 188—189°. — *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2-oxybenzalazid*, $C_9H_8ON_6Br_2$ (nach VII.). Aus dem entsprechenden Benzalchlorid (l. c.) in Eg., öliges Rohprod. in Ä. mit W. schütteln. Prismen aus Bzn., F. 64° (Gasentw.), bei weiterem Erhitzen erstarrend, dann F. 185° (Indoxazen), wieder erstarrend, dann F. 212° (Oxynitril), ll. — *5,7-Dibrom-4,6-dimethylindoxazen*, $C_9H_7ONBr_2$ (nach X.), gelbliche Nadeln aus A. oder Eg., F. 185°. Gibt mit dem zugehörigen Salicylaldehyd keine F.-Depression. — *3,5-Dibrom-4,6-dimethyl-2-oxybenzonitril*, $C_9H_7ONBr_2$ (nach XI.), blaßgelbe Krystalle aus Eg., F. 212°, zll. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_9O_2NBr_2$, Blättchen aus Eg., F. 145°. — *Säureamid*, $C_9H_9O_2NBr_2$, Nädelchen aus Eg., F. 267°. — *Acetylderiv.*, Krystalle aus verd. A., F. 137°. (Liebigs Ann. **446**. 1—13. 1925. Braunschweig, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

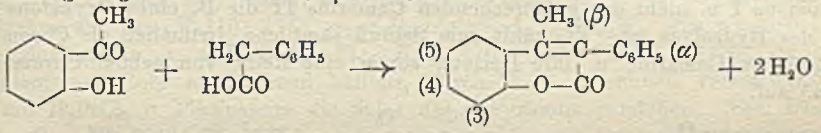
G. Bargellini, *α,β-Diphenylcumarine*. Analog anderen aromat. o-Oxyaldehyden u. o-Oxyketonen reagiert *o-Oxybenzophenon* mit *phenylessigsaurem Na* in Ggw. von Acetanhydrid unter B. von Cumarinen, u. zwar entstehen in diesem Falle *α,β-Diphenylcumarine*.



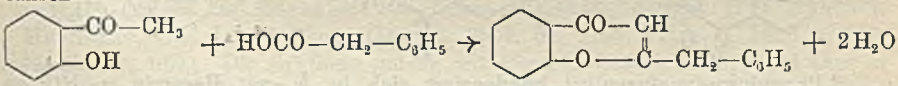
Versuchsteil. *α,β-Diphenyl-4-acetyloxycumarin* (über die vom Vf. angewandte Bezifferung vgl. obiges Schema), $C_{22}H_{16}O_4$, aus 2,4-Dioxybenzophenon, Acetanhydrid u. Na-Phenylacetat durch ca. 30-std. Erhitzen u. Eingießen in W., gelblichweiße Krystalle aus A., F. 220°. — *α,β-Diphenyl-4-oxycumarin*, $C_{21}H_{14}O_3$, aus vorigem durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. u. Eingießen in W., weiße Krystalle aus verd. A., F. 290°. — *α,β-Diphenyl-3,4-bis-acetyloxycumarin*, $C_{25}H_{18}O_6$, aus 2,3,4-Trioxybenzophenon, weiße Krystalle aus A., F. 255° (Zers. schon

von 220° an). — *α,β-Diphenyl-3,4-dioxycumarin*, $C_{21}H_{14}O_4$, aus vorigem u. konz. H_2SO_4, weiße Nadeln aus verd. A., F. 271—273° (Zers.). — *α,β-Diphenyl-4,6-bisacetyloxycumarin*, $C_{25}H_{18}O_6$, aus 2,4,6-Trioxybenzophenon, weiße Nadeln aus A., F. 190°. — *α,β-Diphenyl-4,6-dioxycumarin*, $C_{21}H_{14}O_4$, aus vorigem mit konz. H_2SO_4, weiße Nadeln, aus h. essigsaurer Lsg. durch Zusatz von W. gefällt, F. 260—265°. — *α-Phenyl-β-p-methoxyphenyl-4-acetyloxycumarin*, $C_{24}H_{18}O_5$, aus 2,4-Dioxy-4'-methoxybenzophenon, weiße Krystalle aus A., F. 220—222°. — *α-Phenyl-β-p-methoxyphenyl-4-oxycumarin*, $C_{22}H_{16}O_4$, aus vorigem mit konz. H_2SO_4, weiße Nadeln aus A., F. 255° (Zers.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 178—82. 1925. Rom, Univ.) Zander.

G. Bargellini, *α-Phenyl-β-methylcumarine*. Durch Ersatz der früher (vgl. vorst. Ref.) zur Synthese von Diphenylcumarinen verwandten o-Oxyderivv. des Benzophenons (+ Na-Phenylacetat + Acetanhydrid) durch o-Oxyderivv. des Acetophenons gelangt Vf. zu α-Phenyl-β-methylcumarinen:

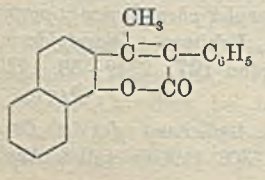


Daneben kann die Kondensation nach folgendem Schema zu α-Benzylchromonen führen:



Da die Ausbeute an Cumarinen nicht sehr groß ist u. neben den Cumarinen harzige Nebenprodd. entstehen, besteht die Möglichkeit, daß letztere noch Chromone enthalten; Verss. zur Isolierung wurden jedoch nicht unternommen.

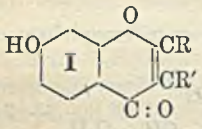
Versuchsteil. *α-Phenyl-β-methyl-4-acetyloxycumarin*, $C_{18}H_{14}O_4$ (die vom Vf. angewandte Bezifferung ist aus obigem Schema ersichtlich), aus 2,4-Dioxyacetophenon durch 30-std. Erhitzen mit Na-Phenylacetat (+ Acetanhydrid), Nadeln aus A., F. 180—182°. — *α-Phenyl-β-methyl-4-oxycumarin*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus vorigem durch Verseifung mit H_2SO_4 oder alkoh. NH_3, Nadeln aus A., F. 225°, H_2SO_4 löst gelb mit blauer Fluorescenz. — *Benzoylderiv.*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 190—192°. — *α-Phenyl-β-methyl-4-methoxycumarin*, $C_{17}H_{14}O_4$, a) aus dem Oxycumarin u. Dimethylsulfat, b) aus Pyonol u. Na-Phenylacetat (+ Acetanhydrid), weiße Nadeln aus A., F. 101—102°, die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert stark blau. — *α-Phenyl-β-methyl-5-acetyloxycumarin*, $C_{18}H_{14}O_4$, aus 2,5-Dioxyacetophenon, Nadeln aus A., F. 170—173°. — *α-Phenyl-β-methyl-5-oxycumarin*, $C_{16}H_{12}O_3$, aus vorigem durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 oder alkoh. NH_3, strohfarbene Krystalle aus A., F. 248°, konz. H_2SO_4 löst gelb mit grüner Fluorescenz. — *α-Phenyl-β-methyl-5-methoxycumarin*, $C_{17}H_{14}O_3$, a) aus vorigem u. Dimethylsulfat, b) aus 2-Oxy-5-methoxyacetophenon u. Na-Phenylacetat (+ Acetanhydrid), farblos, krystallin., aus A., F. 150—151°, H_2SO_4 löst gelb mit grüner Fluorescenz; mit HJ entsteht das entsprechende Oxycumarin vom F. 248°. — *α-Phenyl-β-methyl-3,4-bisacetyloxycumarin*, $C_{20}H_{16}O_6$, aus 2,3,4-Trioxyacetophenon, F. 207—208°, aus A. — *α-Phenyl-β-methyl-3,4-dioxycumarin*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus vorigem

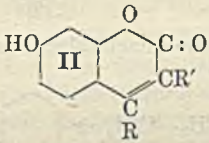


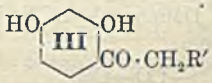
durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 in der Kälte, perlmutterartige Schuppen aus A., F. 274° (Zers. von 265° an), H_2SO_4 löst gelb ohne Fluorescenz. — *α-Phenyl-β-methyl-3,4-dimethoxycumarin*, $C_{18}H_{16}O_4$, a) aus vorigem u. Dimethylsulfat, b) aus 2-Oxy-3,4-dimethoxyacetophenon u. Na-Phenylacetat (+ Acetanhydrid), Nadeln aus A., F. 166—168°, H_2SO_4 löst gelb ohne Fluorescenz. —

α-Phenyl-β-methylnaphthocumarin, $C_{20}H_{14}O_2$ (nebensteh. Konst.), aus *β*-Aceto-*α*-naphthol (dieses aus *α*-Naphthol u. Essigsäure in Ggw. von $ZnCl_2$) u. Na-Phenylacetat (+ Acetanhydrid), Nadeln aus Essigsäure, F. 215—216°, H_2SO_4 löst gelb mit grüner Florescenz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 2. 261—66. 1925. Rom, Univ.) Zan.

Wilson Baker, *Die Bildung von Chromonen. Eine Kritik.* (Vgl. Baker u. Robinson, S. 390.) Die von Jacobson u. Ghosh (Journ. Chem. Soc. London **107**. 424. 959. 1051; C. **1915**. II. 146. 743. 744) u. von Ghosh (Journ. Chem. Soc. London **109**. 106; C. **1916**. II. 93) hergestellten *γ*-Benzopyrone oder *Chromone* stellen nach den Unterss. des Vfs. die isomeren *α*-Benzopyrone oder *Cumarine* dar. Die Kondensation von substituierten Acetessigestern, *α*-Benzoyl-*β*-phenylpropionsäureäthylester u. *α*-Phenylformylessigsäureäthylester mit Phenolen kann sowohl Cumarine wie auch Chromone liefern, dagegen führt die Kondensation von Nitrilen mit Phenolen ausschließlich zu Cumarinen. Unterss. über den Verlauf der Hydrolyse dieser Verbb. ergeben, daß der einzige Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Chromons **I** u. nicht des entsprechenden Cumarins **II** die B. eines Oxyketons **III** bei der Hydrolyse ist. Vf. zählt zum Schluß sämtliche, irrtümlich als Chromone aufgefaßten Cumarine u. ihre Derivv., sowie eine Reihe von echten Chromonen (s. u.) auf.



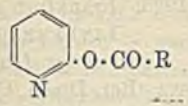




β-Phenylpropionsäurenitril kondensiert sich in Ä. mit Resorcin u. HCl zu *Benzylresacetophenon*, aus verd. Eg. F. 88°. Daraus mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat bei 170—180° *7-Oxy-3-benzyl-2-phenylbenzo-γ-pyron*, $C_{22}H_{16}O_3$, aus A. F. 272—274°, *Benzoylderiv.*, aus A. F. 167°, *Acetylderiv.*, aus A. F. 150°. Analog wie oben entsteht aus *β*-Phenylpropionsäurenitril u. Phloroglucin *Benzylphloracetophenon*, $C_{15}H_{14}O_4$, aus W. mit $1H_2O$ aus Chlf. F. wasserfrei 139—140°. Daraus mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 170—180° *5,7-Dioxy-3-benzyl-2-methylbenzo-γ-pyron*, $C_{17}H_{14}O_4$, aus verd. Methylalkohol F. 200—201°, *Diacetylderiv.*, $C_{21}H_{18}O_6$, aus A. F. 112°. Benzylphloracetophenon kondensiert sich mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat zu *5,7-Dioxy-3-benzyl-2-phenylbenzo-γ-pyron*, $C_{22}H_{16}O_4$, aus Methylalkohol F. 202—203°, *Diacetylderiv.*, $C_{26}H_{20}O_6$, aus A. F. 126° *β*-Phenylpropionsäurenitril liefert in Ä. mit Orcin u. HCl *Benzylorcacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_3$, aus viel W. F. 118,5°. Daraus *7-Oxy-3-benzyl-2,5-dimethylbenzo-γ-pyron*, $C_{18}H_{12}O_4$, aus A. F. 294—295°, *Acetylderiv.*, aus Methylalkohol F. 138—139°, *Methyläther*, aus Methylalkohol F. 109° (in H_2SO_4 zeigen die Verbb. blaue Fluorescenz). 2,3,4-Trioxyphenylbenzylketon liefert analog *7,8-Dioxy-3-phenyl-2-methylbenzo-γ-pyron*, $C_{16}H_{12}O_4$, aus verd. A. mit Krystallw., F. wasserfrei 219—220°, *Diacetylderiv.*, aus PAe. F. 111,5°. Analog liefert 2,3,4-Trioxyphenylbenzylketon mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat *7,8-Dioxy-2,3-diphenylbenzo-γ-pyron*, $C_{21}H_{14}O_4$, aus verd. A. F. 297°, *Diacetylderiv.*, $C_{25}H_{18}O_6$, aus A. F. 177—178°. Benzylgallacetophenon liefert mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat *7,8-Dioxy-3-benzyl-2-methylbenzo-γ-pyron*. $C_{17}H_{14}O_4$, aus verd. A. F. 203—205°, *Diacetylderiv.*, $C_{21}H_{18}O_6$, aus A. F. 126°. Mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzoat analog *7,8-Dioxy-3-benzyl-2-phenylbenzo-γ-pyron*, $C_{22}H_{16}O_4$, aus viel Eg. F. 275 – 276° (bei schnellem Erhitzen) *Diacetylderiv.*, $C_{26}H_{20}O_6$, aus A. F. 175—176°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2349—58. 1925. Manchester. Univ.) Taube.

A. Tschitschibabin und **P. Szokow**, *Über die Acylierung des α-Oxypyridins.* Nach H. Meyer (Monatshefte f. Chemie **26**. 1303 [1905]) sollen Acyl-

derivv. des α- u. γ-Oxypyridins (α- u. γ-Pyridons) deswegen nicht existenzfähig sein, weil das zu ersetzende H-Atom keine ausgesprochene Affinität zum N oder O aufweist. Diese Ansicht ist nicht mehr aufrecht zu erhalten. Denn Tschitschibabin u. Oparina (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 153) haben bereits das Benzoylderiv. u. Vff. jetzt auch das p-Nitrobenzoyl- u. Acetylderiv. des *α-Oxypyridins* dargestellt. Die bas. Eigenschaften u. leichte Verseifbarkeit dieser Verbb. beweisen, daß O-Acylderivv. (nebenstehend) vorliegen. — Die Auffassung tautomerer Verbb. nach Laar führt zu falschen Schlüssen, die von Butlerow ist zuverlässig.



Versuche. *α-Pyridyl-p-nitrobenzoat*, $C_{12}H_8O_4N_2$. 1. Durch Schütteln von α-Pyridon in wenig W. mit p-Nitrobenzoylchlorid u. überschüssiger starker Lauge. 2. Durch Verschmelzen von wasserhaltigem α-Pyridonnatrium (vgl. Tschitschibabin u. Rjasanzew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1571; C. **1916**. II. 228; enthält $2H_2O$, die auf dem sd. Wasserbad abgegeben werden) mit p-Nitrobenzoylchlorid. Nädelchen aus Lg., F. 115—116°. — *α-Pyridylacetat*, $C_7H_7O_2N$. Aus wasserfreiem α-Pyridonnatrium u. CH_3COCl. Fl., Kp.$_{10}$ 110—112°, D.$^{15,3}_4$ 1,1475, im zugeschmolzenen Rohr anscheinend haltbar, durch W. u. A. schnell verseifbar, so daß mit H_2PtCl_6 u. Pikrinsäure die Salze des α-Pyridons entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2650—52. 1925.) Lindenbaum.

C. Mannich und Leonhard Stein, *Über die Einwirkung von Formaldehyd und sekundären Aminen auf Säuren mit beweglichen Wasserstoffatomen.* (Vgl. Mannich u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3504. **57**. 1108. 1116; C. **1923**. I. 336. **1924**. II. 968. 969.) Die Synthese gelang mit *Phenylessigsäure* nicht, wohl aber in einigen Fällen nach Verstärkung des negativen Charakters des C_6H_5. So reagiert *p-Nitrophenylessigsäure* in n. Weise:

$$R_2NH + CH_2O + CH_2(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H = H_2O + R_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H.$$

Ganz analog verhält sich *o-Nitromandelsäure*. — Mit *2,4-Dinitrophenylessigsäure* verläuft die Kondensation etwas anders:

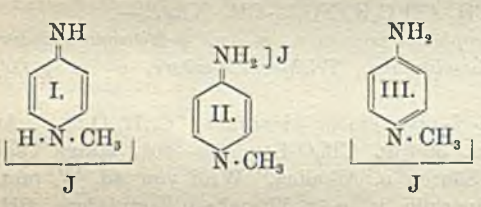
$$2R_2NH + 2CH_2O + CH_2[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2H =$$
$$2H_2O + CO_2 + R_2N\cdot CH_2\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CH_2\cdot NR_2.$$

Negativ verliefen Verss. mit *o-Nitrophenylessigsäure*, *m-* u. *p-Nitromandelsäure*, *o-Nitrophenylbrenztraubensäure*, *Sulfoessigsäure*, *Trichlormilchsäure*, *o-* u. *p-Oxydiphenylessigsäure*.

Versuche. *α-[p-Nitrophenyl]-β-piperidinopropionsäure*, $C_{14}H_{18}O_4N_2$. Aus p-Nitrophenylessigsäure, Piperidin u. 30%ig. CH_2O-Lsg. (35—40°, einige Tage). Aus W., Zers. bei 138—139°, l. in Säuren u. Alkalien. Wird von sd. W. (unter Neutralerhaltung mit n. HCl) in Piperidin u. *α-[p-Nitrophenyl]-acrylsäure*, $CH_2:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$, Krystalle aus Aceton, F. 176—177°, gespalten. — *α-[p-Aminophenyl]-β-piperidinopropionsäure*. Mit Sn u. HCl erhält man das *Dihydrochlorid*, $C_{14}H_{22}O_2N_2Cl_2$, aus CH_3OH + Ä., F. 213° (Zers.). Läßt sich diazotieren u. kuppeln (mit β-Naphthol blutrot), dagegen gelang es nicht, die Diazolsg. zu verkochen. — *α-[p-Nitrophenyl]-β-dimethylaminopropionsäure*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Mit 33%ig. $(CH_3)_2NH$-Lsg. F. 166—168°, l. in W., A. — *α-[p-Nitrophenyl]-β-methylaminopropionsäure*. Mit 40%ig. CH_3NH_2-Lsg. Schwer zu reinigen. Nach Waschen mit A. Zers. gegen 177°, swl. in W., fast unl. in A., l. in Säuren u. Laugen. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{13}O_4N_2Cl$, Zers. bei 170°. — *Phenylacetylderiv.*, $C_{18}H_{18}O_5N_2$, aus 50%ig. A., F. 175°. — *1,3-Dipiperidino-2-[2',4'-dinitrophenyl]-propan*, $C_{19}H_{28}O_4N_4$. Mit 2,4-Dinitrophenylessigsäure (Wasserbad). Goldgelbe Nadeln aus A., F. 133—134°. *Dihydrochlorid*, $C_{19}H_{30}O_4N_4Cl_2$, Zers. bei 144°. — *1,3-Bisdimethylamino-2-[2',4'-dinitrophenyl]-propan*, $C_{13}H_{20}O_4N_4$, gelbe Tafeln aus Ä., F. 85—86°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, wl. in A., Lg. — *1,3-Bisdiäthylamino-2-[2',4'-dinitrophenyl]-propan*, gelbbraunes Öl. Auch das Hydro-

chlorid krystallisiert nicht. *Dipikrat*, $C_{29}H_{34}O_{18}N_{10}$, aus Aceton-W., Zers. bei 165 bis 166°. — *α-[o-Nitrophenyl]-α-oxy-β-piperidinopropionsäure*, $C_{14}H_{18}O_5N_2 + H_2O$. Mit o-Nitromandelsäure. Aus W., Zers. bei 109°, sll. in A., l, in HCl u. Alkalien, von neutraler Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2659—62. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Lindenbaum.

Ernst Koenigs, Hans Friedrich und **Hans Jurany**, *Über einige Derivate des 4-Aminopyridins.* Während Tschitschibabin u. Ossetrowa (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1708; C. **1925**. II. 2318) die aus *4-Aminopyridin* u. CH_3J erhaltene Substanz als Hydrojodid des N-Methyl-4-pyridonimins (I. oder II.) auffassen, sind Vff. der Ansicht, daß das echte *Jodmethylat* (III.) vorliegt, u. daß allgemein die Pyridonimine bei der Salzbildung wieder in die Pyridinformen übergehen. Damit erklärt sich auch ungezwungen die große Resistenz der Pyridonimine gegen Säuren, während sie von Alkali in NH_3 u. Pyridone gespalten werden. III. ist scheinbar merklich alkalifester als die isomere *α*-Verb. (vgl. Tschitschibabin, Konowalowa u. Konowalowa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 818; C. **1921**. I. 951). — Als Vff. nach der Zerlegung von III. mit Ag_2O die wss. Lsg. (Ammoniumbase?) mit K_3FeCy_6 oxydierten, um nach Decker zum N-Methyl-4-amino-2-pyridon zu gelangen, erhielten sie ein in Ä. l. Basengemisch, aus dem sie bisher nur ein Pikrat vom F. 128° isolieren konnten. — Die Identität der Pikrate aus N-Methyl-4-pyridonimin u. III. haben schon Tschitschibabin u. Ossetrowa beobachtet. Vff. haben das Gleiche für die Chloroplatinate festgestellt. — Als ein Hauptgrund für die Auffassung des *α*- u. *γ*-Aminopyridins als Pyridonimine wurde bisher ihr Charakter als einsäurige Base angeführt, wogegen das *β*-Aminopyridin eine zweisäurige Base ist. Vff. zeigen, daß auch das *4-Dimethylaminopyridin*, bei dem Tautomerie ausgeschlossen ist, als einsäurige Base fungiert u. dem 4-Amino- u. 4-Methylaminopyridin sehr ähnlich ist, während das N-Methyl-4-pyridonimin sich von diesen Basen wesentlich unterscheidet. Es ist daher unwahrscheinlich, daß 4-Aminopyridin in der Form des Pyridonimins vorliegt, obwohl es bei manchen Rkk. in dieses übergehen kann. — Das auf zwei Wegen synthetisierte *4,4'-Dipyridylamin* zeichnet sich durch sehr unscharfen F. aus.



Versuche. *4-Aminopyridinjodmethylat*, $C_6H_9N_2J$ (III.). Aus den Komponenten in sd. CH_3OH. Täfelchen aus CH_3OH, F. 184 bis 185°. Aus der Lsg. in wenig W. fällt starke KOH ein Öl, das noch wesentlich aus III. besteht. Das mit AgCl erhaltene Chlormethylat (hygroskop. Nadeln) liefert das *Chloroplatinat*, $(C_6H_9N_2)_2PtCl_6$, orangefarbige Nädelchen, F. 230—232° (Zers.). — *4-Methylaminodipicolinsäure*, $C_8H_8O_4N_2$. Darst. wie bei Tschitschibabin u. Ossetrowa. Nadelbüschel aus NH_4OH + HCl, F. 245 bis 255° unter Aufschäumen. — *Di-[methylamid]*, $C_{10}H_{14}O_2N_4$. Wurde gelegentlich erhalten, wenn bei der Darst. des vorigen die Temp. zu hoch stieg. Nadeln aus W., F. 269°, ll. in Säuren. — *4-Methylaminopyridin*, $C_6H_8N_2$, rhomb. Blättchen aus Ä., F. 108—110°. *Pikrat*, F. 172°. *Chloroplatinat*, $(C_6H_8N_2)_2PtCl_6$, aus der über das Pikrat gereinigten Base, F. 232°. — *4-Dimethylaminodipicolinsäure*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Aus 4-Chlordipicolinsäure u. 33%ig. $(CH_3)_2NH$-Lsg. (Rohr, 140—150°, 8 Stdn.). Bräunliches krystallin. Pulver aus NH_4OH + HCl, F. 248° (Zers.), swl. in W., l. in h. verd. HCl. — *4-Dimethylaminopyridin*, $C_7H_{10}N_2$. Durch Dest. des vorigen unter Atm.-Druck. Tafeln aus Ä., F. 114°, ll. in W., A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. *Hydrochlorid*, F. 73°, teilweise hydrolysiert. *Chloroplatinat*, $(C_7H_{11}N_2)_2PtCl_6$, orangefarbige Nädelchen, F. 265° (Zers.). *Chloroaurat*, $(C_7H_{11}N_2)AuCl_4$, rotgelbe Nadeln,

F. 176—178°. *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 204°. — *4,4'-Dipyridylamin-2,6-dicarbonsäure*, $C_{12}H_9O_4N_3$. Aus 4-Chlordipicolinsäure u. 4-Aminopyridin (Rohr, 150°, 8 Stdn.). Nädelchen aus NH_4OH + HCl, F. 255° (Zers.), swl., l. in starken Säuren. — *4,4'-Dipyridylamin-2,6,2',6'-tetracarbonsäure*, $C_{14}H_9O_8N_3$. Ebenso aus 4-Chlor- u. 4-Aminodipicolinsäure + wenig A. Mikrokrystallin. bräunliches Pulver, F. 272° (Zers.), l. in starken Säuren. — *4,4'-Dipyridylamin*, $C_{10}H_9N_3$. Aus den beiden vorigen Verbb. durch trockene Dest. Hellgelbe Nädelchen aus Bzl., F. 134° bezw. 138° nach Sintern bei ca. 110°, ll. in h. W., A., Bzl., Chlf., Essigester, wl. in Ä., k. W. Spaltet mit sd. NaOH kein NH_3 ab (Pyridoniminform liegt also nicht vor). Gibt mit H_2SO_4 + HNO_3 keine Färbung. *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{11}N_3)PtCl_6$ + H_2O, rotgelbe Nadeln, Zers. bei 260° bezw. oberhalb 280°. *Pikrat*, citronengelbe Nadeln, F. 168—170° bezw. 170—174°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2571—76. 1925. Breslau, Univ.) Lindenbaum.

A. Korczynski und **W. Brydowna**, *Über die Darstellung des 6-Nitrophenanthrolins-(4,10).* Nach Korczynski u. Piasecki (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1917**. 176; C. **1921**. I. 866) liefert *1-Nitro-3,5-phenylendiamin* (F. 139°, nicht 159°, wie l. c. angegeben) mit HCHO kein Diphenylmethanderiv. Vff. haben daher untersucht, ob das NO_2 auch auf die Phenanthrolinbildung einen Einfluß ausübt, u. gefunden, daß das ursprüngliche Verf. von Skraup allerdings versagt, die Modifikation von Knueppel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 703 [1896]) jedoch zum Ziele führt. — *6-Nitrophenanthrolin-(4,10)*, $C_{12}H_7O_2N_3$. 6 g 1-Nitro-3,5-phenylendiamin, 14 g konz. H_2SO_4, 14 g Glycerin u. 9 g Arsensäure werden bis zum Eintritt der Rk. erhitzt, dann noch 4 Stdn. auf 140—150°. Ausbeute 43%. Nadeln mit hellgelbem Reflex aus W., dann verd. A., F. 168°, ll. außer in k. W. Hydrochlorid, Sulfat, Pikrat, ll. in W. Das Hydrochlorid gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Nd., mit $HgCl_2$ + KJ eine gelbe Verb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1483—84. 1925. Posen, Univ.) Lindenbaum.

Treat B. Johnson und **Robert D. Coghill**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* VII. *Die Auffindung von 5-Methylcytosin in der Tuberkulinsäure, der Nucleinsäure des Tuberkelbacillus.* (Vgl. Baudisch, Journ. Biol. Chem. **60**. 155; C. **1924**. II. 983.) Als Purinbestandteile des Nucleinsäuremoleküls treten nur Guanin u. Adenin auf, die durch Hydrolyse leicht in die entsprechenden Oxypurine Xanthin u. Hypoxanthin übergehen. Die biolog. Zusammenhänge zwischen den Pyrimidinen der Nucleinsäuren waren bisher nicht befriedigend geklärt. Alle untersuchten Nucleinsäuren gaben eines oder mehrere der Pyrimidinderivv. *Cytosin* (I), *Uracil* (II) u. *Thymin* (III). Obwohl Gründe dafür vorliegen, *Uracil* wegen seiner leichten B. durch Hydrolyse von *Cytosin* als sekundäres Prod. aufzufassen, war dieser Schluß nicht zwingend, weil 1. der Zellsaft keine für die Hydrolyse von Aminopyridinen spezif. Enzyme enthält, u. 2. weil ein homologes Cytosin (IV), das bei der Desaminierung Thymin gibt, bisher unter den Spaltprodd. der Nucleinsäuren nicht aufgefunden wurde. Dieses *5-Methylcytosin* wurde nun neben *Cytosin* im Hydrolysat der *Tuberkulinsäure* nachgewiesen.

I $\begin{matrix} CO\cdot N : C\cdot NH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH\cdot CH : CH \end{matrix}$ II $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ NH\cdot CH : CH \end{matrix}$ III $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ NH\cdot CH : C\cdot CH_3 \end{matrix}$ IV $\begin{matrix} CO\cdot N : C\cdot NH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH\cdot CH : C\cdot CH_3 \end{matrix}$

Versuche. Nach dem Verf. von Johnson u. Brown [Journ. Biol. Chem. **54**. 721. **57**. 199; C. **1923**. III. 564. 1371] dargestellte *Tuberkulinsäure* wurde mit 25%ig. H_2SO_4 hydrolysiert, das Hydrolysat in üblicher Weise aufgearbeitet. *Cytosin* (I) wurde durch Krystallisation aus konz. wss. Lsg. rein erhalten. Das Filtrat vom Cytosin wurde mit überschüssiger Pikrinsäure versetzt, der Nd. mehrmals aus h. W. umkrystallisiert. Nach krystallograph. Unterss. von William E. Ford stimmt das so erhaltene Pikrat mit dem Pikrat des synthet. *5-Methyl-*

cytosins (IV) überein. — *Cytosinpikrat.* Glänzende, goldgelbe Prismen; monoklin. Zwillinge nach (100). Stark doppelbrechend; $n_1 = 1{,}50$, $n_2 = >1{,}80$. Weitere Einzelheiten vgl. im Original. — *5-Methylcytosinpikrat.* Kleine, glänzende, goldgelbe, rhomb. Krystalle; stark doppelbrechend; $n_1 = 1{,}44$; $n_2 = >1{,}80$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2838—44. 1925. New Haven [Conn.] Harvard Univ.) Ostertag.

Y. Yoshitomi, *Versuche zur Darstellung von mehrfach bromiertem Kaffein.* (Vorl. Mitt.) *8-Bromkaffein* wird von Br ohne oder mit Katalysatoren oder im Rohr bis 150° nicht bromiert, während 7,8-Dichlorkaffein nach diesen Verff. leicht erhältlich ist. Auch von PBr_5 im Rohr wird 8-Bromkaffein nicht angegriffen, dagegen 8-Chlorkaffein von PCl_5 in 3,8-Dichlorkaffein übergeführt. Das Br haftet am Kaffeinmol. viel lockerer als Cl, so daß 8-Bromkaffein durch Cl in Chlf. in 8-Chlorkaffein verwandelt wird. — Nach dem früher (Journ. Pharm. Soc. Japan **1924**. Nr. 508. 3; C. **1924**. II. 1593) angegebenen Verf. wurde auch *Bromtheophyllin* dargestellt. Man versetzt ein sd. Gemisch von 10 g Theophyllin, 80 g Nitrobenzol u. 20 g CCl_4 mit Br in Nitrobenzol, verjagt nach 2-std. Kochen das überschüssige Br mit Luft, wäscht mit W. u. bläst die Lösungsmm. mit Dampf ab. Krystalle, F. 322°. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 5—6.) Lindenbaum.

P. A. Levene und **Harry Sobotka**, *Synthetische Nucleoside.* I. *Theophyllinpentoside.* In den natürlichen *Purinnucleosiden* ist der Zucker allem Anscheine nach mit der 7-Stellung des Purinkerns (N-Bindung) verknüpft. Von den synthet. Purinnucleosiden ähneln nur diejenigen, die den Zuckerrest in 7-Stellung enthalten, den natürlichen Nucleosiden, während die in 7-Stellung mit irgendwelchen anderen Gruppen besetzten Purine Nucleoside von geringer Stabilität (O-Bindung einer Enolform) liefern. Die Pentoside des *Theophyllins* gehören zu der beständigen Gruppe; dargestellt wurden das Xylosid u. Ribosid; letzteres ist mit dem Dimethylxanthosin identisch.

Versuchsteil. *Acetobromxylose*, aus Xylosetetraacetat durch $1^1/_2$-std. Stehenlassen in der 2- bis 3-fachen Gewichtsmenge käuflicher HBr-Eg.-Lsg., Zusatz von 3 Teilen Chlf., Waschen mit Eiswasser bis zur Neutralität gegen Kongorot, Trocknen über $CaCl_2$, Einengen unter vermindertem Druck u. Aufnehmen des Rückstandes mit Ä., große, durchscheinende Nadeln, Ausbeute 65% der Theorie. — *Acetobromribose*, $C_{11}H_{15}O_7Br$, aus Ribosetetraacetat u. 5 Tln. HBr-Lsg., 2-maliges Waschen, Einengen unter vermindertem Druck, Zusatz von PAe., Zentrifugieren des stark hygroskop. Prod., Ausbeute 55% der Theorie. — *Triacetyltheophyllinxylosid*, $C_{18}H_{22}O_9N_4$, aus Theophyllin-Ag u. Acetobrom-d-xylose in Xylol (unter Rückfluß kochen, bis eine Probe keine Br-Rk. mehr gibt), Filtrieren in k. Xylol, Versetzen mit einem Überschuß von PAe., ll. in W., A., wl. in Essigester, $[\alpha]_D^{25} = -21{,}9°$ (in Methylalkohol). — *Theophyllinxylosid*, $C_{12}H_{16}O_6N_4$, aus vorigem durch Verseifung mit methylalkoh. NH_3 in der Kälte, über Nacht Stehenlassen, Nadeln, F. 229° (korr.), $[\alpha]_D^{25} = -28{,}5°$ (in Methylalkohol), $[\alpha]_D^{25} = -27{,}4°$ (in W.); die Hydrolyse einer 2,45%ig. Lsg. in $^1/_{10}$-n. HCl bei 100° ist nach 200 Min. zu 23,5%, nach 350 Min. zu 40,6% u. nach 500 Min. zu 52,4% erfolgt. — *Triacetyltheophyllinribosid*, analog aus Theophyllin-Ag u. Acetobromribose in Xylol, $[\alpha]_D^{25} = -4{,}25°$ (in Methylalkohol). — *Theophyllinribosid*, $C_{12}H_{16}O_6N_4$, aus vorigem durch Verseifung mit methylalkoh. NH_3, hygroskop., harte, gelbe Krystalle, F. 234° (korr.), $[\alpha]_D^{25} = -21°$ (in A.); stimmt mit Dimethylxanthosin, $[\alpha]_D^{25} = -23°$ (in A.), in der opt. Drehung u. der Hydrolysegeschwindigkeit überein; beide Verbb. sind daher ident. (Journ. Biol. Chem. **65**. 463—68. 1925.) Zander.

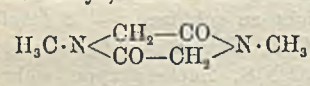
P. A. Levene und **Harry Sobotka**, *Synthetische Nucleoside.* II. *Substituierte Uracilxyloside.* (I. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der Unterss. mit Derivv. des *Uracils.* Bei diesen ist die Wahrscheinlichkeit der Substitution des Zuckerrestes in einer nichtenolisierenden Imidgruppe geringer als beim Theophyllin. Je nach

der Verteilung der Substituenten in den Uracilderivv. bestehen verschiedene Möglichkeiten für den Eintritt des Zuckerrestes. Die Einw. von Acetobrompentosen auf die Ag-Verbb. der Uracile ergab nur O-substituierte Verbb. (2- oder 6-Stellung), die durch Säure oder Alkali leicht hydrolysiert wurden. Dieselben Prodd. wurden mit den Alkaliverbb. der Uracile erhalten. Cytosin reagierte überhaupt nicht. Aus der polarimetr. Messung der Hydrolysegeschwindigkeiten der erhaltenen Nucleoside ergab sich, daß die 2-Bindung stabiler als die 6-Bindung ist. Die erheblichen Unterschiede in der Stabilität dieser synthet. u. der natürlichen Nucleoside sowie die Erfolge bei der Synthese von N-gebundenen Theophyllinnucleosiden (vgl. vorst. Ref.) sprechen zugunsten der von Levene u. la Forge (Journ. Biol. Chem. 13. 507; C. 1913. I. 945) angegebenen Uridinformel.

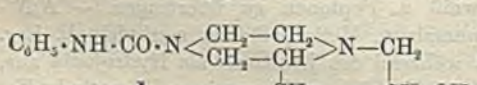
Versuchsteil. Die Ag-Verbb. der Uracile wurden aus h. verd. wss. Lsgg. der Uracile u. verd. wss. $AgNO_3$-Lsg. erhalten, sorgfältige Neutralisation mit NH_3; Ausbeuten theoret. Die Ag-Verbb. sind vor Sonnenlicht zu schützen. — *2-Äthylthiouracil-Ag*, $C_6H_7ON_2SAg$. — *1-Methyluracil-Ag*, $C_5H_5O_2N_2Ag$. — *Cytosin-Ag*, $C_4H_4ON_3Ag$. — *2-Äthylthiouraciltriacetylxylose*, $C_{17}H_{22}O_8N_2S$, Zuckergruppe wahrscheinlich in der 6-Stellung, aus 2-Äthylthiouracil-Ag u. Acetobromxylose in Xylol (unter Rückfluß bis zum Verschwinden der HBr-Rk. kochen), Filtrieren u. 2-malige Extraktion des Rückstandes mit h. Xylol, F. 104—105° (korr.), aus Methylalkohol u. A., $[\alpha]_D^{25} = +28{,}4°$. — *2-Äthylthiouracilxylosid*, $C_{11}H_{10}O_5N_2S$, aus vorigem durch Verseifung mit methylalkoh. NH_3, weiße Nadeln aus A., F. 114—115° (korr.), $[\alpha]_D^{25} = +21{,}5°$ (in Methylalkohol); sehr unbeständig gegen Alkali. — *1-Methyluracilxylosetriacetat*, $C_{16}H_{20}O_9N_2$, Zuckergruppe in 2- oder 6-Stellung, aus 1-Methyluracil-Ag u. Acetobromxylose in Xylol, amorph, zeigte in 2%ig. Lsg. im 2 dm-Rohr keine opt. Aktivität. — *1-Methyluracilxylosid*, $C_{10}H_{14}O_6N_2$, aus vorigem durch Entacetylierung, red. Fehlingsche Lsg., $[\alpha]_D^{25} = +27{,}3°$ (in Methylalkohol), gegen $^1/_5$-n. HCl 3 Stdn. bei 100° beständig. — *5-Nitrouracilacetylxylosid*, Zuckergruppe in 2- oder 6-Stellung, aus 5-Nitrouracil-Ag u. Acetobromxylose, ockerfarben, konnte nicht durch Krystallisation gereinigt werden, da beim Erhitzen in Lsg. bei 60° Zers. erfolgte (wahrscheinlich Rk. zwischen NO_2 u. dem Zuckerrest). Dieselben Schwierigkeiten traten bei der Entacetylierung auf. — *5-Nitrouracilxylosid*, aus vorigem durch vorsichtige Verseifung, nicht analyt. rein erhalten, $[\alpha]_D^{25} = -1.80°$. — Die Rk. zwischen Cytosin-Ag- u. Acetobromxylose ergab kein N-haltiges Kondensationsprod., sondern nur Triacetylxylose, $C_{11}H_{16}O_8$, kein scharfer F., α,β-Gleichgewichtsgemisch. — Die Alkaliverbb. der Uracile wurden aus wss. oder alkoh. Alkalilsgg. erhalten; sie sind sll. u. wurden nach Verdampfen des Lösungsm. als Sirup, schließlich als harte Kruste erhalten. Sie enthielten trotz langen Trocknens stets noch W. u. sind, wahrscheinlich aus diesem Grunde, für die Kondensation mit Acetobromzuckern ungeeigneter als die Ag-Verbb. N-substituierte Prodd. wurden hier auch nicht erhalten. — *1-Methyl-5-nitrouraciltriacetylxylosid*, $C_{18}H_{19}O_{11}N_3$, Zuckergruppe in 2-Stellung, aus dem K-Salz des 1-Methyl-5-nitrouracils u. Acetobromxylose, grünliche Krystalle, F. 243° (korr.), $[\alpha]_D^{25} = -45{,}5°$ (in Pyridin + Methylalkohol, 1 : 1). (Journ. Biol. Chem. 65. 469—77. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

Emil Abderhalden und **Richard Haas**, *Methylierung von Diketopiperazinen und Piperazinen.* Zweck der vorliegenden Verss. ist die Unters. des Verh. der *Piperazine* u. *Diketopiperazine* gegen Methylierungsmittel, da Vff. beabsichtigen, diesen Weg auf die Unters. von Eiweiß u. Peptonen zu übertragen. — *N,N'-Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$, a) aus Piperazin u. Methyljodid in methylalkoh. Lsg. (1 Stde. Rückfluß), fällt zum Teil schon während des Erhitzens als Hydrojodid aus, in nicht ganz trockenem Zustande unbeständig; b) aus Piperazin u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. (Temp. unter 40°), Ansäuern mit HCl, Fällung mit $HgCl_2$, Zus.

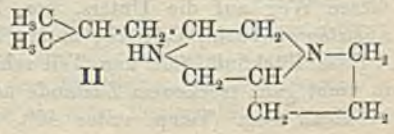
$C_8H_{20}N_2 \cdot 3HgCl_2$; Fällung ohne Zusatz von HCl ergibt eine Doppelverb. von der Zus. $C_8H_{20}N_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$. *Piperazin* selbst gibt mit $HgCl_2$ eine Doppelverb. von der Zus. $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HgCl_2$. — *N,N'-Tetramethylpiperaziniumdijodid*, $C_8H_{20}N_2J_2$, in nicht ganz trockenem Zustande unbeständig, zers. sich bei 278°; die therm. Zers. führt zu N,N'-Dimethylpiperazin u. Methyljodid; bildet mit J in wss. Lsg., ebenso wie das Dimethylpiperazinhydrojodid, eine Anlagerungsverb. mit $2J_2$, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. — *N,N'-Tetramethylpiperaziniumdichlorid*, $C_8H_{20}N_2Cl_2$, aus der $HgCl_2$-Verb. des Dimethylpiperazins durch Behandlung mit H_2S in wss. Suspension oder Lsg., zers. sich bei 276°. — *N,N'-Tetramethylpiperaziniumsulfat*, $C_8H_{20}N_2 \cdot SO_4$, aus vorigem in wss. Lsg. durch Schütteln mit Ag-Sulfat, hygroskop.; tritt anscheinend in mehreren Formen auf, die sich durch F. u. Krystallform unterscheiden. — *N,N'-Tetramethylpiperaziniumhydroxyd*, $C_8H_{22}O_2N_2$, aus vorigem mit Baryt, zers. sich bei 175°, hygroskop. — *Sarkosinanhydrid*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (nebenst. Konst.), aus Glycinanhydrid u. Dimethylsulfat in wss. Lsg. (+ $NaHCO_3$) (bei gewöhnlicher Temp. schütteln), Eindampfen zur Trockene, Extraktion mit Essigester, F. 145°, Ausbeute gering; die Red. mit Na u. A. (Rückfluß) ergab N,N'-Dimethylpiperazin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 245—53. 1925.) Zander.



Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Weitere Studien über die Struktur der Proteine. Anhydridbildung aus Di- und Tripeptiden. Reduktion von Gelatine.* Da die beim Abbau der Eiweißstoffe auftretenden Anhydridringe sekundär entstanden sein können, weil tatsächlich aus Dipeptiden, die intermediär entstehen können, sehr leicht Diketopiperazine hervorgehen, dient als Grundlage für weitere Unterss. der vergleichende Vers. über das Verh. von Dipeptiden u. den entsprechenden Diketopiperazinen gegenüber bestimmten Eingriffen. Da die Möglichkeit besteht, daß im Eiweiß tautomere Formen des Diketopiperazinringes neben noch anderen Ringsystemen vorhanden sind, können vielleicht Beziehungen zwischen der Stabilität der verschiedenen Ringsysteme u. dem verschiedenen Verh. der verschiedenen Proteinarten bestehen. — Bei der Prüfung der sekundären B. von Diketopiperazinen aus Dipeptiden wurde Glycerin als Anhydrisierungsmittel verwandt, wobei sich herausstellte, daß verschiedenartige Dipeptide sich ganz verschieden verhalten. *Leucylglycin* ergab beim Erhitzen mit Glycerin das entsprechende Anhydrid in befriedigender Ausbeute, *Glycyltyrosin* ergab geringere Ausbeuten. Ein ebenfalls untersuchtes Tripeptid, *Leucylglycylglycin*, ergab ein Anhydrid ohne Abspaltung einer Aminosäure (substituiertes Diketopiperazin), wahrscheinlich *Leucyl-(glycylleucinanhydrid)*. Die von Shibata (Acta Phytochim. **2**. 39; C. **1925**. II. 1282) ausgesprochene Behauptung, daß die bei der Einw. von Glycerin auf Proteine erhaltenen Diketopiperazine direkt entstanden sind, ist unzutreffend, da letztere aus den Dipeptiden beim Erhitzen mit Glycerin ganz glatt entstehen. — Weiterhin wurde die Red. von *Gelatine* ohne vorhergehende Hydrolyse untersucht, wobei ein Piperazin (das wahrscheinlich aus dem Diketopiperazin aus Glycin u. Oxyprolin entstanden ist) neben einem Prod., dessen Muttersubstanz Prolin u. Leucin in anhydridartiger Bindung enthalten hatte, isoliert wurde. Bei der Leichtigkeit, mit der die Eiweißabbauprodd. Ringschlüsse eingehen, ist nicht ohne weiteres die Ggw. der beiden erwähnten Prodd. in der Gelatine in Form der entsprechenden Diketopiperazine anzunehmen; für diese Annahme (tautomere Formen

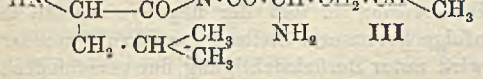


I



II

der Diketopiperazine eingerechnet) u. gegen die Annahme des Vorliegens von Dipeptiden im Eiweiß spricht jedoch das Verh. der Dipeptide bei der Red. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **139**. 68. **143**. 290; C. **1924**. II. 2037. **1925**. II. 39). Aus diesem Grunde kann man von der Anhydridstruktur der Proteine sprechen.



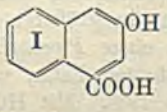
III

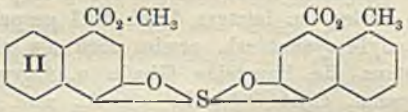
Experimenteller Teil. Fein pulverisierte *Gelatine* wurde in alkoh. Lsg. mit Na red.; nach Neutralisation mit HCl wurde filtriert, der A. abdest., die Lsg. alkal. gemacht u. mit Chlf. u. Ä. extrahiert. Der schließlich erhaltene Sirup wurde mit Phenyl-i-cyanat behandelt, das Prod. in Fraktionen zerlegt u. letztere durch HCl gespalten. Eine in größerer Menge erhaltene Phenyl-i-cyanatverb. erwies sich als eine Verb. eines *Piperazins*, dessen Muttersubstanz die Bausteine Glycin u. Oxyprolin enthalten hatte, mit 1 Mol. Phenyl-i-cyanat, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (I), aus A., zers. sich bei 198°. Mit HCl erfolgte Spaltung zum *Hydrochlorid* des entsprechenden Piperazins, $C_7H_{10}ON_2Cl_2$, Nadeln aus verd. A., zers. sich bei 190°. — *Methyläther*, $C_8H_{16}ON_2$, aus vorigem mit Diazomethan, Nadeln aus A., F. 195°. — Ferner wurde aus dem Gemisch der Phenyl-i-cyanatverbb. eine Verb. isoliert, die ein aus den Bausteinen Leucin u. Prolin gebildetes Piperazin enthielt; Spaltung mit HCl u. Versetzen mit Alkali ergab die entsprechende *Base* $C_{11}H_{22}N_2$ (II), keilförmige Krystalle aus W., F. 181°. — *Leucylglycinanhydrid*, aus Leucylglycin durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge Glycerin (6 Stdn.) im Ölbad auf 170—180°, F. 239°, aus A. — *Glycyltyrosinanhydrid*, aus Glycyltyrosin mit der 15-fachen Menge Glycerin (8 Stdn., 170—180°). — *Leucyl-(glycylleucinanhydrid)* (?), $C_{14}H_{25}O_3N_3$ (III), aus Leucylglycylleucin u. der 15-fachen Menge Glycerin (8 Stdn., 180—190°), F. 263° (Zers.) nach vorheriger Verfärbung bei 260°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 254—63. 1925. Halle, Univ.) Zander.

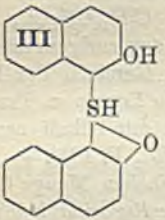
Emil Abderhalden und **Ernst Schwab**, *Weitere Studien über desmotrope Formen von Diketopiperazinen und über die Bildung von letzteren und deren Kombination mit Aminosäuren.* (Vgl. S. 949). D,l-Leucylglycinanhydrid wurde mit l-Tryosin in der 10-fachen Menge Glycerin $5^1/_2$ Stdn. auf 190° erhitzt u. das Reaktionsprod. zuerst mit Chlf. u. dann mit A. ausgeschüttelt, etwas l-Tryosin blieb ungel. Die alkoh. Lsg. gab Ninhydrin- u. Diketopiperazinrk. Aus der Chlf.-Lsg. wurden 0,5 g einer *desmotropen Form von d,l-Leucylglycinanhydrid* $C_8H_{14}O_2N_2$ isoliert. F. 245°. $KMnO_4$ wird in der Kälte entfärbt, mit $C(NO_2)_4$ Gelbfärbung, mit HNO_3 Xanthoproteinrk. Mit Diazomethan erfolgt Methylierung, ohne daß ein definiertes Prod. isoliert werden konnte. Die gleiche desmotrope Form des Leucylglycinanhydrids entstand beim Erhitzen von *d,l-Leucylglycinanhydrid* u. *d,l-Leucin*, daneben bildeten sich noch *Leucinimid* u. geringe Mengen eines Prod. vom F. 249°, wahrscheinlich *Leucyl-[glycyl-leucin-]anhydrid* bezw. *Leucyl-[leucyl-glycin-]anhydrid* $C_{14}H_{25}O_3N_3$. — Wurden Leucin u. *Glycin* in Glycerinlsg. auf 190° erhitzt, so bildeten sich etwa 55% Leucylglycinanhydrid vom F. 238—39° daneben Leucinimid. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 298—301. 1925. Halle a. S., Univ.) Guggenheim.

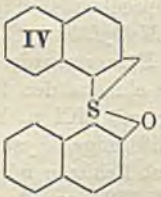
Rudolf Lesser und **Georg Gad**, *Über die 2-Oxy-4-naphthoesäure und Versuche zur Darstellung eines unsymmetrischen Naphthoxthins.* Auf Grund nachstehender Verss. konnte der 2-Oxy-4-naphthoesäure die n. Konst. I unzweifelhaft zugesprochen werden. Die daraus erhaltene 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure reagierte nur unter bestimmten Bedingungen zur entsprechenden Diazoxydverb., analog dem Verh. der 1-Amino-2-naphtholsulfosäuren mit einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen 1 u. 2. 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure geht schon bei n. Diazotierung in die Diazoxydverb. über, was auf die Anwesenheit einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 u. 3 zurückgeführt wird, die sich bei der Diazotierung umlagern. — Das Sulfid des 2-Oxy-4-naphthoesäuremethylesters ließ sich über die Dehydroverb.

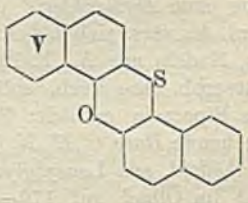
in ein Isosulfid verwandeln. Da das Dehydro-2-oxy-4-naphthoesäuremethylester-1-sulfid, das keine sterische Hinderung erkennen läßt, nicht mit Phenylhydrazin reagiert, kommt nur die Spiranformel II in Frage, zumal es ein zweibas. K-Salz gibt. Dagegen bekennen sich die Vff. definitiv zu der Ansicht, daß in den früher beschriebenen Fällen von Reaktionslosigkeit zwischen Dehydrosulfiden u. Phenylhydrazin „die chinoide Form derselben vorlag u. daß der negative Ausfall der Chinonrk. auf eine ster. Hinderung infolge besetzter o-Stellung zurückzuführen ist". — Die B. des asymm. Naphthoxthins wird unter Berücksichtigung der verschiedenen Haftfestigkeit von Substituenten in α- bezw. β-Stellung nach Formeln III—V erklärt.











Versuche. Die *2-Oxy-4-naphthoesäure* hatte, über die Acetylverb. vom F. 173 bis 174° (korr.) gereinigt, den F. 248—249° (korr.). *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{12}O_4$, aus Xylol, F. 222—223° (korr.). *2-Methoxy-4-naphthoesäure*, prismatische Nadeln aus schwach verd. Eg., F. 159° (korr.). — *2-Acetoxy-4-naphthoesäurechlorid*, $C_{13}H_9O_3Cl$, durch Kochen der acetylierten Säure u. Thionylchlorid in Bzl. F. nach dem Umkrystallisieren aus Bzn. vom Kp. 70—80°: 96—97° (korr.). — *2-Acetoxy-4-naphthoesäureamid*, $C_{13}H_{11}O_3N$, Nadeln aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol, F. 180 bis 181° (korr.). Vorsichtiges Verseifen mit konz. KOH führt zum *Amid der freien Säure*, $C_{11}H_9O_2N$. Prismen aus W., F. 209—211° (korr.). — *Anilid der 2-Acetoxy-4-naphthoesäure*, $C_{19}H_{15}O_3N$. Nadeln aus schwach verd. Eg., F. 178—179° (korr.). — Durch Verreiben vorstehender Verb. mit 38%ig. Kalilauge auf dem W.-Bad wird *2-Oxy-4-naphthoesäureanilid*, $C_{17}H_{13}O_2N$, erhalten. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 112—113° (korr.). Es gibt mit p-Nitrodiazobenzol: *1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-4-naphthoesäureanilid*, $C_{23}H_{16}O_4N_4$. Rote Nadeln aus Nitrobzl., F. 295—296° (korr.). L. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. — *2-Oxy-4-naphthoesäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_3$, durch Veresterung mit HCl. Büschlige Nadeln aus CCl_4, F. 91—92° (korr.). — *1-Brom-2-oxy-4-naphthoesäure*, $C_{11}H_7O_3Br$, aus der 2-Oxy-4-naphthoesäure u. 2 Att. Br in Eg. Nadeln oder Tafeln aus Eg., F. 231—232° (korr.). — *1-Benzolazo-2-oxy-4-naphthoesäure*, $C_{17}H_{12}O_3N_2$, rote Tafeln aus Eg., F. 273° (korr. u. Zers.). *Einbasisches Na-Salz*, $C_{17}H_{11}O_3N_2Na + 2H_2O$, rote Nadeln, zwl. in W. — *1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure*, $C_{11}H_9O_3N$, aus der alkal. Lsg. des mit Na-Hydrosulfit reduzierten Na-Salzes des Kupplungsprod. von 2-Oxy-4-naphthoesäure mit p-Diazobenzolsulfosäure auf Zusatz von Essigsäure. Nadeln, F. 204° (korr. u. Zers.). Das salzsaure Salz geht beim Kochen in schwach salzsaurer Lsg. in *1-Amino-2-naphthol* über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bildet sie *1-Acetamido-2-acetoxy-4-naphthoesäure*. Nädelchen oder Täfelchen aus Eg., F. 225° (korr. u. Zers.). Durch HNO_3 wird sie leicht zur *1,2-Naphthochinon-4-carbonsäure* oxydiert. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 173° (korr. u. Zers.). Ihr *Oxim*, $C_{11}H_7O_4N$, bildet gelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 181—182° (korr. u. Zers.). — *1-Nitroso-2-oxy-4-naphthoesäure* konnte nicht rein erhalten werden. Rotbraune Nädelchen, swl. in Eg., F. über

300°. L. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe. — *1,2-Diazoxyd-4-naphthoesäure*, $C_{11}H_6O_3N_2$, neben etwas *Naphthochinoncarbonsäure* aus 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure, $CuSO_4$ u. $NaNO_2$. Gelbe Täfelchen, aus Methylalkohol, die bei 151° verpuffen. — *1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure* durch Red. des Farbstoffes aus p-Diazobenzolsulfonsäure u. 2-Oxy-3-naphthoesäure mit Na-Hydrosulfit. Gelbliche Nadeln, F. 241° (korr. u. Zers.). Die Diazotierung gelingt auch ohne $CuSO_4$ zu *1,2-Diazoxyd-3-naphthoesäure*, $C_{11}H_6O_3N_2$. Dunkelgelbe Stäbchen oder Nädelchen von blauschwarzem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben gelbes Pulver geben. F. beider Modifikationen 182—183° (korr. u. Zers.). — *2-Oxy-4-naphthoesäuremethylester-1-sulfid*, $C_{24}H_{18}O_6S$, aus dem Methylester u. Schwefelchlorid in CCl_4-Lsg. Nadeln aus Xylol, F. 210—211° (korr.). *Dibenzoat*, $C_{38}H_{26}O_8S$, Nadeln aus Eg., F. 225° (korr.). Durch Brom u. Alkali, aber nicht durch Ferricyankalium wird das Sulfid zum *Dehydrosulfid*, $C_{24}H_{16}O_6S$, oxydiert. Dunkelrote Nadeln, ll. in Bzl. u. h. Eg., F. 188—189° (korr.). Reagiert nicht mit Phenyl- u. p-Nitrophenylhydrazin u., wie die Dehydroverb. des 2-Oxy-3-naphthoesäuremethylester-1-sulfids u. des p-Chlor-symm.-m-Xylenolsulfids, auch nicht mit Phenylcarbaminsäurehydrazid u. Hippurylhydrazin. — Durch Red. der sd. Bzl.-Lsg. mit Zn-Staub u. rauchender HCl geht das Dehydrosulfid in *i-Sulfid*, $C_{24}H_{18}O_6S$, über, das durch Bzn. (Kp. 70—80°) aus der Bzl.-Lsg. gefällt wird. Krystalle vom F. 146° (korr.). L. in verd. NaOH mit gelber Farbe. Diese Lsg. wird schon durch Ferricyankalium zum Dehydrosulfid oxydiert. In äth. Lsg. in Ggw. wss. $NaHCO_3$-Lsg. wird es durch Jodlsg. quantitativ oxydiert. *Dibenzoat des i-Sulfids*, $C_{38}H_{26}O_8S$, warzenförmige Krystalle aus A., F. 147—148°. — Ferner wurden folgende unzweifelhaft einbas. K-Salze hergestellt: aus *β*-Naphtholsulfid $C_{20}H_{13}O_2SK$; aus Bis-[6-brom-2-naphthol]-1-sulfid: $C_{20}H_{11}O_2Br_2SK$ [im Original $C_{20}H_9O_2Br_2SK$. D. Ref.]; aus Bis-[2,3-oxynaphthoesäuremethylester]-1-sulfid. $C_{24}H_{17}O_6SK$; aus Bis-[4,6-dimethyl-5-chlor-2-oxybenzol]-1-sulfid, $C_{16}H_{15}O_2Cl_2SK$, Dagegen bildet Bis-[2-oxy-4-naphthoesäuremethylester]-1-sulfid ein zweibas. Salz, $C_{24}H_{16}O_6SK_2$.

Versuche über Naphthoxthine. Die Angaben von Christopher u. Smiles (Journ. Chem. Soc. London **101**. 710 [1912]) über das i-Naphthoxthin aus dem i-*β*-Naphtholsulfid konnten bestätigt werden. — Das als Ausgangsprod. für das unsymm. Naphthoxthin dienende *1-Naphthol-2-mercaptan* wurde aus 1-Naphthol-2-sulfonsäure erhalten. Diese wurde mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lsg. zu 1-Carbäthoxynaphthalin-2-sulfonsaurem Kalium umgesetzt u. letzteres mit PCl_5 in das Sulfochlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS$ übergeführt. Nadeln aus Eg., F. 127—128° (korr.). Mit Zn-Staub u. HCl reduziert, gab das Sulfochlorid ein äußerst empfindliches Mercaptan. Krystalle vom ungefähren F. 100° (u. Zers.). Verss. zur Kondensation des rohen Mercaptans mit 1-Jod-2-naphthol gelangen nicht; ebensowenig die Verss. zur Rk. von 1,2'-Dinaphthyläther u. 2,2'-Dinaphthyläther mit Schwefelchlorid. — Dagegen konnte als unsymm. Sulfid *4-Chlor-1-naphthol-2'-naphthol-2,1'-sulfid*, $C_{20}H_{13}O_2ClS$, hergestellt werden durch Zutropfen von Schwefelchlorid zu einer Lsg. von 4-Chlor-1-naphthol u. *β*-Naphthol in Chloroform u. Rückflußkochen. Nach Aufarbeitung erhält man die Verb. als Nadeln vom F. 167—168° (korr. u. Zers.). Sie ließ sich, mit $POCl_3$ oder PCl_3 in Xylol oder Tetrachloräthan stundenlang gekocht, nicht kondensieren. Auch PCl_5, H_2SO_4, Thionylchlorid u. Chlorsulfonsäure führten zu keiner Naphthoxthinbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2551—59. 1925. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Harms.

Walter E. Lawson und **E. Emmet Reid**, *Reaktionen von β,β'-Dichloräthylsulfid mit Aminoverbindungen*. Die bisherigen Verss. zur Erklärung der blasenziehenden Wrkg. des *β,β'-Dichloräthylsulfids* werden ausführlich besprochen. — *β,β'-Dichlordiäthylsulfid* reagiert leicht mit Aminen. Primäre Amine bilden Thiazane (vgl. Clarke, Journ. Chem. Soc. London **101**. 1583; C. **1912**. II. 2105, Helfrich,

Reid, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 1208; C. **1920**. III. 742); sekundäre bilden Bisdialkylaminoäthylsulfide, tertiäre die entsprechenden quarternären Salze. *β,β'-Dichloräthylsulfoxyd* u. *β,β'-Dichloräthylsulfon* reagieren entsprechend. — *Acetamid*, *Oxamid*, *Benzamid*, *Harnstoff*, *Thioharnstoff*, *Asparagin*, *Semicarbazid*, *Guanidin* traten nicht in Rk.; ebenso *Hydrazin* u. *Hydroxylamin*. *Phenylhydrazin* gab undefinierbare Prodd. *m-* u. *p-Phenylendiamin* u. *Benzidin* gaben farbige, amorphe Prodd.; unl. außer in konz. H_2SO_4. *Diphenylamin* u. *α-Naphthylamin* reagierten nicht. — Aus $S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ u. *i-Propyljodid* entstand mit Natrium *2,3-Dimethylbutan*. — Eine *Verb.* $(Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SCH_3J$ (Helfrich, Reid, l. c.) war nicht zu isolieren. — Nach Unterss. von **H. G. Byers** zeigt eine Reihe der neuen Prodd. im ultravioletten Licht Luminescenz; vgl. bei den einzelnen Verbb. Keine der dargestellten Verbb. zeigt blasenziehende Wrkg. Toxizitätsbestst. wurden von **Marjorie Allen** ausgeführt. Die Resultate bestätigen die Theorie, wonach die Wrkg. des $S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ auf seine Einw. auf chem. Bestandteile der lebenden Zelle u. dadurch hervorgerufene Stoffumsatzstörungen zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß *α,α',β,β'-Tetrachloräthylsulfid* u. *α,α'-Dichloräthylsulfid*, die unwirksam sind, mit primären Aminen nicht reagieren. Die Unwirksamkeit des mit Aminen reagierenden $OS(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ läßt sich durch seine geringe Lipoidlöslichkeit erklären.

Versuche. Darst. der *Thiazane*, $S<(CH_2 \cdot CH_2)_2>NR$, *Thiazanoxyde*, $OS<(CH_2 \cdot CH_2)_2>NR$, u. *Thiazandioxyde*, $O_2S<(CH_2 \cdot CH_2)>NR$ aus $S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$, $OS(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ bezw. $O_2S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ u. *primären Aminen* in absol. A. unter Zusatz von Na_2CO_3. — *n-Propylthiazan*, $C_7H_{15}NS$, Kp.$_{12}$ 82,5—83,5° (korr.), l. in W. HCl-Salz Tafeln, F. 202° (korr.). — *i-Propylthiazan*, $C_7H_{15}NS$, Kp.$_9$ 74.5—75° (korr.), l. in W., HCl-Salz Tafeln, F. 184—184,5° (korr.). — *n-Butylthiazan*, $C_8H_{17}NS$, Kp.$_{33}$ 118°, Kp.$_{10}$ 101—102° (korr.), swl. in W. — *i-Butylthiazan*, $C_8H_{17}NS$, Kp.$_{17}$ 93° (korr.), swl. in W. — *n-Amylthiazan*, $C_9H_{19}NS$, Kp.$_{15}$ 119°, Kp.$_7$ 104° (korr.), unl. in W. $D.^4_4$ 0,9485, $D.^{25}_4$ 0,9332. — *Benzylthiazan*, $C_{11}H_{15}NS$, Kp.$_{10}$ 152,5° (korr.); letale Dosis > 200 mg/kg. HCl-Salz, Tafeln, F. 218° (korr.). — *Methylthiazanoxyd*, $C_5H_{11}ONS$. Nadeln, F. 52° (korr.); gibt weiße Ultraviolettluminescenz. HCl-Salz, F. 241° (korr., Zers.). — *Äthylthiazanoxyd*, $C_6H_{13}ONS$. HCl-Salz, Nadeln, F. 177,5° (korr., Zers.); weiße Ultraviolettluminescenz. — *Benzylthiazanoxyd*, $C_{11}H_{15}ONS$. HCl-Salz; dünne Tafeln, F. 224° (korr.), zers. sich bei 236°, letale Dosis >200 mg/kg. — *Methylthiazandioxyd*, $C_5H_{11}O_2NS$. Nadeln, F. 82° (korr.), Kp.$_{19}$ 174,5—175° (korr.); l. in A., Ä., W.; weiße Ultraviolettluminescenz, HCl-Salz. Nadeln, F. über 280°. — *Äthylthiazandioxyd*, $C_6H_{13}O_2NS$. Nadeln, l. in A., Ä., W., Kp.$_{19}$ 175,5—176° (korr.). HCl-Salz, Nadeln, F. 248—249° (korr.). — *n-Propylthiazandioxyd*, $C_7H_{15}O_2NS$. Öl; Kp.$_{18}$ 177,5—178° (korr.), l. in A., Ä. Weiße Ultraviolettluminescenz, blaue Fluorescenz. HCl-Salz, Nadeln, F. über 225°. — *n-Butylthiazandioxyd*, $C_8H_{17}O_2NS$. Öl; l. in A., Ä.; zers. sich beim Erhitzen unter 10 mm. HCl-Salz, Nadeln, F. 195° (korr.), Lila-blaue Ultraviolettluminescenz. — *i-Butylthiazandioxyd*, $C_8H_{17}O_2NS$. Nadeln, F. 45° (korr.), l. in A., Ä.; zers. sich beim Erhitzen unter 10 mm; weiße Ultraviolett-luminescenz. HCl-Salz, Tafeln, F. 200,5° (korr.). — *n-Amylthiazandioxyd*, $C_9H_{19}O_2NS$. Dünne Tafeln, F. 41,5° (korr.), l. in A., Ä. HCl-Salz: Nadeln, F. 152° (korr.). — *Benzylthiazandioxyd*, $C_{11}H_{15}O_2NS$. F. 76,5° (korr.), l. in A., Ä.; weiße Ultraviolett-luminescenz; letale Dosis >200 mg/kg. HCl-Salz: Prismen, F. 237—239° (korr.).

Rkk. mit sekundären Aminen. Darst. der Kondensationsprodd. wie bei den primären Aminen. — Aus $S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ u. *Dimethylamin* entsteht *Dimethyl-β-aminoäthylvinylsulfid*, $C_6H_{13}NS$; Kp.$_{763}$ 168,5° (korr.). — *Bis-β-diäthylaminoäthylsulfid*, $C_{12}H_{28}N_2S$, Kp.$_9$ 139—140° (korr.), l. in W. zu ca. 0,1%, l. in organ. Mitteln. Letale Dosis >200 mg/kg. HCl-Salz, Plättchen; F. 247° (korr.). — *Bis-β-di-n-propylaminoäthylsulfid*, $C_{16}H_{36}N_2S$; Kp.$_{10}$ 194° (korr.). $D.^4_4$ 0,9007, $D.^{25}_4$ 0,8855; unl. in W.

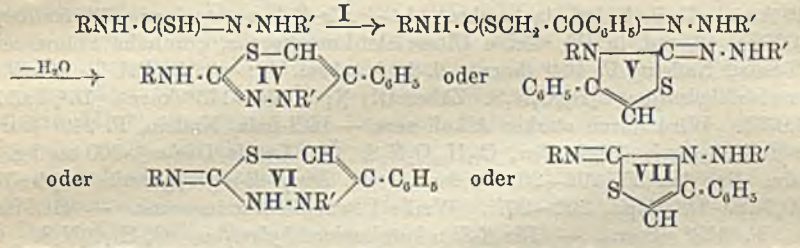
HCl-Salz, Nadeln, F. 164,5° (korr.). — *Bis-β-di-n-butylaminoäthylsulfid*, $C_{20}H_{44}N_2S$: Kp.$_{10}$ 205—206° (korr.). — HCl-Salz, Nadeln, F. 130,5° (korr.). — *Bis-β-dipiperidyläthylsulfid*, $C_{14}H_{28}N_2S$, Kp.$_{15}$ 174,5—176° (korr.). Dunkelgelbe Ultraviolettluminescenz. — Die Bis-β-dialkylaminoäthylsulfoxyde sind Öle, die bei 80° dunkel werden, l. in A., wl. in Ä. — *Bis-β-dimethylaminoäthylsulfoxyd*, $C_8H_{20}ON_2S$. Öl, wl. in W. HCl-Salz, Tafeln, F. 234° (korr.), unl. in absol. A., l. in 80%ig. A. zu ca. 8%. — *Bis-β-diäthylaminoäthylsulfoxyd*, $C_{12}H_{28}ON_2S$. Öl, wl. in W. Gelb-weiße Ultraviolettluminescenz, grüne Fluorescenz. Letale Dosis >200 mg/kg. — HCl-Salz, Nadeln, F. 222° (korr.); ll. in h., wl. in k. absol. A. — *Bis-β-di-n-propylaminoäthylsulfoxyd*, $C_{16}H_{36}ON_2S$. Öl, unl. in W. Gelbe Ultraviolettluminescenz, grünliche Fluorescenz. — HCl-Salz, Nadeln, F. 164° (korr.), ll. in k. absol. A.; wl. in Bzl. — *Bis-β-dimethylaminoäthylsulfon*, $C_8H_{20}O_2N_2S$. Zähes Öl; Kp.$_{15}$ 174—175° (korr.). $D.^{4}_{4}$ 1,0916; $D.^{25}_{4}$ 1,0755. Wird durch starkes Alkali zers. — HCl-Salz, Nadeln, F. 249° (korr.). — *Bis-β-diäthylaminoäthylsulfon*, $C_{12}H_{28}O_2N_2S$. Öl. Letale Dosis >200 mg/kg. — HCl-Salz, Nadeln, F. 202—202,5° (korr.). — *Bis-β-di-n-propylaminoäthylsulfon*, $C_{16}H_{36}O_2N_2S$. Öl, Kp.$_{10}$ 202—207°. Weiße Ultraviolettluminescenz. — HCl-Salz, Nadeln, F. 173° (korr.). — *Bis-β-di-n-butylaminoäthylsulfon*, $C_{20}H_{44}O_2N_2S$. Öl; Kp.$_8$ 215—220° (schwache Zers.). Weiße, etwas bläuliche Ultraviolettfluorescenz. — HCl-Salz, Nadeln, F. 162,5° (korr.). — Bis-β-dipiperidyläthylsulfon, $C_{14}H_{28}O_2N_2S$. Kp.$_{18}$ 247° (korr.). Weiße Ultraviolettluminescenz.

Rkk. mit tertiären Aminen. Verb. aus Trimethylamin und β,β'-Dichloräthylsulfid, $C_{10}H_{20}N_2Cl_2S$. B. in absol. A. bei 100° (6 Stdn.). Nadeln aus absol. A.; F. 135,5° (korr.). Letale Dosis 160 mg/kg. — Pt-Salz; gelb, amorph; F. 253° (korr.). — *Verb. aus Trimethylamin und β,β'-Dichloräthylsulfoxyd*, $C_{10}H_{20}ON_2Cl_2S$. Nadeln aus A., F. 239°, fast unl. in absol. A. Letale Dosis 240 mg/kg. — Pt-Salz; gelb, F. 240° (korr.). — *Verb. aus Trimethylamin und β,β'-Dichloräthylsulfon*, $C_{10}H_{20}O_2N_2Cl_2S$. Tafeln; F. 211,5°. Letale Dosis 50 mg/kg. — Pt-Salz; gelb, amorph; F. 257° (korr.). — *Verb. aus Pyridin und β,β'-Dichloräthylsulfid*, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2S$. Hygroskop. Nadeln. — Pt-Salz; gelb; F. 190° (korr.). — *Verb. aus Pyridin und β,β'-Dichloräthylsulfon*, $C_{14}H_{18}O_2N_2Cl_2S$. Hygroskop. Nadeln. Schwachgelbe Ultraviolettluminescenz. — Pt-Salz; gelb, F. 191,5° (korr.). — Aus *Chinolin* u. $(ClCH_2 \cdot CH_2)_2S$ entsteht bei 175° eine schwarze, zähe M. — *Verb. aus Chinolin und β,β'-Dichloräthylsulfon*, $C_{22}H_{22}O_2N_2Cl_2S$. Hygroskop. Nadeln. — Orangerote bis tiefrote Ultraviolettluminescenz. Pt-Salz; gelb, F. 243° (korr.).

Rkk. mit Aminosäuren. α-Benzyl-4-thiazanessigsäure-1-dioxyd, $C_{15}H_{17}O_4NS = O_2S<(CH_2 \cdot CH_2)_2>N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Phenylalanin u. $O_2S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$ in W. mit Na_2CO_3. Nadeln, F. 176° (korr.), l. in h., wl. in k. absol. A. u. W. Letale Dosis >200 mg/kg. — Na-Salz, Nadeln, l. in A.; unl. in Ä.; ist bei 280° noch nicht geschm. — *4-Thiazanessigsäure-1-dioxyd*, $C_6H_{11}O_4NS = O_2S<(CH_2 \cdot CH_2)_2>N \cdot CH \cdot CO_2H$. Aus Glycin u. $O_2S \cdot (CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$. Nadeln, F. 177° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **47**. 2821—36. 1925. Baltimore [Maryland].) Ostertag.

Prafulla Kumar Bose, *Thiodiazine. II. Kondensation von ω-Bromacetophenon mit 4-substituierten Thiosemicarbaziden. Die Konstitution der Thiosemicarbazide.* (I. vgl. Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. **1**. 51; C. **1925**. I. 528.) Bei der Kondensation von Thiosemicarbazid mit *ω-Bromacetophenon* (I) entstehen 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin u. 2-Keto-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolhydrazon. Das Verhältnis der Ausbeuten der Isomeren bildet einen Maßstab für die relative Basizität der beiden äußeren Aminogruppen des Thiosemicarbazids. Diese Regelmäßigkeit wurde von Walther u. Roch (vgl. Journ. f. prakt. Ch. **87**. 27; C. **1913**. I. 538) auch auf die Kondensationsprodd. von I mit substituierten Thiosemicarbaziden ausgedehnt. Um die Richtigkeit dieser Annahme nachzuprüfen, wurden 4-substituierte Semicarbazide, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Allyl-*, *Phenyl-*, *p-Tolyl-*, *o-Tolyl*, *α-*

u. *β-Naphthylthiosemicarbazid* mit I kondensiert. Nach der Hypothese müßte sich dann folgende Ordnung für die Ausbeuten der Thiazolderivv. ergeben: C_2H_5 > CH_3 > C_3H_5 > nicht substituiert > p-C_7H_7 > C_6H_5 > o-C_7H_7 > β-$C_{10}H_7$ > α-$C_{10}H_7$, während die Reihenfolge tatsächlich folgende ist: CH_3 > o-C_7H_7 > α-$C_{10}H_7$ > C_2H_5 > nicht substituiert > p-C_7H_7 > C_6H_5. Substituierte Thiosemicarbazide vom Typus RNH·CS·NH·NHR', die in den tautomeren Modifikationen RNH·C(SH) : N·NHR' (II) oder RN : C(SH)·NH·NHR' (III) existieren, können mit I folgendermaßen reagieren:



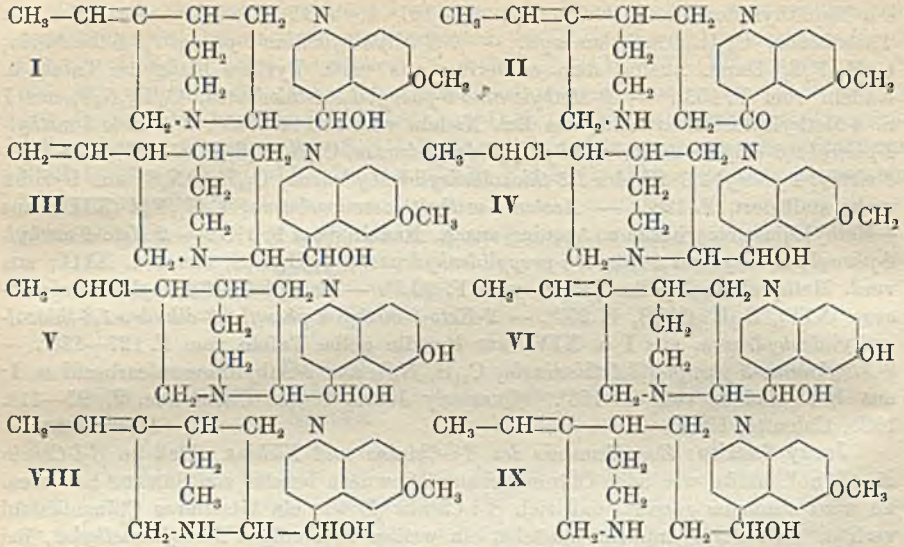
VI u. VII schalten aus, weil keine substituierten Iminogruppen nachweisbar sind; ferner gelingt keine Oxydation des Thiodiazins zu einer cycl. Azoverb., was im Falle VI erwartet werden müßte. *1-Acetyl-4-phenylthiosemicarbazid* reagiert mit I zu einem Acetylthiazol, das durch Hydrolyse in das direkt vom 4-Phenylthiosemicarbazid abgeleiteten Thiazol u. das Bromketon spaltbar ist. Daher muß den substituierten Thiosemicarbaziden Formel II zuerteilt werden. Das Methylierungsprod. des 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazins, das früher als *2-Methylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin* bezeichnet wurde, ist jetzt durch Kondensation von *4-Methylthiosemicarbazid* u. I dargest. worden u. muß demnach also als *2-Imino-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1,3,4-thiodiazin* bezeichnet werden. Die Thiodiazine bilden mit Säuren Salze, von denen die arylsubstituierten in wss. Lsg. hydrolyt. gespalten sind. Die alkylsubstituierten sind noch stärker bas. u. zerfallen in wss. Lsg. Die Basizität steigt weiter bei den isomeren, leicht oxydierbaren Thiazolhydrazonen. *2-Phenylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin* läßt sich durch konz. HCl in das isomere Thiazolhydrazon umwandeln. Dieselbe Umwandlung konnte auch mit *p-Tolyl-* u. *o-Tolylamino-5-phenyl-1,3,4 thiodiazin* ausgeführt werden, was auf intermediäre B. von *S-Phenacylthiosemicarbazid* schließen läßt.

Versuche. *2-Phenylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin* (a) u. *2-Keto-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolhydrazon* (b), $C_{15}H_{13}N_3S$, aus I u. 4-Phenylthiosemicarbazid (VIII), (a) F. 175° (Zers.) u. (b) F. 198° (Zers.). — *1-Acetyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_9H_{11}ON_3S$ (IX), aus VIII u. Essigsäureanhydrid, F. 173°. — *2-Keto-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolacetylhydrazon*, $C_{17}H_{16}ON_3S$, aus I u. IX, F. 224°. — *Aceton-4-phenylthiosemicarbazon*, $C_{10}H_{13}N_3S$ (X), aus VIII u. Aceton, F. 128°. — *2-Keto-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-i-propylidenhydrazon*, $C_{18}H_{17}N_3S$, $^1/_2H_2O$, aus I u. X; aus verd. Pyridin gelbe Nadeln, F. 165°. — *Anisyliden-4-phenylthiosemicarbazon*, $C_{15}H_{15}ON_3S$ (XI), aus VIII u. Anisaldehyd, F. 180—181°. — *2-Keto-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolanisylidenhydrazon*, $C_{23}H_{19}ON_3S$, aus I u. XI, F. 161°. Benzylidenderiv., gelbe Tafeln, F. 191°. — *2-p-Tolylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{16}H_{15}N_3S$, aus I u. 4-p-Tolylthiosemicarbazid; aus Aceton blaßgelbe Tafeln, F. 179°. — Acetylderiv. $C_{18}H_{17}ON_3S$, F. 115°. — *2-o-Tolylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin* (a) (XII) u. *2-Keto-3-o-tolyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolhydrazon* (b), $C_{16}H_{15}N_3S$, (a) F. 148° u. (b) F. 136°. — Monobromderiv. von XII, $C_{16}H_{14}N_3SBr$, F. 155—156°. — *2-Allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{12}H_{13}N_3S$, aus I u. Allylthiosemicarbazid; aus PAe. Nadeln vom F. 99°. — *2-α-Naphthylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin* (a) u. *2-Keto-3-α-naphthyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolhydrazon* (b), $C_{19}H_{15}N_3S$, aus I u.

4-α-Naphthylthiosemicarbazid, (a) F. 166—167° u. (b) F. 179°. — Acetylderiv. des Thiodiazins, $C_{21}H_{17}ON_3S$, amorph. — *2-β-Naphthylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{19}H_{15}N_3S$, Darst. analog dem α-Deriv.; aus verd. Pyridin blaßgelbe Tafeln u. Nadeln vom F. 153°. — *2-Methylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{10}H_{11}N_3S$, aus I u. 4-Methylthiosemicarbazid; aus Bzl. Nadeln vom F. 144—145°. — *2-Keto-3-methyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-i-propylidenhydrazon*, $C_{13}H_{15}N_3S$, F. 92—93°. — *2-Keto-3-methyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazolanisylidenhydrazon*, $C_{18}H_{11}ON_3S$; aus Pyridin umkrystallisiert, F. 128°. — *Aceton-4-methylthiosemicarbazon*, $C_5H_{11}N_3S$ (XIII), aus 4-Methylthiosemicarbazid u. Aceton; aus A. Nadeln vom F. 118°. — *2-Keto-3-methyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-i-propylidenhydrazon*, $C_{13}H_{15}N_3S$, aus I u. XIII; aus verd. Methylalkohol gelbe Tafeln vom F. 92,5°. — *Anisyliden-4-methylthiosemicarbazon* (XIV), $C_{10}H_{13}ON_3S$, F. 207°. — *2-Keto-3-methyl-4-phenyl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-anisylidenhydrazon*, aus I u. XIV; aus Pyridin gelbe Tafeln vom F. 127—128°. — *2-Äthylamino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazin*, $C_{11}H_{13}N_3S$, aus 2-Äthylthiosemicarbazid u. I; aus Bzl. Nadeln vom F. 158°. (Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 2. 95—114. 1925. Calcutta, Univ.) Haevecker.

Jerzy Suszko, *Zur Kenntnis des β-i-Chinins und Nichins.* Daß im *β-i-Chinin* die Chinolinhälfte wie beim Chinin gebaut ist, wurde bereits von Skraup bewiesen. Es wird nunmehr gezeigt, daß sich *β-i-Chinin* (I) wie ein bitertiäres Chinaalkaloid verhält. Mit CH_3J entsteht zunächst ein weißes beständiges *Monojodmethylat*, bei weiterer Einw. ein gelbes, gegen Alkalien sehr empfindliches *Dijodmethylat*. Charakterist. ist die B. eines *Aminoxyds*. Mit sd. verd. Essigsäure lagert sich I in *β-i-Chinotoxin* (II) um, dessen *Methylderiv.* auch aus dem Monojodmethylat von I mit sd. Alkalien gebildet wird. Diese Umlagerung weist auf das Vorhandensein der sek. Carbinolgruppe des Chinins hin, die auch durch Acetylierung nachgewiesen werden konnte. Ferner spricht die Addition von 2 Br für das Vorliegen einer Doppelbindung. Chinin u. β-i-Chinin können sich also nur durch die Lage derselben unterscheiden im Sinne der Formeln III u. I. In der Tat erhält man bei der Einw. von HCl auf I u. III die gleichen Prodd.; mit k. konz. HCl (D. 1,19) *Hydrochlorchinin* (IV), mit h. konz. HCl *Hydrochlorapochinin* (V), mit verd. h. HCl (D. 1,125) *Apochinin* (VI). Da nach Königs aus IV mit alkoh. KOH III regeneriert wird, so ist sowohl ein Übergang von III über *Hydrojodchinin* (VII) zu I als auch umgekehrt über IV möglich. *β-i-Chinin* (I) ist daher als *6'-Methoxy-3-äthyliden-rubanol-(9)* zu formulieren. Ob VI das zu I gehörige Phenol darstellt, konnte nicht einwandfrei entschieden werden. — *Nichin*, das neben I bei der HJ-Abspaltung aus VII entsteht, konnte unzweifelhaft als sekundär-tertiäres Amin gekennzeichnet werden. Es läßt sich leicht am sek. N-acetylieren u. benzoylieren. Die Acylderivv. bilden keine wasserbeständigen Salze mehr. Es liefert ein *Methylnichin* u. ein *Nitrosamin*, addiert ferner 2 Br, gibt mit HCl (D. 1,125) bei 145 unter Abspaltung von CH_3Cl phenolartige Prodd., erleidet aber nicht die Pasteursche Umlagerung in ein Toxin. Auch das Vorliegen einer OH-Gruppe läßt sich nicht eindeutig nachweisen. Obgleich die Analysen besser auf die Skraupsche Nichinformel $C_{19}H_{24}O_2N_2$ passen als auf die von Léger, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, steht das Verh. des Nichins doch besser im Einklang mit der Strukturformel VIII des letzten Vf. Da jedoch im Chinuklidinkern diejenige C-N-Bindung am schwächsten ist, deren Auflösung zur Toxin-B. führt, könnte dem Nichin auch Formel V, entsprechend den Toxolen, zukommen. — Bei der Zerlegung von Hydrojodchinin wurde neben β-i-Chinin u. Nichin noch eine 3. Base isoliert, die den gleichen F. zeigt wie α-i-Chinin, jedoch eine abweichende Drehung besitzt.

Versuche. Die bei der HJ-Abspaltung aus Hydrojodchinin mittels alkoh. KOH anfallenden öligen Prodd. wurden folgendermaßen getrennt: das mit W. gewaschene Öl wird mit Ae. aufgenommen, der beim Schütteln mit W. den größten



Teil des *Nichins* ausscheidet. Aus der Mutterlauge nach Trocknen u. Einengen *β-i-Chinin.* Aus den Mutterlaugen davon erzielt man nach Abtrennen von Chinin als Sulfat ein Gemisch, das in alkoh. Lsg. mittels Oxalsäure weiter getrennt wird. Aus einigen Oxalatfraktionen wurde eine Base, aus A. mit Ä. schief geschnittene Prismen vom F. 193—95°, isoliert, $[\alpha]_D^{20} = -161°$ (*A.*, $c = 1$) unl. in Ä., Bzl. — *β-i-Chinin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, aus Bzl., dann aus A., Prismen vom F. 186°. Gibt Thalleiochin- u. Erythrochinrk. — *Monojodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_2N_2J$, mit CH_3J in sd. CH_3OH 2 Stdn., oder 24 Stdn. bei Zimmertemp.; aus W. A. schief abgeschnittene Prismen oder Nadeln mit $^2/_3$ Mol. Krystallalkoh. 1. F. 118—120° (Aufschäumen), 2. F. 178 bis 180°, unl. in Ä., Bzl. — *Dijodmethylat*, $C_{22}H_{30}O_2N_2J_2$, mit CH_3J in CH_3OH 2 Stdn. bei 110—120°; aus W. kurze dicke orangegelbe Prismen mit $3H_2O$. F. 79 bis 82°. Wasserfrei F. 135—138°. Verd. wss. Lsgg. fluorescieren blau; lichtempfindlich. Mit Alkalien rotbraun u. Abscheidung eines dunklen Nd. — *β-i-Chininoxyd*, $C_{20}H_{24}O_3N_2$, mit 20%ig. H_2O_2 bei 100°. Auch treten schief abgeschnittene Prismen oder Nadeln mit 1 Mol. Aceton auf vom F. 192—193°, ll. in A., Chlf., weniger in Bzl. u. Aceton, in k. W. Aufquellung. Gibt Thalleiochinrk. Ll. in Mineralsäuren, fluoresziert blau in Sauerstoffsäuren, nicht in HCl. Mit alkohol. HCl krystallisiertes *Dichlorhydrat*, mit wss. HCl + KJ luftbeständiges *Dijodhydrat*. Scheidet aus saurer KJ-Lsg. nur in Ggw. von $FeSO_4$ J ab, oxydiert in w. alkal.-alkohol. Lsg. Arsenit zu Arseniat. $[\alpha]_D^{20} = 169°$ (A.; $c = 1$). — *Acetyl-β-i-chinin*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$, mit Acetanhydrid bei 60—80° 2 Stdn., amorph, swl. in Lg., sonst ll. — *β-i-Chinotoxin* [*6'-Methoxy-3-äthyliden-rubatoxanon-(9)*], $C_{20}H_{24}O_3N_2$, mit 25%ig. Essigsäure 30 Stdn. auf 100° in CO_2-Atm., amorph, durchweg ll., gibt mit Diazobenzolsulfosäure in Alkalien u. mit dinitrothiophenhaltigem Nitrobenzol Purpurfärbung. *Pikrolonat*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4 + C_2H_5OH$, aus A. citronengelbe Kryställchen vom F. 187—188°. — Die Base wird von CrO_3 in 10%ig. H_2SO_4 leicht zu *Chininsäure* (F. 278—280°) oxydiert. — *β-i-Chinotoxin-p-bromphenylhydrazon*, $C_{26}H_{29}ON_4Br$, dargestellt bei 60 bis 80°, aus Lg. citronengelbes Pulver vom F. 90—95°. *Pikrat* aus A. mit Ä. kleine gelbrote Prismen vom F. 199—200°. *Pikrolonat* aus A. mit Essigester flache orangefarbige Krystalle. F. 184—188°. — *N-Methyl-β-i-chinotoxin*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, *(6'-Methoxy-1-Methyl-3-äthylidenrubatoxanon-(9)]*, amorph. — *Jodmethylat*, mit CH_3J u. Bzl., aus W. zu Sternen vereinigte Prismen vom F. 222° (Zers.), mäßig l. in A., unl. in Ä.,

Bzl. — *Hydrochlor-β-i-chinin* = *Hydrochlorchinin*[*6'-Methoxy-3¹-chlor-3-äthylrubanol-(9)*], $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl$, aus β-i-Chinin mit HCl (D. 1,19) 50 Stdn. bei 80—85°, gereinigt über das Nitrat. Aus CH_3OH oder Essigester Rosetten kleiner Prismen vom F. 192°. *Nitrat*, $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl \cdot 2HNO_3$, aus verd. HNO_3 rhomboedr. Krystalle vom F. ca. 195° (Zers.). $[\alpha]_D^{22}$ = — 157,5° (W.; c = 1). Das aus Chinin auf gleichem Wege gewonnene Prod. zeigt dieselben Eigenschaften. — *Hydrochlorapo-β-i-chinin* = *Hydrochlorapochinin* = *Hydrochlorcuprein* [*6'Oxy-3¹-Chlor-3-äthylrubanol-(9)*], $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl$, aus Chinin nach Zorn (Journ. f. prakt. Ch. [2] 8. 284), aus Essigester flache, viereckige Krystalle vom F. 182—183°, ll. in A., Chlf., unl. in Ä., Bzl. Essigester. Aus β-i-Chinin mit konz. HCl 2mal 5 Stdn. bei 140—150°. *Chlorhydrat* aus 20—25%ig. HCl viereckige Blättchen vom F. 95—98°, sll. in W. u. A. — *Apo-β-i-chinin* = *Apochinin* [*6'-Oxy-3-äthylidenrubanol-(9)*], $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus β-i-Chinin mit HCl (D. 1,125) 8 Stdn. bei 140—150°, F. ca. 160°. Aus Chinin auf demselben Wege, u. über das Oxalat gereinigt, F. 175—180°. Die sauren *Oxalate* aus beiden Basen sind ident. Prismen vom F. 228°, gleich schwer l. in W. u. A. $[\alpha]_D^{21}$ = — 168° bezw. — 170° (W.; c = 0,25). — *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}O_2N_2J$, mit CH_3J in CH_3OH nach anfänglicher Erwärmung 2 Tage bei Zimmertemp. Aus A. kurze farblose Prismen vom F. 248—250° (Zers.), wl. in A. u. W., ll. in Alkalien. — *Apochinin-methyläther*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, mit CH_2N_2 in statu nascendi; aus Ä. oder Essigester Nadeln oder Prismen vom F. 175—176°, $[\alpha]_D^{20}$ = — 192° (A.; c = 1), fluoresciert in H_2SO_4 u. HNO_3 blau. *Dichlorhydrat*, Nadeln vom F. 254°. Wahrscheinlich ident. mit *β-i-Chinin*. — *Dibrom-β-i-chinin* [*6'-Methoxy-3¹-brom-3-äthyl-3-bromrubanol (9)*], $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2$, mit Br in Chlf. *Monobromhydrat* aus A. mit W. quadrat. Platten mit metall. Glanz. Krystallisiert mit $3H_2O$. Zers. bei 210—212°.

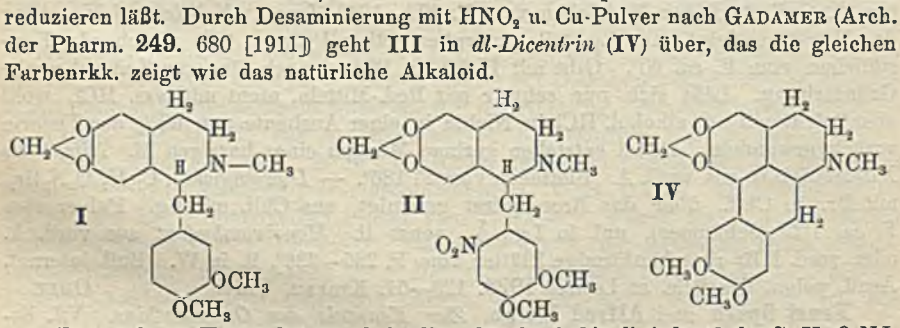
Nichin gibt die Thalleiochin-, aber nicht die Erythrochinrk. Mit Acetanhydrid 2 Stdn. auf 60—80° erwärmt, entsteht ein *Acetylderiv.*, wahrscheinlich ein Diacetat, aus Lg. Nadeln vom F. 180°, sonst durchweg ll. $[\alpha]_D^{20}$ = — 28° (A.; c = 1). — *Benzoat*, $C_{20}H_{28}O_3N_2$, mit Benzoylchlorid in Bzl., amorph. Durchweg ll., schwerer in verd. Säuren, regeneriert mit h. alkohol. KOH Nichin. *Chlorhydrat*, aus Bzl. mit Ä., mkr. Prismen vom F. 192—194°, ll. in A., Chlf. Die Base gibt mit CH_3J in Bzl. ein öliges *Jodmethylat*, das allmählich erstarrt. Gelb, empfindlich gegen Alkalien, also am Chinolin-N methyliert. — *N-Methylchinichin*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, durch Methylierung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH in CH_3OH oder CH_3OH + Ä. u. Entfernung unumgesetzter Substanz als Nitrosamin. Aus Essigester seidige Nadeln vom F. 132 bis 134°, unl. in Lg., sonst ll. Verharzt leicht, besonders bei Luftzutritt, zers. sich schon bei längerem Erhitzen auf 100—105°. $[\alpha]_D^{21}$ = — 157,5° (A.; c = 1). — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{29}O_2N_2J$, mit CH_3J in CH_3OH 2 Tage bei Zimmertemp. Öl, das langsam erstarrt, unl. in Ä., Bzl., sll. in A., weniger in W. Wird von Alkalien kaum angegriffen. *Pikrolonat des Jodmethylats*, $(C_{21}H_{29}O_2N_2J)_2(C_{10}H_8O_5N_4)_5 \cdot 2C_2H_5OH$, aus A. Gallerte feiner Nädelchen vom F. 172—174° (Zers.). *N-Nitrosonichin*, über das Nitrat gereinigt, aus Lg. teils amorphes gelbes Pulver, teils rhomboedr. Kryställchen vom F. ca. 90°. Gibt mit H_2SO_4 u. Phenol nach längerer Zeit schwache Grünfärbung. Läßt sich nur schwer mit Red.-Mitteln, nicht mit wss. HCl, wohl aber leicht mit sd. alkohol. HCl in Nichin in einer Ausbeute von 60% der Theorie zurückverwandeln. Dabei entstehen geringe Mengen einer harzigen M. *Nitrat des Nitrosonichins* aus verd. A. Blättchen vom F. 186°. — *Dibromnichin*, $C_{19}H_{24}O_2N_2Br_2$, mit Br. in Chlf., über das Bromhydrat gereinigt, aus Chlf. mit Lg. Pulver vom F. ca. 105° (Schäumen), unl. in Lg., Ä., sonst ll. *Monobromhydrat* aus verd. A. oder verd. HBr rhombenförmige Blätter vom F. 235—236°, ll. in W. (Bull. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres **1925**. 129—51. Krakau, Univ.) Ohle.

Ernst Späth und **Alfred Kolbe**, *Zur Kenntnis des Oxyacanthins*. Vff. beschreiben ein einfaches Verf. zur Reingewinnung von *Oxyacanthin*, einem Neben-

alkaloid des Berberins, dem auf Grund von Elementaranalyse, OCH_3-Best. u. Mol.-Gew-Best. die Formel $C_{37}H_{40}O_6N_2$ zukommt, im Gegensatz zu den Befunden früherer Bearbeiter. 3 O-Atome liegen als OCH_3-Gruppen vor. Die Löslichkeit des Alkaloids in Alkalien, sowie die Aufnahme von 1 CH_3 bei der Methylierung mit CH_2N_2 in statu nascendi lassen darauf schließen, daß es ferner 1 phenol. OH-Gruppe enthält. Eine Dioxymethylengruppe ist nicht vorhanden. Die Funktion der beiden restlichen O-Atome konnte noch nicht aufgeklärt werden. Sie sind wahrscheinlich ätherartig gebunden. Der Abbau nach Emde lieferte in der 1. Phase ein noch 2-N-Atome enthaltendes Prod., in der zweiten die N-freie *Verb.* $C_{36}H_{40}O_6$ neben Trimethylamin. Jedes N-Atom des Alkaloids trägt daher eine CH_3-Gruppe u. muß monocykl. gebunden sein. Aus der Leichtigkeit, mit der der Abbau vor sich geht, darf man folgern, daß im Oxyacanthin 2 i-Chinolinringe vorliegen.

Versuche. *Darst. des Oxyacanthins*, $C_{37}H_{40}O_6N_2$. Aus 1130 g frischer, trockener Wurzelrinde von Berberis vulgaris wurden durch erschöpfende Extraktion mit A. 253 g Roh-Alkaloide gewonnen. Die filtrierte Lsg. desselben in verd. h. HCl wurde mit Na_2CO_3 gefällt u. der getrocknete Nd. im Soxhlet mit Ä. erschöpfend extrahiert, wobei hauptsächlich das *Oxyacanthin* in Lsg. geht. Dieses wird am besten in h. verd. HCl gelöst u. mit KBr als Bromhydrat abgeschieden. Ausbeute 18 g reines Salz. Man kann auch das rohe Bromhydrat über die freie Base in das Sulfat überführen, das mit Na_2SO_4 ausgesalzen wird. Aus seiner wss. Lsg. fällt NH_3 die Base amorph, durch Ausäthern u. Einengen der äther. Lsg. erhält man es leicht krystallin. F. 216—17°. *Chlorhydrat*, $C_{37}H_{40}O_6N_2 \cdot 2HCl$, aus W. mit HCl gefällt, F. 270—71°. $[\alpha]_D^{20} = +188{,}5°$ (W.; $c = 2{,}144$). *Bromhydrat*, F. 273—75°. Aus einer Lsg. in mäßig verd. KOH fällt auf Zusatz von konz. Lauge das *K-Salz* amorph aus, ll. W., wird durch CO_2 wieder zerlegt. — *Methyläther*, $C_{38}H_{42}O_6N_2$, harzige M., unl. in Alkalien. Gibt ein krystallisierendes Chlorhydrat. — *Dijodmethylat des Methyläthers*, $C_{40}H_{48}O_6N_2J_2$, durch erschöpfende Methylierung des Oxyacanthin mit CH_3J u. Na-Methylat; aus W. Krystalle vom F. 255—60°. Das daraus über das Chlormethylat mittels Na-Amalgam erhaltene *Abbauprod.*, zäher, gelblicher Sirup lieferte ein *Dijodmethylat*, $C_{42}H_{56}O_6N_2J_2$, aus CH_3OH Krystalle vom F. 230 bis 31°. Dieses wiederum ins Chlormethylat übergeführt u. mit Na-Amalgam weiter gespalten, wobei die *Verb.* $C_{36}H_{40}O_6$, aus A., F. 124—124,5°, resultierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2280—85. 1925. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) Ohle.

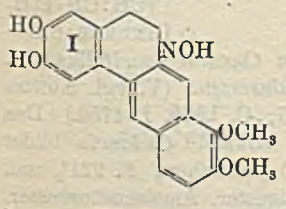
Robert Downs Haworth, William Henry Perkin, jun. und **John Rankin**, *Eine Synthese des d,l-Dicentrins.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **127**. 1453; C. **1925**. II. 1973.) Aus *Homoveratroyl-homopiperonylamin* stellen Vff. *1-Veratryl-6,7-methylendioxydihydro-i-chinolin* dar, dessen *Chlormethylat* zuerst mittels Zn-Staubes, dann elektrolyt. zum *1-Veratrylhydrohydrastinin* (I), reduziert wird. Bei der Nitrierung liefert I das *6'-Nitroderiv.* II, das sich leicht zur entsprechendem *Aminoverb.* III reduzieren läßt. Durch Desaminierung mit HNO_2 u. Cu-Pulver nach Gadamer (Arch. der Pharm. **249**. 680 [1911]) geht III in *dl-Dicentrin* (IV) über, das die gleichen Farbenrkk. zeigt wie das natürliche Alkaloid.



Versuche. *1-Veratryl-6,7-methylendioxydihydro-i-chinolinjodmethylat*, $C_{20}H_{22}O_4NJ$,

aus A. strohgelbe Platten vom F. 239—40°, wl. in W. u. A. — In sd. Bzl. entsteht daraus durch Oxydation mit Luft-O_2 das *6,7-Methylendioxy-3',4'-dimethoxy-1-benzoyl-3,4-dihydro-i-chinolinjodmethylat*, $C_{20}H_{20}O_5NJ$, aus A. bernsteinfarbige Rhomben vom F. 232—33° (Zers.), wl. in A. u. W. Mit dieser Verb. ist auch das Rohprod., aus dem das vorst. Jodmethylat abgeschieden worden ist, verunreinigt. Zur Darst. von I aus dem rohen Jodmethylat der Veratrylverb. müssen daher diese Beimengungen an Veratroylderiv. mittels Zn u. H_2SO_4 reduziert werden, nachdem man die Jodmethylate in üblicher Weise in die ll. Chlormethylate umgewandelt hat. Die dann folgende elektrolyt. Red. wurde in verd. H_2SO_4 12 Stdn. mit 5 Amp. ausgeführt. Das erhaltene *l-Veratrylhydrohydrastinin* (I), $C_{20}H_{23}O_4N$, bleibt sirupös. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl rhomb. Platten vom F. 215—16°, ll. in A. u. W. *Jodhydrat*, aus CH_3OH-haltigem W. lange Prismen vom F. 180—82°, wl. in W., ll. in A., CH_3OH. *Pikrat*, aus A. + Eg. orangegelbe Prismen vom F. 188—89° (Zers.), wl. in A. — *6'-Nitroveratrylhydrohydrastinin* (II), $C_{20}H_{22}O_6N_2$, aus I in Eg. mit konz. HNO_3, vorher mit Harnstoff behandelt, bei 5—10° 15 Min.; aus Ä. mit PAe. ledergelbe Nädelchen vom F. 118°, wl. in PAe., sonst ll., in verd. Mineralsäuren hellgelb. Nach der Red. mit Zn-Staub gibt die Lsg. mit $FeCl_3$ intensive Blaufärbung. *Jodhydrat*, aus viel A. hellgelbe lange Prismen vom F. 213°. *Pikrat* aus Eg. zitronengelbe Nadeln vom F. 192°. — *6'-Aminoveratrylhydrohydrastinin* (III), $C_{20}H_{24}O_4N_2$, aus II in Eg. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl 12 Stdn. bei 15°. Sirup, swl in PAe., sonst ll. *Dichlorhydrat* aus verd. A. Prismen vom F. 250° (Zers.), ll. in W., wl. in CH_3OH, A. — *d,l-Dicentrin* (IV), $C_{20}H_{21}O_4N$, aus III in schwefelsaurer Lsg. mit HNO_2 smaragdgrüne Lsg., nach $^1/_2$ Std. Zusatz von Cu-Pulver, darauf unter Rotfärbung lebhafte N_2-Entw., die nach 3 Stdn. beendet ist, dann Red. mit Zn-Staub u. HCl. Reinigung über das Chlorhydrat. Ausbeute ca. 15%. Die bei diesem Prozeß anfallenden Nebenprodd. sind noch nicht untersucht. IV, aus CH_3OH Prismen vom F. 178—79°, ll. in Chlf., Essigester, Aceton, Bzl., sd. A., zl. in Ä., swl. in PAe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bald rotviolett. Mit Erdmanns Reagens grünlich blau, mit Fröhdes u. Mandelins Reagens sofort tiefblau. *Chlorhydrat* aus W. gelatinöse M. sehr feiner Nädelchen vom F. 263—65° (Zers.). *Jodmethylat*, aus IV mit einen großem Überschuß von CH_3J. 1 Std. auf 100°; aus A. 4-eckige Platten vom F. 228—29°. *Pikrat* aus viel A. orangefarbige Prismen vom F. 188—89°. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2018—23. 1925. Oxford, Dyson Perkins Lab.) Ohle.

Ernst Späth und **Herbert Quietensky**, *Synthesen des Oxyberberins, des Palmatins und des Tetrahydrojatrorrhizins.* (Vgl. S. 953.) Vff. haben ausgehend vom Homopiperonylamin u. Mekonincarbonsäure *Oxyberberin* synthet. gewonnen u. bestätigen die Ergebnisse von Perkin, Ray u. Robinson (Journ. Chem. Soc. London **127**. 740; C. **1925**. II. 724). Zur Umwandlung von Berberin in *Palmatin* werten Vff. die Methode zum Nachweis der Dioxymethylengruppe durch Spaltung mit Säuren u. Abscheidung des CH_2O mittels Phloroglucin für präparative Zwecke aus. Es gelingt auf diesem Wege leicht, aus *Berberin* die entsprechende *Phenolbase* I als Jodid zu erhalten u. dieses durch Alkylierung mit Na-Methylat u. $(CH_3)_2SO_4$ in *Palmatinjodid* überzuführen. Durch partielle Methylierung von I gelangten Vff. ferner zum *Jatrorrhizin*, das als Tetrahydroderiv. isoliert wurde.



Versuche. Zur Darst. von I wurden 8 g Berberinsulfat u. 9 g Phloroglucin mit 60 ccm konz. H_2SO_4 u. 100 ccm W. bis zur völligen Lsg. gelinde gekocht, dann 15 Stdn. auf 100° gehalten, in W. gegossen, der Nd. gut mit h. W. extrahiert, u. die Basen als Jodide gefällt. Das Gemisch wird mit Alkali behandelt, wobei nur die *Phenolbase* I in Lsg. geht, u. aus dem Filtrat mit HCl u. NaJ wiederum

ihr *Jodid*, $C_{19}H_{18}O_4NJ$, abgeschieden (8,1 g), aus wenig h. W. in Ggw. von etwas SO_2 gelblichbraune, gut ausgebildete Krystalle. Ihre Methylierung mit CH_2N_2 in statu nascendi lieferte keine guten Resultate. Zur Methylierung wurde 1 g des Jodids in 3 ccm CH_3OH mit 0,1 g Na in 2 ccm CH_3OH gelöst u. mit 0,42 ccm $(CH_3)_2SO_4$ versetzt. Nach je 3 Stdn. wurden noch 2 mal die gleichen Mengen $NaOCH_3$ u. $(CH_3)_2SO_4$ zugefügt. Am nächsten Tage wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand ins Jodid übergeführt, mit Alkali von Phenolbasen befreit, schließlich das *Palmatin* als *Jodid*, $C_{21}H_{22}O_4NJ$, rein erhalten (6,7 g) u. als *Tetrahydropalmatin* vom F. 150° identifiziert. Neben Palmatin entsteht bei der Methylierung noch ein anderes, in W. u. verd. Säuren wl. Prod. in geringer Menge. Zur Darst. von *Tetrahydrojatrorrhizin* wurden 3 g des Jodids von I in 20 ccm CH_3OH mit 0,307 g Na in 6,15 ccm CH_3OH gelöst, mit 1,28 ccm $(CH_3)_2SO_4$, nach 4 Stdn. abermals mit den gleichen Mengen $NaOCH_3$ u. $(CH_3)_2SO_4$ versetzt u. nach 12 Stdn. wie oben verarbeitet. Aus dem alkalilöslichem Anteil wurden die Phenolbasen als Jodide gefällt (1,06 g) u. mit Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 bei 100° reduziert. Aus wenig CH_3OH *Tetrahydrojatrorrhizin*, $C_{20}H_{23}O_4N$, vom F. 216—217°, ident. mit dem Naturprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2267—72. 1925.) Ohle.

H. Kondo und **T. Takahashi**, *Chemische Untersuchung der japanischen Eibenblätter*. II. (I. vgl. Kondo u. Amano, Journ. Pharm. Soc. Japan **1922**. Nr. 490. 1; C. **1923**. I. 770.) *Taxin* (I) ergab bei der OCH_3-Best. nur ca. $^1/_2$ OCH_3, bei der NCH_3-Best. jedoch 2 an N haftende CH_3-Gruppen. — Mit sd. Acetanhydrid gibt I ein amorphes *Triacetylderiv.*, F. 70—96°. — Mit sd. $^1/_5$-n. alkoh. KOH liefert I als neutrale Spaltprodd. amorphes *Taxinolamin*, $C_{21}H_{31}O_5N$ (II), u. die krystallin. *Verbb.* $C_{21}H_{31}O_6N$, als saure Spaltprodd. *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Zimtsäure* u. amorphe *Taxinsäure*, $C_{16}H_{20}O_5$ (III). — II gibt ein amorphes, hellgelbes *Triacetat*, keine Verbb. mit CO-Reagenzien, kein Jodmethylat, wohl aber ein *Tribromderiv.* (in Eg.). — Das Triacetat von II wird von $KMnO_4$ in k. bezw. h. Eg. wie folgt oxydiert:

$$C_{21}H_{28}O_5N(COCH_3)_3 \begin{cases} \xrightarrow{+O_2} H_2O + C_{21}H_{26}O_6N(COCH_3)_3 \\ \xrightarrow{+2O_2} H_2O + CO_2 + C_{20}H_{26}O_6N(COCH_3)_3 \end{cases}$$

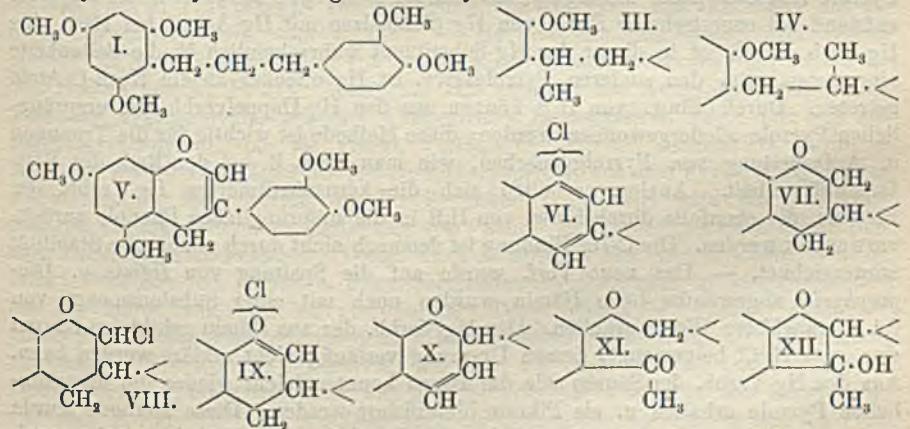
Mit $KMnO_4$ in h. Aceton entstehen *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Benzoesäure* u. die amorphe bas. *Verb.* $C_{20}H_{29}O_7N$. — Taxinjodmethylat liefert mit feuchtem Ag_2O *Trimethylamin* u. die amorphe *Verb.* $C_{35}H_{14}O_{10}$, letztere mit sd. $^1/_5$-n. alkoh. KOH III u. *Taxinol*, $C_{19}H_{24}O_5$. — Vff. sind der Ansicht, daß I eine esterartige Verb. von II u. III ist: $C_{37}H_{51}O_{10}N = C_{16}H_{21}O_5 \cdot C_{19}H_{24}O_5 \cdot N(CH_3)_2$. Da II u. III bei der Oxydation Benzoesäure liefern u. I $2H_2$ aufnimmt, vermuten Vff. die Ggw. einer Styrylgruppe in beiden Komponenten: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_8H_{14}O_5 \cdot C_{11}H_{14}O_2 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ (OH)_3 \\ CH:CH \cdot C_6H_5 \end{cases}$.

(Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 2—3.) Lindenbaum.

H. Kondo und **T. Kondo**, *Über das Alkaloid von Cocculus laurifolius DC.* VI. Mitt. *über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten*. (V. vgl. Kondo u. Sanada, Journ. Pharm. Soc. Japan **1924**. Nr. 514. 5; C. **1925**. I. 1750.) Das aus Stamm u. Wurzel von *Cocculus laurifolius* isolierte Alkaloid *Coclaurin* bildet nach Reinigung über das *Hydrochlorid* (Nadeln, F. 264°) Blättchen, F. 221°, unl. in Bzl., PAe., wl. in k. A., Ä., Chlf., Aceton, zl. in Essigester, Ameisensäureester, ll. in h. A., Aceton, Alkali. Das Hydrochlorid gibt mit $FeCl_3$ in W. k. violette, h. grüne, in A. keine Färbung (Phenolbase!). Gibt die Liebermannsche Nitrosork. $[\alpha]_D^{29} = -17{,}01°$. Analysen u. Mol.-Gew.-Best. führen zur Formel $C_{17}H_{17}O_3N$ oder $C_{17}H_{19}O_3N$. Enthält 1 OCH_3, kein NCH_3. Reagiert nicht mit Semicarbazid u. NH_2OH. Gibt eine *Tribenzoylverb.*, Nadeln, F. 207°, u. eine *Triacetylverb.*, Prismen, F. 174°, beide nicht mehr bas. *Jodmethylat*, Prismen, F. 155°. Vff. stellen vorläufig

folgende Formel auf: $C_{16}H_{11}$ (oder $C_{16}H_{13}$)$\begin{cases}NH\\OCH_3\\(OH)_2\end{cases}$. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 3—4.) Lindenbaum.

Karl Freudenberg, Gino Carrara und **Ernst Cohn**, *Eine Umlagerungsreaktion des Catechins.* 21. Mitt. *über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.* (20. vgl. Freudenberg, Fikentscher, Harder u. Schmidt, Liebigs Ann. **444**. 135; C. **1925**. II. 1873.) Während, wie in der 19. Mitt. bewiesen, *Epicatechintetramethyläther* in n. Weise zu dem zu erwartenden Flavenderiv. (Formeln vgl. 19. Mitt.) anhydrisiert u. letzteres durch reduktive Aufspaltung u. folgende Methylierung in I. übergeführt wird, liefert *Catechintetramethyläther* (II) unter denselben Bedingungen isomere Verbb. Für das bei 104—105° (19. Mitt.) schm. Isomere von I. kommt Formel III. oder IV. in Betracht. III. scheidet aus, denn Vff. haben diese Verb. synthet. dargestellt u. als verschieden von dem Deriv. von II befunden. Der Verb. IV., einem *α-[2,4,6-Trimethoxyphenyl]-β-[3',4'-dimethoxyphenyl]-propan*, würde der *Anhydrocatechintetramethyläther* V. entsprechen. Dies ist in der Tat richtig, denn aus Acetylphloroglucinaldehyddimethyläther u. Homoveratrumaldehyd wurde das *Oxoniumchlorid* VI. erhalten. Dessen Hydrierungsprod. VII. ist ident. mit *Desoxycatechintetramethyläther*, der von Drumm, Mac Mahon u. Ryan (Proc. Irish Acad. **36**. [B] 41 [1923]. 149 [1924]) durch Hydrierung des Anhydrocatechintetramethyläthers gewonnen worden ist. Letzterer besitzt demnach Formel V. Er wird aus dem Toluolsulfoester von II mit Chinolin, besser nach Drumm, Mac Mahon u. Ryan aus II u. PCl_5 dargestellt; unter Umlagerung entsteht VIII., dem mit Pyridin HCl entzogen wird. V. liefert das *Oxoniumchlorid* IX., isomer mit VIII. u. dem Oxoniumchlorid aus Anhydroepicatechintetramethyläther (19. Mitt.). Da im Gegensatz zu diesem Salz dem Salz IX. die ununterbrochene Kette von Konjugationen fehlt, so muß man annehmen, daß die OCH_3-Gruppen die Basizität der Oxoniumbase verstärken. — Daß in VIII. das Aryl bereits gewandert ist — analog dem Übergang von Hydrobenzoin in Diphenylacetaldehyd —, folgt daraus, daß Ersatz des Cl durch OCH_3 u. OC_2H_5 zu Äthern (u. zwar opt.-akt.) führt, die mit dem Methyl- u. Äthyläther von II nicht ident. sind. — Die früher (15. Mitt.) beschriebene Aufspaltung des Toluolsulfoesters von II mit Hydrazin hat mit obiger Arylwanderung nichts gemein. Hier ist als Zwischenprod. der noch unbekannte Anhydrocatechintetramethyläther X. anzunehmen, der als Kondensationsprod. von Dimethoxyzimtaldehyd u. Phloroglucindimethyläther aufzufassen ist.



[2,4,6-Trimethoxyphenyl]-[3',4'-dimethoxybenzyl]-keton, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. In die Mischung von Homoveratrumsäurenitril (vgl. Kaufmann u.

Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 127; C. **1918**. I. 339), Phloroglucintrimethyläther u. $ZnCl_2$ in Ä. wird HCl-Gas geleitet, das gebildete Öl nach Stehen über Nacht in W. gel., mit NH_4OH neutralisiert u. kurz gekocht. Täfelchen aus Eg., Amylalkohol, CH_3OH, F. 110°. — *α-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-[2',4',6'-trimethoxyphenyl]-α-propylen*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Aus dem vorigen in Bzl. mit CH_3MgJ in Ä. Nach Dest. unter 1 mm aus einem Bad von 200—230° Blättchen aus Amylalkohol oder CH_3OH, F. 87,5—88,5°. — *α-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-[2',4',6'-trimethoxyphenyl]-propan*, $C_{20}H_{26}O_5$ (III.). Durch Hydrieren des vorigen in Eg. (+ Pt). Täfelchen aus CH_3OH, F. 65—66°. — *Acetylphloroglucinaldehyddimethyläther*, aus A., F. 102°. — *Oxoniumchlorid* $C_{19}H_{19}O_5Cl$ (VI.). In die äth. Lsg. des vorigen + Homoveratrumaldehyd (vgl. Harries u. Adam, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1030; C. **1916**. II. 12) wird bei 0° HCl-Gas geleitet. Hellrote bezw. rotviolette Nadeln aus konz. bezw. 2-n. HCl, F. 123—124°, vielleicht ident. mit dem von Drumm, Mac Mahon u. Ryan (l. c.) beschriebenen Salz vom F. 126—128°. — *3-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-5,7-dimethoxychroman*, $C_{19}H_{22}O_5$ (VII.). Durch Hydrieren von VI. in Eg. (+ Pt). Nädelchen aus A., F. 134°. Die Hydrierung von V. zu VII. nach Drumm, Mac Mahon u. Ryan wird durch Zusatz von einem Tropfen HCl zur Eg.-Suspension sehr begünstigt. — *Bromderiv.*, $C_{19}H_{21}O_5Br$, aus A., F. 162 bis 163°. — *Anhydrocatechintetramethylätherhydrochlorid*, $C_{19}H_{21}O_5Cl$ (IX.). Aus V. in Chlf. mit gesätt. Ä.-HCl. Rotviolette Krystalle aus 2-n. HCl, F. 126—127°. Nebenher entsteht ein ll. tiefviolettes Prod. IX. wird ebenfalls zu VII. hydriert. — *Veratrylbromid.* Aus Veratrylalkohol (Kp.$_{0,3}$ 135—138°) in Bzl. mit HBr-Gas. Kp.$_1$ 120—125°, Krystalle aus Lg., F. 59°. — *Verbb.* $C_{19}H_{29}O_6$ (XI. u. XII.). Aus dem vorigen u. dem Na-Salz des Phloracetophenondimethyläthers in sd. Aceton, in W. gießen, Öl mit W. ausziehen, in Ä. lösen, mit verd. NaOH waschen. XI.: Gelbe Krystalle aus CH_3OH, F. 148°. XII.: Farblose Krystalle aus CH_3OH, F. 118°. (Liebigs Ann. **446**. 87—95. 1925. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Hans Fischer und **Richard Müller**, *Über Quecksilber- und Arsenverbindungen einiger Pyrrole.* I. Vom *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, 2,3,5-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol, Pyrrol, Kryptopyrrol* u. *N-Methylpyrrol* wurden die gut krystallisierenden $HgCl_2$-Doppelverbb. dargestellt, deren Zus. der Formel (Pyrrolderiv.—1 H)$_2$Hg(HgCl$_2$)$_4$ entspricht. Durch Einw. von J-KJ auf die $HgCl_2$-Verbb. des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols u. des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols wurden die entsprechenden Jodpyrrole erhalten. C-Tetrasubstituierte Pyrrole reagieren nicht mit $HgCl_2$; aus dem *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol* entstand bei energischerer Einw. von Hg (Schmelzen mit Hg-Acetat bei 150°) eine Hg-Verb., doch ist in dieser der Hg-Substituent wahrscheinlich in die Seitenkette eingetreten. Bei den anderen Pyrrolderivv. ist Hg offenbar an ein Kern-C-Atom getreten. Durch Einw. von H_2S können aus den Hg-Doppelverbb. die ursprünglichen Pyrrole wiedergewonnen werden; diese Methode ist wichtig für die Trennung u. Aufarbeitung von Pyrrolgemischen, wie man sie z. B. bei der Red. des Blutfarbstoffs erhält. Analog verhalten sich die kernsubstituierten Hg-Verbb. der Phenole, die ebenfalls durch Einw. von H_2S in die ursprünglichen Phenole zurückverwandelt werden. Die C-Hg-Bindung ist demnach nicht durch allzugroße Stabilität ausgezeichnet. — Das neue Verf. wurde auf die Spaltung von *Hämin* u. *Ätioporphyrin* angewandt; beim Hämin wurden noch mit einer Substanzmenge von 0,1 g brauchbare Werte erhalten. Den Hg-Verbb. der aus Hämin gebildeten Säuren war stets HgCl beigemengt, dessen Ursprung vorläufig nicht erklärt werden kann. Aus den Hg-Verbb. der Säuren wie der Basen konnten leicht wieder die ursprünglichen Pyrrole erhalten u. als Pikrate identifiziert werden. Diese Methode wurde noch weiter dahin ausgebaut, daß in den Basen- u. Säurefraktionen der nach Kjeldahl bestimmte N-Gehalt mit dem Gewicht der Hg-Ndd. verglichen wurde,

woraus sich eine Übersicht über die Verteilung der Spaltprodd. des Blutfarbstoffs gewinnen ließ. Die Unters. des Ätioporphyrins ergab einen größeren Phyllopyrrolgehalt als die Red. des Hämins. Das zur Darst. des Ätioporphyrins verwandte *Hämoporphyrin* ist mit Sicherheit nicht einheitlich; vielleicht ist ihm noch ein Porphyrin mit ungesätt. Seitenkette beigemengt. — Weiterhin wurden einige Verss. zur Aufklärung der Konst. des Ätioporphyrins durch Ozonisierung unternommen. *Tetraphenyläthylen* u. *Dibiphenylenäthylen* werden durch Ozon glatt gespalten unter B. von Benzophenon bezw. Diphenylenketon. Die Ozonisierung des Ätioporphyrins ergab kein einwandfreies Resultat; gegen schwache Behandlung ist der Pyrrolkern ziemlich beständig, durch energ. Behandlung erfolgt vollkommener Abbau zu Oxalsäure, W. u. CO_2. — Verss., in Mesoporphyrin durch Erhitzen der Na-Verb. mit CO_2 eine Carboxylgruppe einzuführen, ergaben so geringe Ausbeuten, daß die nähere Unters. des Prod. unmöglich war. Anscheinend ist aber die Rk. in dem gewünschten Sinne verlaufen. — Durch Zusammenschmelzen der Pyrrole mit Arsensäure gelangt man bequem zu Pyrrylarsinsäuren. Trypanocide Wrkg. wurde bei keiner dieser Säuren beobachtet, ebensowenig bei den daraus durch Red. entstandenen Arsenoverbb.

Versuche. *Hg-Verb. des 2,3,5-Trimethylpyrrols*, $(C_7H_{10}N)_2Hg(HgCl_2)_4$, aus Trimethylpyrrol in Eg. u. 4%ig. $HgCl_2$-Lsg., fällt sofort aus, gelblich-weiß, F. 120 bis 125° (Zers.) nach vorherigem Sintern; wird durch Umkrystallisieren aus Eg. oder Aceton verändert, wobei Verbb. mit verschiedenen FF., die zum Teil beim Erhitzen explodieren, entstehen. Durch Einleiten von H_2S in eine wss. Suspension der Hg-Verb. in der Hitze wird 2,3,5-Trimethylpyrrol wiedergewonnen. — *Hg-Verb. des 2,4-Dimethylpyrrols*, $(C_6H_8N)_2Hg(HgCl_2)_4$, F. 136° (Zers.), rein weiß; bei längerem Aufbewahren erfolgt Zers.; ergibt mit H_2S 2,4-Dimethylpyrrol. — *Hg-Verb. des Pyrrols*, $(C_4H_5N)_2Hg(HgCl_2)_4$, durch Zutropfenlassen von Pyrrol in Eg.-Lsg. zu 4%ig. $HgCl_2$-Lsg., F. 143° (Zers.); unter anderen Bedingungen (in alkoh. Lsg. in der Kälte oder Wärme) entstehen Verbb. vom F. 125° (Zers.) bezw. F. 165—170° (Zers.), die nicht näher untersucht wurden. Die Verb. vom F. 143° ergab mit H_2S Pyrrol. — *Hg-Verb. des N-Methylpyrrols*, $(C_5H_6N)_2Hg(HgCl_2)_4$, zers. sich bei ca. 120—130°, rein weiß. — Auch das *1,2,5-Trimethylpyrrol* gibt eine Hg-Doppelverb. — *Hg-Verb. des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols*, $(C_9H_{12}O_2N)_2Hg(HgCl_2)_4$, Nadeln, F. 239° (Zers.), rein weiß; aus der Pyridinlsg. fallen auf Zusatz von W. Prismen vom F. ca. 255° (Zers.); aus der Mutterlauge fallen auf weiteren Zusatz von W. Nadeln vom F. 170° (Zers.). Die Zerlegung der Hg-Verb. mit H_2S ergab das Dimethylcarbäthoxypyrrol vom F. 117°. — *Hg-Verb. des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols*, $(C_9H_{13}O_2N)_2Hg(HgCl_2)_4$, aus beiden Komponenten in alkoh. Lsg., Fällen mit W., Nadeln aus A., F. 218° (Zers.); mit H_2S entstand das Ausgangspyrrol. — *Hg-Verb. des Kryptopyrrols*, aus den Komponenten in essigsaurer Lsg.; mit H_2S entstand Kryptopyrrol, das als Pikrat, $C_{14}H_{16}N_4O_7$, F. 140°, identifiziert wurde. — *Hg-Verb. des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrols*, aus dem Pyrrol u. Hg-Acetat, wahrscheinlich Mercurierung in der Seitenkette; mit H_2S wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet. — Zerlegung von Phenol- u. Kresol-Hg-Verbb. durch H_2S: *Oxyphenyldiquecksilberdiacetat* (Darst. nach Dimroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2154 [1898]. **32**. 758. [1899]) u. *Phenolquecksilberchlorid* ergaben in wss. Suspension bei der Einw. von H_2S bei gewöhnlicher Temp. (später 50°) Phenol; analog ergaben *p-Kresoldiquecksilberdiacetat* u. *p-Kresolquecksilberchlorid* bei 50° p-Kresol. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-jodpyrrol*, aus der Hg-Verb. des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols u. einer wss. Lsg. von J u. KJ (durchschütteln, danach schwach erwärmen), F. 136—137°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-jodpyrrol*, aus der Hg-Verb. des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols u. J + KJ, F. 146°, aus A.

Red. von *Hämin* mit Eg.-HJ u. Isolierung der Säuren- u. Basenfraktion mit

$HgCl_2$: Die Red. des Hämins wurde in der üblichen Weise vorgenommen, die Trennung der Säuren- u. Basenfraktion erfolgte zunächst durch Wasserdampfdest. Im Destillat wurde *Hämopyrrol* mit Eg. u. $HgCl_2$-Lsg. als Hg-Verb. gefällt, durch H_2S regeneriert u. als Pikrat identifiziert; aus dem Filtrat wurde das durch $HgCl_2$ gefällte *Phyllopyrrol* durch Ausäthern isoliert. Im Destillationsrückstand wurden die *Hämo-* u. *Kryptopyrrolcarbonsäuren* analog isoliert. Dieses Verf. läßt sich noch mit 0,1 g Hämin durchführen. — Red. von *Ätioporphyrin* durch Eg.-HJ: Zum Vers. wurde 0,1 g Substanz verwandt; auf dem Wasserbad erfolgt nach Zugabe von etwas Phosphoniumjodid Lsg.; Aufarbeitung erfolgte wie beim Hämin; die Ausbeute an Säuren war prakt. gleich Null. — Einw. von *Ozon* auf Äthylenderivv.: *Benzophenon*, aus Tetraphenyläthylen durch Ozonisation in Chlf.-Lsg. — *Diphenylenketon*, aus Dibiphenylenäthylen durch Ozonisation in Eg.-Lsg., Verdampfen des Eg., Extraktion mit A., wobei eine Verb., F. 250—252° (vgl. Graebe u. Mantz, Liebigs Ann. **290**. 244 [1896]), zurückblieb, Einengen der alkoh. Lsg., worauf das Keton krystallisierte, F. 82°. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl-5-arsinsäure*, $C_9H_{14}O_5NAs$, aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol durch Erhitzen mit Arsensäure im Ölbad auf 120° (einige Min.), Prismen, F. 245—247° (Zers.), aus W., farblos, an der Luft erfolgt Rosafärbung. — *2,3,5-Trimethylpyrrol-4-arsinsäure*, $C_7H_{12}O_3NAs$, aus 2,3,5-Trimethylpyrrol u. Arsensäure bei 95°, F. 230—235° (Zers.), schwach hellgelb, läßt sich aus W. schlecht umkrystallisieren, da sie sich bei höherer Temp. zers.; Reinigung durch Umfällen aus Soda u. verd. HCl. Die Red. mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg. (+ $MgCl_2$) ergab eine gut krystallisierende Verb., die sich bei ca. 80° langsam zers., anscheinend eine Na-Trisulfitverb. der entsprechenden Arsenoverb.; zeigt keine pharmakolog. Wrkg. — *Pyrrol* ergab mit Arsensäure eine As-haltige Verb., die jedoch keine einheitlichen Analysenwerte ergab, F. 120—130° (Zers.); die Red. mit $SnCl_2$ u. HCl (+ etwas HJ als Katalysator) ergab eine schwach gelblich gefärbte Verb., deren freie Base sich bei 300° zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 155—79. 1925. München, Techn. Hochsch.) Zander.

P. A. Levene und **H. S. Simms**, *Die Dissoziationskonstanten von Pflanzennucleotiden und -nucleosiden und ihre Beziehung zur Nucleinsäurestruktur.* Über die Struktur der *Hefenucleinsäure* bestehen verschiedene Annahmen; nach der ursprünglichen Ansicht von Jones (1) sind die vier Nucleotide durch die Zuckergruppen verbunden, nach seiner späteren Annahme (2) enthält die Hefenucleinsäure eine Ätherbindung u. zwei Esterbindungen, nach Levene (3) drei Esterbindungen, ebenso wie die *Thymusnucleinsäure*. Nach (1) müßte sie dann 8, nach (2) 6 u. nach (3) 5 ionisierbare H-Atome enthalten. Die direkte titrimetr. Best. der ionisierbaren H-Atome ist nicht durchführbar; jedoch kann man für ein bestimmtes p_H-Intervall die nach jeder der vorgeschlagenen Strukturen verlangten dissoziierbaren Gruppen berechnen u. den tatsächlichen Wert experimentell bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden von einer Reihe von Nucleosiden u. Nucleotiden die Dissoziationskonstanten bestimmt, um die Berechnung der Konstanten der Nucleinsäure zu ermöglichen. In der Nähe von $p_H = 6$ verlangen die Annahmen von Jones für die Hefenucleinsäure 2 bezw. 4 Gruppen, während nach Levene für die Hefe- u. Thymusnucleinsäure nur 1 Gruppe verlangt wird. Die Ergebnisse der Messungen sprechen zugunsten der Annahme von Levene. — Die Dissoziationskonstanten wurden von folgenden Verbb. bestimmt: *Adenosin*, *Guanosin*, *Cytidin*, *Uridin*, *Uracil*, *Inosin*, *Adenylsäure*, *Guanylsäure*, *Cytidinphosphorsäure* u. *Uridinphosphorsäure*. (Journ. Biol. Chem. **65**. 519—34. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

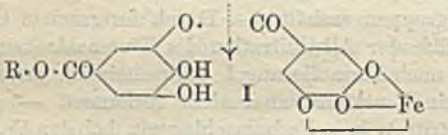
P. A. Levene und **Ida P. Rolf**, *Bromlecithine.* I. *Fraktionierung von bromierten Sojabohnenlecithinen.* Bei der Bromierung von *Lecithin* aus Sojabohnen in PAe. fällt ein unl. Prod. aus. Vor der Fraktionierung der Bromlecithine wurden

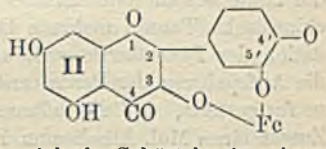
die Fettsäuren des gesamten Materials abgetrennt u. analysiert. Außer gesätt. Fettsäuren enthielt das Gemisch hauptsächlich zwei bromierte Fettsäuren, *Tetra-* u. *Hexabromstearinsäure*. Analog ergab die Fraktionierung der Bromlecithine ein *Hexabromlecithin* in reiner Form u. ein *Tetrabromlecithin* in ziemlich reiner Form. Auf Grund dieser Ergebnisse nehmen Vff. an, daß die Lecithine tier. u. pflanzlichen Ursprunges Gemische von individuellen, je zwei (eine gesätt. u. eine ungesätt.) Fettsäuren enthaltenden Lecithinen sind.

Versuchsteil. Das verwandte *Lecithin* wurde als $CdCl_2$-Salz aus der Lipoidfraktion von Sojabohnen (vgl. Journ. Biol. Chem. **62**. 759; C. **1925**. I. 2233) isoliert u. mit NH_3 von $CdCl_2$ befreit, Zus. $C_{44}H_{86}O_9NP$. — Zur Bromierung wurde das Lecithin in 10 Teilen Gasolin (Kp. 40—50°) gel. u. allmählich mit Br (in 5 Teilen Gasolin gel.) versetzt (Temp. unter —5°), wobei ein Nd. ausfiel. Als Br nicht mehr entfärbt wurde, wurde vom Nd. dekantiert, letzterer mit Gasolin gewaschen, in Ä. gel. u. auf 0° abgekühlt, wobei ein hellgelbes Pulver ausfiel, *Hexabromstearylstearyllecithin*, $C_{44}H_{81}O_9NPBr_6$. Die äth. Mutterlauge wurde mit dem mehrfachen Vol. Gasolin versetzt, wobei das *Tetrabromstearylstearyllecithin*, $C_{44}H_{86}O_9NPBr_4$, ausfiel. — *Hexabromstearinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, aus dem rohen Gemisch der Bromlecithine durch 8-std. Hydrolyse mit 10%ig. HCl, Extraktion des so erhaltenen Gemisches von gesätt. u. bromierten Fettsäuren mit Gasolin, Lösen des Rückstandes in Methylalkohol (a) u. Abkühlen, wobei Krystallisation der Hexabromsäure erfolgte, F. 180°, aus Methylalkohol; gab mit Hexabromstearinsäure aus Linolensäure keine F.-Depression. — *Tetrabromstearinsäure*, $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, aus der methylalkoh. Mutterlauge (a) durch Fällung mit Pb-Acetat, Suspendierung u. Zerlegung der Pb-Salze in Toluol, Fällung durch Gasolin, F. 113—114°; gab mit Tetrabromstearinsäure aus Linolsäure keine F.-Depression. (Journ. Biol. Chem. **65**. 545—49. 1925. Rockefeller-Inst. for med. Research.) Zander.

Fritz Zetzsche und **Alfred Loosli**, *Bildung und Altern der Schriftzüge*. 2. Mitt. (1. vgl. Liebigs Ann. **434**. 233; C. **1924**. I. 1305.) Vff. suchen Anhaltspunkte für die 2. Stufe der Tintensalze, die bei den *Eisengallustinten* die sek. Tintensalze umfaßt. Die Estersalze der *Gallussäure* verhalten sich analog dem *Ferrigallat*, das bei der Weiteroxydation zuerst die COOH-Gruppe abstößt, d. h. sie spalten die Estergruppe ab; gleich verhalten sich auch die *Ferrisalze des Gallamids* u. *Gallanilids*; als Ausgangspunkt für weitere Unterss. kann demnach das *Ferripyrogallat* angesehen werden. — Die Übertragung dieser Anschauungen auf die *Ferritannate*, die Hauptbestandteile unserer Schriftzüge, ist scheinbar nicht berechtigt, da das chinesische Tannin mehrere Digalloylgruppen enthält. — Durch fortgesetzte Oxydation des *Pentaferritannats* u. mit Hilfe der Alkalititration der Tintensalze wurde die Aufspaltung der Pentaferritannate nach Formulierung I wahrscheinlich gemacht u. festgestellt, daß ein höheres als ein Pentaferritannat nicht vorkommt. — Auf Zusatz eines Mol. Alkali zum Fe-Salz tritt 1. kein Farbumschlag ein bei den Verbb. 1 : 1 (Fe : Phenol) mit 4 OH (*Gallussäure*, *Pyrogallolcarbonsäure*) u. 1 : 2 (Fe : Phenol) mit 2 OH (*Brenzcatechin*, *Protocatechualdehyd*). 2. Farbumschlag nach Rot ein bei den Verbb. 1 : 1 mit nur 3 OH (*Pyrogallol*, *Protocatechusäure*). Auf Zusatz eines 2. Moll. Alkali tritt Farbänderung nach Rot ein, auch bei den Vertretern der Gruppe 1. — Die maximalen *Ferrisalze des Digalloylglykols*, *Trigalloylglycerins*, *Hexagalloylmannits* u. der *Pentagalloylglucose* wurden mit n. Alkali titriert. Bei diesen Verbb., die der Gruppe 2 angehören, aber in ihrem Mol. mehrmals die Pyrogallolstruktur haben, zeigt sich ein allmählicher Übergang von Blau nach Weinrot, wenn den Galloyl-Fe-Gruppen entsprechende Äquivalente Lauge hinzugefügt werden. *Pentaferritannat* wird beim 6. Äquivalent weinrot. — *Triferritannat* wird beim 3. Äquivalent weinrot. — *Hexa-* u. *Heptaferritannat* verhalten sich bei der Titration wie das Pentaferritannat. — Die weinroten Salze des Digalloylglykols usw. (s. o.)

sind im Überschuß von Alkali l., die Tannate unl.; letztere gehen erst bei hoher Alkalikonzentration (4—5-fach n.) unter Erwärmung in Lsg., wobei unter Verseifung des Tannins die weinroten Salze der *Digallatoferrisäure* entstehen. — Wenn auch wahrscheinlich gemacht wurde, daß der Zerfall der Ferritannate ebenso wie der des Gallats schließlich zum Pyrogallol führt, aus dem dann wohl durch oxydative Synthese über das Purpurogallin der Weg zu den *Phenolhumussäuren* führen dürfte, so bleibt doch noch der Weg über die *Ellagsäure* als prim. Oxydationsprod. Ihr Monoferrisalz spaltet bei der Oxydation ebenfalls leicht CO_2 ab. — Die den sekundären Tintensalzen zugrunde liegenden Substanzen sind jedenfalls in der Klasse der Humussäuren zu suchen. — Das Endglied der Tintensalzreihe beim Altern dürfte das *Ferrooxalat* sein. — Ferrigallat bezw. Tannat gibt in W. mit 2 Moll. verd. H_2O_2 dieses Salz usw. — Weiter untersuchten Vff. die *Eisenbilanz der Tinte*. Im Verlaufe der Oxydation entstehen aus dem Ferrigallat Verbb., die wahrscheinlich weniger Fe binden; auch wurde nach der Salicylsäuremethode (l. c.) die relative Haftfestigkeit des Fe in den betreffenden Ferrisalzen festgestellt. — Die Verss. (vgl. Original) u. die Tatsache, daß das Ferrisalz des *Purpurogallins* 1 : 1 zusammengesetzt ist, beweisen, daß beim Altern der Schriftzüge unter B. größerer Moll. $Fe(OH)_3$ in Freiheit gesetzt wird bezw. Fe loser als im Ausgangsmaterial gebunden bleibt. Dieses disponible Fe kann bei dem Zerfall der Digallussäureverbb., wie dem chines. Tannin, wieder gebunden werden, deren Zerfall nach I in Gallussäure u. Monogalloylverb. erfolgt. — Diese Vorgänge erklären, daß die Tinten aus chines. Tannin die haltbarsten Schriftzüge geben u. daß der Fe-Gehalt der Tinten zugunsten einer längeren Haltbarkeit der Schriftzüge auch nach oben begrenzt sein muß. — Die scheinbare Festigkeit der Schriftzüge gegenüber chem. Agenzien ist bedingt durch die große Mannigfaltigkeit der in ihnen enthaltenen Verbb. — Die Ferrosalze der 3 *Monooxybenzaldehyde*, sowie des *Naphtholaldehyds* konnten nicht über die Ferristufe innerhalb 72 Stdn. (mit Hilfe der Schüttelente) oxydiert werden. Dagegen werden weiter oxydiert die Ferrosalze des *Protocatechualdehyds* u. des *Gallusaldehyds*. — Die Fe-Salze von *Catechin* u. *O-Benzoylpyrogallol* sind infolge ihrer Autoxydation für Zwecke der Konst.-Ermittlung schlecht geeignet. — Mit Hilfe des Al-Salzes, der Alkalititration der Ferrisalze u. der Salicylsäuremethode wurde festgestellt, daß beim Catechin u. Benzoylpyrogallol nur ein Salz 2 : 1 besteht. — Der Prozeß der Autoxydation am *Hämatoxylin*, *Hämatein-* u. *Brasilineisen* verläuft ähnlich wie bei den Gallustinten, ähnelt aber mehr dem Brenzcatechin u. Pyrogallol durch seinen hohen O-Verbrauch.





Versuche. Nachfolgende Salze wurden durch vielstd. Schütteln in einer Flasche dargestellt, die für die Fe-Salze so bemessen war, daß genügend O zur Erreichung der Ferristufe vorhanden war. Schwach oxydable Ferrisalze (Maklurin) u. Al-Salze (Gallussäure) u. solche Tintensalze, deren CO_2-Grenzwert verhältnismäßig niedrig liegt (Tannin), wurden mit Na_2CO_3 statt Alkalilauge dargestellt, wobei so viel Carbonat u. Säure genommen wird, daß der Grenzwert etwas überschritten wird. — Ferrisalze: *Trioxybenzophenon*, $C_{13}H_7O_4Fe + 2^1/_2H_2O$, tiefschwarzes, unl. Pulver, ohne F.; l. in Alkali mit rotbrauner Farbe unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. — *Gallacetophenon*, $C_8H_5O_4Fe + 1^1/_2H_2O$, zum größten Teil grünschwarz kolloid gel.; olivschwarzes Pulver. — *Maklurin*, $C_{13}H_7O_6Fe + 2H_2O$, leicht kolloide Lsgg., die durch A. oder Salzzusatz ausflocken; dunkel grünschwarzes Pulver. — *Luteolin*, $[(C_{15}H_8O_6)_2Fe]H + 3H_2O$, olivgrünes unl. Pulver. — *Quercetin*, $C_{15}H_7O_7Fe +$

$1^1/_2 H_2O$, grünschwarzes, unl. Pulver ohne F., l. in Alkali mit gelber Farbe unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. — *Rhamnetin*, $C_{16}H_9O_7Fe + 2^1/_2 H_2O$, verhält sich wie Ferriquercetin. — Die B. von Ferrirhamnetin 1 : 1 ist ein weiterer Beweis für die Stellung der CH_3O-Gruppe im *Phloroglucinring*; für Ferri-(3′,4′,5′)-quercetin wird Formel **II** angegeben. — *Morin* 1 : 1, $C_{15}H_7O_7Fe + 2H_2O$, olivbraunes Pulver, l. in A. u. Essigester, wl. in Ä.; gibt durch Verdunsten des Lösungsm. grüne dunkle Lacke. Das längere Zeit dem Licht ausgesetzte Salz ist nur noch teilweise in A. l. — *Morin* 2 : 1, $C_{30}H_{17}O_{14}Fe + 3H_2O$, verhält sich wie Morin 1 : 1. — Al-Salze *Gallat*, $C_7H_2O_5Al + 1H_2O$, B. in CO_2; reinweiß. — *Maklurin*, $C_{17}H_7O_6Al + 2H_2O$, hydrolysiert schon beim Auswaschen; letzteres deshalb mit an Maklurin gesätt. W.; gelbes Pulver, swl. in A., wird am Licht dunkel, ohne F., wird durch Alkalien zers. — *Quercetin*, gelbes, unl. Pulver. — *Morin* 1 : 1, $C_{15}H_7O_7Al + 2H_2O$, leuchtend gelbes Pulver, ll. in A., dunkelt am Lichte nach; Lsg. in A., ein Monat am Licht, wird nahezu farblos unter Ausscheidung eines braunen Nd.; Morin, das längere Zeit dem Licht ausgesetzt war, gibt nur teilweise in A. l. Al-Salz. — *O-Benzoylpyrogallol*, $C_{26}H_{17}O_8Al + 2H_2O$, weißes, unl. Pulver ohne F. — *Gelbholzextrakt* gibt in 5%ig. Alkalilauge mit Al-Sulfatlsg., Extraktion mit W. u. Auskochen mit A. Maklurin u. Morin. (Liebigs Ann. **445**. 283—96. 1925. Bern, Univ.) Busch.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

H. v. Euler, *Über die enzymatische Wirkungsweise des Plasmas.* Im Anschluß an die schon mehrfach erörterte Theorie, daß beide Teile des Substrates vom Enzym mit meßbarer Affinität gebunden werden („Zwei-Affinitätstheorie", vgl. z. B. Josephson S. 688) wird folgende Vorstellung von der enzymat. Bindung des eine Spaltung durch Gärung erleidenden Kohlenhydrates gegeben. Das Plasma der Kohlenhydrat spaltenden Zelle enthält enzymat. Gruppen, die Affinität zu bestimmten Atomgruppierungen der Substrate haben. Die freien Spaltprodd. behalten ihre Affinität zu den enzymat. Gruppen des Plasmas. Die an Teile des enzymat. wirksamen Plasmas gebundenen Substrat-Spaltprodd. sind durch ihre Bindung an den enzymat. Katalysator im Zustand besonderer Reaktionsfähigkeit; sie nehmen an weiteren Umwandlungen als aktive oder reaktionsvermittelnde Moll. teil. Die Wrkg. einer enzymat. Plasmagruppe ist also nicht auf eine einzige bestimmte Enzymreaktion beschränkt. Die experimentelle Prüfung dieser Hypothese steht noch aus. (Naturwissenschaften **13**. 938—39. 1925. Stockholm, Univ.) Hesse.

H. v. Euler, E. Jorpes und **K. Myrbäck**, *Zur Kenntnis der Biokatalysatoren des Kohlehydratumsatzes.* II. (I. vgl. Svensk Kem. Tidskr. **36**. 295; C. **1925**. I. 698; vgl. auch Svensk Kem. Tidskr. **37**. 173; C. **1925**. II. 1875.) Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß die *Co-Zymase* wegen ihrer Unentbehrlichkeit für die Phosphatveresterung eigentlich den Namen *Co-Phosphatese* tragen müßte. Es wird jetzt nochmals gezeigt, daß weitgehend gereinigte Lsg. von Co-Zymase (ACo = 1700—3200) frei von Insulin sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 60—64. 1925. Stockholm, Hochsch.) Hesse.

Marc Bridel, *Über das Vorkommen von zwei neuen Fermenten, der Primverosidase und der Primverase im Emulsin aus Mandeln.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1421; C. **1925**. II. 408.) *Primverosidase* wird das Enzym genannt, welches die Glucoside der Primverose spaltet, während das die Primverose zu Glucose und Xylose hydrolysierende Ferment den Namen *Primverase* erhält. Beide Fermente kommen im *Emulsin* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 523—54. 1925.) Hesse.

Hans v. Euler und **Ragnar Nilsson**, *Zur Kenntnis der Reduktase (Dehydrogenase) der Hefen.* I. Bei den früher (Euler u. Myrbäck, Svensk Kem. Tidskr. **37**. 173; C. **1925**. II. 1875) beschriebenen Atmungsvorgängen ist die Teilnahme einer Dehydrogenase ohne Zweifel. In der Hefe findet man ein diese Vorgänge beschleunigendes Coferment, *Co-Reduktase*, welche mit W. aus Unterhefe H leichter als aus der Brennereioberhefe R auszuwaschen ist. Die Co-Reduktase erwies sich als verschieden von der *Co-Zymase*. Ihre Wrkg. war weder durch Bernsteinsäure noch durch Alkalipyruvinat ersetzbar. Die Co-Reduktasen aus Hefe u. Muskel sind wahrscheinlich identisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 44—51. 1925. Stockholm, Hochsch.) Hesse.

Karl Josephson, *Über die Spezifität der Saccharase- und Raffinasewirkung. Über die Affinitätsverhältnisse der Saccharase.* V. (IV. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Nr. 20. 1; C. **1925**. II. 304.) Auf Grund der früheren Verss. von Michaelis u. Pechstein (Biochem. Ztschr. **60**. 79; C. **1914**. I. 1198.) bezw. Kuhn (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 1; C. **1924**. II. 343) nimmt man an, daß der Mechanismus der Hemmung der Saccharase durch Glucose anders geartet ist als der Mechanismus der Hemmung durch Glucoside. Die Hemmung durch Glucoside soll eine Hemmung wegen Veränderung der Zerfallsgeschwindigkeit der Enzymsubstratverbindung („Hemmung zweiter Art") sein entsprechend der Hemmung, die die Saccharasewirkung durch Glycerin oder A. erfährt. Vf. zeigt nun, daß dies nicht der Fall sein kann, da die Hemmung durch Glucoside im Gegensatz zu der Hemmung durch A. bei Verwendung verschiedener Substrate (Rohrzucker oder Raffinase) verschiedene Werte zeigt. Auch die Unters. der Hemmung durch Glucose oder Fructose in Ggw. von A. oder Glucosid führt zu dem gleichen Ergebnis. — Die Hemmung der Saccharase durch α-Methylglucosid ist der Konz. des Glucosides proportional; bei 2% Glucosid beträgt die Wrkg. des Enzyms nur noch 11% des ursprünglichen Wertes. Die Größe der Hemmung ist im Gegensatz zur Hemmung durch Glucose unabhängig von der Konz. des Rohrzuckers. Die Hemmung ist auch von der durch Schwermetallsalze bewirkten Hemmung verschieden, da sie unabhängig von der Konz. des Enzyms ist. Die Raffinosespaltung wird durch 2% α-Methylglucosid in der Lsg. nur auf die Hälfte herabgesetzt. Es scheint also — da bereits früher die Identität von Raffinase und Saccharase bewiesen ist —, daß das Methylglucosid spezifisch auf die Rohrzucker-Saccharaseverbindung wirkt. — Durch β-Methylglucosid wird die Raffinasewrkg. nur unbedeutend stärker gehemmt als die Saccharasewrkg. — Durch Salicin wird die Raffinase stärker als die Saccharase gehemmt. — Bei der Hemmung durch Glucose oder Fructose, d. h. bei einer typ. „Hemmung erster Art" (nämlich einer Hemmung infolge Affinitätskräften zwischen Enzym u. Hemmungskörper) wurden weitere Hemmungskörper zugesetzt. Dabei setzte α-Methylglucosid die hemmende Wrkg. der beiden Zucker herab; Salicin vermindert nur die hemmende Wrkg. der Glucose, während die Wrkg. der Fructose nicht beeinflußt wurde. Möglicherweise wird das Glucosid Salicin von der gleichen Gruppe der Saccharase gebunden wie Glucose, während es zur fructosebindenden Atomkombination des Enzyms keine Affinität besitzt. Zusatz von A. ändert den Einfluß der beiden Zucker nicht. — Anhang: Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kuhn (Ztschr. f. physiol. Ch. **129**. 57; C. **1923**. III. 1174) wurde gefunden, daß Saccharase aus Löwenbräuhefe sowohl durch Gleichgewichts- als auch durch α-Glucose gehemmt wird; hiermit wird also der von Kuhn gemachten Unterscheidung zwischen *Glucosaccharasen* u. *Fructosaccharasen* widersprochen. (Ztschr. f. physiolog. Ch. **149**. 71—93. 1925. Stockholm, Hochsch.) Hesse.

Donald H. Cook, *Temperaturkoeffizienten der enzymatischen Wirkung und der Hitzezerstörung von Pankreas- und Malzamylase.* Die Lsg. des Pankreatins enthielt NaCl (0,05 Mol.) u. Dinatriumphosphat (0,0005 Mol.), während die der Malz-

amylase 0,03 Mol. primäres Phosphat enthielt. Diese (das optimale p_H der betr. Fermente zeigenden) Lsgg. wurden erhitzt u. dann ihre Wrkg. auf Stärke geprüft. Malzamylase ist weniger empfindlich gegen Erhitzen als Pankreasamylase; diese ist nach 15 Min. bei 50° völlig zerstört, während Malzamylase nach 30 Min. bei 60° noch eine geringe Wrkg. zeigt. Figg. im Original. Die Einw. auf Stärke wird bei Tempp., bei denen Zerstörung des Enzyms noch nicht bemerkbar ist, durch Steigerung der Temp. um 10° etwa um je 100% gesteigert. (Journ. Biol. Chem. **65**. 135—46. 1925. New York, Columbia Univ.) Hesse.

Samec, *Über die enzymatische Hydrolyse der natürlichen und synthetischen Amylophosphate.* (Vgl. Kolloidchem. Beihefte **5**. 203. [1913]). Es wird gezeigt, daß Extrakte von Glycine hispida, Muskeln oder Oberschenkelknochen aus Stärke u. aus synthet. Amylophosphaten Phosphorsäure frei machen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 532—33. 1925.) Hesse.

Ernst Eberhard, *Milch-Enzyme und Milch-Fermente.* Zusammenfassende Darst. Schluß von S. 131. (Milchwirtschaftl. Zentralbl. **54**. 163—66. 1925.) Hesse.

Hedwig Mielke, *Untersuchungen über die oxydativen Fermente der Leukocyten.* Nachprüfung der Methode von Graham zum Nachweis der *Peroxydase*. Die Blutausstriche wurden, wie bei Graham, in 1 Teil 40%ig. HCOH u. 9 Teilen 95%ig. A. 2 Min. lang fixiert, 15 Min. mit einer Lsg. von ½ *Benzidin*tablette in 20 ccm 40%ig. A. behandelt u. mit starker Giemsa-Lsg. gegengefärbt. In denselben Fällen, die vorher nach Graham behandelt waren, zeigte sich bei dieser Methode das Protoplasma der meisten neutrophilen Leukocyten übersät mit Granulis von gelbbrauner Färbung. Sie sind bei den eosinophilen Zellen schärfer abgesetzt u. intensiver gefärbt. Mastzellen u. Lymphocyten ergaben keine Rk. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Monocyten fiel die Rk. positiv aus. Einzelne blieben allerdings reaktionslos, während andere randständige oder um den Kern angehäufte Granulationen zeigten. Daraufhin kann man die Monocyten wohl zu der myeloischen Reihe der Leukocyten rechnen. Bei Kontrollverss. bzgl. Linksverschiebung u. Peroxydase blieb die Peroxydase unbeeinflußt von der Linksverschiebung. (Klin. Wchschr. **4**. 2201—2. 1925. Berlin, Univ.) Frank.

E_2. Pflanzenchemie.

Richard Berger, *Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Erysimum crepidifolium mit besonderer Berücksichtigung des Bitterstoffes.* Im ersten Teil liefert Vf. Beiträge zur Kenntnis von Erysimumarten; er führt die Quellen des Altertums an, bespricht ihre Kenntnis u. Verwendung in der botan. Medizin des Mittelalters, den Beginn pflanzenchem. Erforschung von Arten der Gattung Erysimum u. neuere Arbeiten pflanzenchem., therapeut. u. pharmakolog. Art. — Im zweiten Teil teilt Vf. seine eigenen Unterss. über Erysimum crepidifolium mit, die sich an die Arbeit von Zopf (Ztschr. f. Naturw. [Halle] **67**. 91) anlehnen. Sie unterscheiden sich von früheren Arbeiten (vgl. Schlagdenhauffen u. Reeb, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 755; C. **1900**. II. 1278 u. a.) wesentlich dadurch, daß die ganze Pflanze, d. h. Wurzel, Stengel, Blätter, Blüten u. Samen u. nicht nur letzterer verarbeitet wurde. Das Pflanzenmaterial wurde bei Gimmritz-Raunitz u. am Schweizerling bei Wettin a. d. Saale gesammelt. — In der Pflanze ist *Oxalsäure* als Calciumoxalatdrüsen abgelagert; sie ist sehr reich an Ca-Salzen; wahrscheinlich sind auch die anderen nachgewiesenen Pflanzensäuren an Ca gebunden; bei der über das Ag-Salz identifizierten *Citronensäure* steht dies einwandfrei fest; *Weinsäure* ist nur in geringer Menge, *Äpfelsäure* nächst der Citronensäure am meisten vertreten. — Die Nachprüfung der Arbeit von Zopf (l. c.) bzgl. eines flüchtigen Alkaloids ergab viel NH_4-Salze u. verhältnismäßig sehr wenig Trimethylamin, das vermutlich aus Eiweißspaltprodd. stammt. Trotz verschiedener Versuchsmodifikationen gelang es nicht,

ein flüchtiges Alkaloid zu finden. — Das Kraut enthält 2,1%, die Wurzeln 0,6% Rohbitterstoff, beides auf Trockendroge, die ungemein bitter schmeckt, bezogen. — Das giftige Prinzip der Pflanze wurde in Gestalt eines Bitterstoffes *Erysimupikron* $C_{20}H_{24}O_5$ isoliert; aus 96%ig. A. Krystalle, F. 230°; opt. zweiachsig, hohe Doppelbrechung (—); orientierte Auslöschung in der Zone der *b*-Achse; Achsenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen; rhomboedr. Habitus, aber monoklin (nach Unters. von von Wolff u. W. Bornkessel); swl. in A.; es ist frei von S u. N, ist auch kein Glucosid, wodurch die Annahme von Zopf, daß es sich um ein Alkaloid handele, widerlegt ist. Durch sd. alkoh. KOH wird es umgelagert in *i-Erysimupikron* $C_{20}H_{24}O_5$; weiße Krystalle, aus A., sintert bei 215°, F. 218°, Zers. bei 220°; schmeckt nicht mehr bitter u. ist nicht mehr giftig; vermutlich geht bei seiner B. die Verseifung in der Weise vor sich, daß eine Säure dabei entsteht, ähnlich wie beim Santonin; gleichzeitig muß aber eine Umlagerung eintreten; mit Ag_2CO_3 wurde kein Salz erhalten. Mit essigsaurem Phenylhydrazin gibt das Erysimupikron gelbe Krystalle. — Das Erysimupikron u. in noch schärferer Form das i-Erysimupikron gibt folgende Farbrkk.: mit Benzaldehyd-H_2SO_4 tief dunkelrot bis purpur in violett-blau übergehend; mit Anisaldehyd-H_2SO_4 von gelb über grün in indigblau übergehend; mit Fröhdes Reagens von citronengelb übergehend in olivgrün; mit Furfurol-H_2SO_4 braunrot in violettrot übergehend; mit Formalin-H_2SO_4 bräunlich übergehend in orangerot; mit Vanadinschwefelsäure dunkelorange allmählich in grünblau übergehend; Kilianische Rk. von gelb in rostbraun übergehend; von den üblichen Alkaloidreagenzien gaben nur Phosphorwolframsäure u. Wismutjodid-KJ Fällungen. — Aminosäuren u. die sonst bei Cruciferen weit verbreitete Glutaminsäure konnten in der Pflanze nicht nachgewiesen werden. — Bei der Prüfung auf Glucoside kam Vf. auf einen Zucker, der als *Osazon* $C_{20}H_{28}O_4N_4$ vom F. 206—208° nachgewiesen wurde; wahrscheinlich liegt eine *Dimethylhexose* vor; diese ist in der Pflanze als solche u. nicht in glucosid. Bindung enthalten. — In der Pflanze sind weiter eine Reihe von Fettsäuren u. phytosterinähnlichen Stoffen enthalten, die wegen Verunreinigung mit Chlorophyll nicht isoliert werden konnten. Der neben den Fettsäuren vorhandene unverseifbare Anteil wurde über das Acetat gereinigt; vielleicht liegt ein *Wachsalkohol* vor; das Acetat schm. bei 62°. — Die physiolog. Wrkg. des Bitterstoffs wurde durch die Vers.-Station des Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer der Prov. Sachsen ausgeführt; die Ergebnisse werden ausführlich mitgeteilt. (Heil- u. Gewürz-Pflanzen **1925**. 36 Seiten. Sep. Halle, Univ.) Busch.

A. J. Ultée, *Cerotinsäure in Milchsäften.* (Vgl. Bull. du Jardin botanique de Buitenzorg [3] **5**. 241; C. **1923**. I. 1191.) Wachs aus dem Milchsafte von *Artocarpus communis* Forst., im Coagulum zu $> 5\%$ vorhanden, hatte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A., worin es in der Wärme zl. ist, F. 81,5° u. gab bei Verseifung Cerotinsäure vom F. 77,5° (keine Erniedrigung im Gemisch mit Cerotinsäure Kahlbaum). Nach dieser Feststellung konnte die gleiche Säure auch aus Wachsen verschiedener anderer Milchsäfte abgesondert werden u. zwar von folgenden Moraceen, wo der Alkohol des Wachses kein Phytosterin ist: *Ficus elastica* Roxb., *F. benjamina* Linn., *F. glomerata* Roxb., *F. glabella* Bl., *Artocarpus integra.* Merr., *A. elastica* Reinw., *Castilloa elastica* Cerv., *Broussonetia papyrifera* Vent.; ferner von der Apocynacee *Phumiera acutifolia* Poir., wo der zugehörige Alkohol das Phytosterin *Lupeol* ist. Meist kommt die Cerotinsäure in den Milchsäften nur in geringer Menge vor, in allen bisher untersuchten Milchsäften aber immer nur eine Fettsäure. Die Absonderung des Wachses erfolgte durch Kochen des Koagulums mit der 100fachen Menge A., aus dem sich jenes bei Abkühlen absetzte. (Bull. du Jardin botanique de Buitenzorg. [3] **7**. 444—45. 1925. Sep. Malang.) Spiegel.

Bridel und **C. Charaux**, *Die Produkte die Fermenthydrolyse des Rhamnicosids: Primverose und Rhamnicogenol. Die Verteilung des Rhamnicosids in der Gattung Rhamnus.* Der Inhalt des 1. Teils deckt sich mit dem einer früheren Mitt. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1219; C. **1925**. II. 2061.) — *Rhamnicosid* wurde aufgefunden in folgenden Rhamnusarten: Rh. cathartica L., Rh. infectoria L., Rh. utilis Dene, Rh. saxatilis Jacq., Rh. oleoides L., Rh. italicus (horticole), dagegen nicht angetroffen in Rh. frangula L., Rh. Alaternus L., Rh. alpina L., Rh. japonica Maxim., Rh. Billardii (horticole), Rh. imoretina (horticole). Auffallend ist, daß diese 2 Gruppen von Rhamnusarten sich auch botan. unterscheiden. Die glucosidhaltigem Arten sind stachlig u. ihre Epidermis läßt sich leicht von der Rinde abschälen, die übrigen Arten haben diese Eigenschaften nicht. — In der Rinde von Rh. cathartica konnte ein Ferment nachgewiesen werden, das Rhamnicosid hydrolysiert. Es ist in W. l. u. daraus mit A. fällbar. (Bull. Soc. Chim. Biol. **7**. 822—30. 1925.) Ohle.

George J. Ritter, *Verteilung von Lignin in Holz.* Vf. hat alle Stadien der Lignifizierung u. Mkr. verfolgt u. dabei festgestellt, daß das Lignin sowohl in der Mittellamelle wie auch in den anderen Schichten der Zellwand lokalisiert ist. 75% Lignin kommen auf die Mittellamelle, 25% auf die anderen Ablagerungsstellen. Das Lignin der Mittellamelle ist typ. geformt, während das andere amorph ist, ersteres ist hellbraun, das andere fast schwarz, ersteres enthält 13,6% Methoxyl, letzteres nur 4,8% bei Roterle, 10,8% bezw. 4,3% bei Weißkiefer. Im Original zahlreiche mkr. Bilder. Dieserhalb u. wegen der Methodik der Isolierung sei auf das Original verwiesen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1194—97. 1925. Madison [Wis.].) Grimme.

Alexander Kiesel, *Untersuchungen über pflanzliche Fortpflanzungszellen. II. Über die chemischen Bestandteile der Sporen von Aspidium filix mas.* (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 61; C. **1924**. II. 193.) Aus trockenen Sporen von Aspidium filix mas wurden 17,06% Öl (24,7%) mit einem P-Gehalt von 0,50% u. 3,95% *Cerotinsäure* vom F. 85—85,5° isoliert. Das Öl war erst nach der Entfernung der Cerotinsäure mit h. A. vollständig extrahierbar. Bei einem anderen Sporenquantum betrug seine Menge 24%. Unter den Verseifungsprodd. des Öles fanden sich: 88,00% in W. unl. Fettsäuren, 0,87% flüchtige in W. l. Fettsäuren (im Mittel auf Buttersäure ber.), 8,95% Glycerin, 4,72% Cholesterinfraktion, ca. 0,61% Cholin, 1,58% Phosphorsäure, 0,54% Zucker. Ein Teil der Fettsäuren ist an das Cholesterin gebunden. In dem W. l. Anteil des A.-Extraktes ließen sich freies Cholin 0,0093% der trockenen Sporen nachweisen, daneben 1,77% Rohrzucker. Reduzierender Zucker war nicht vorhanden. Der Gesamt-N betrug 1,51%, Eiweiß-N 1,39%, Asche 3,69%. Die Asche enthielt viel P_2O_5, SiO_2, Fe u. wenig SO_3. Aus dem mit A. u. Ä. erschöpften Sporenmaterial ließen sich mit W. nochmals ca. 20% Trockensubstanz extrahieren. Aus dem wss. Auszug konnte mit Phosphorwolframsäure eine Base abgeschieden werden, welche in der Lysinfraktion ein Chloroplatinat mit 28,15% Pt lieferte. Die Hauptmenge des wss. Extraktes ging in die Pb-Fällung. Das mit W. u. A. erschöpfte Sporenmaterial lieferte beim Kochen mit 2%ig. H_2SO_4 nur Spuren von Purinbasen. Dagegen ließ sich nach dieser Behandlung mit Ä. ein P-haltiges Öl extrahieren, aus dem eine nicht näher definierte Säure vom F. 122,7—123° krystallisierte. Bei wiederholter Hydrolyse mit 33%ig. H_2SO_4 ging nur ein geringer Teil Substanz in Lsg. Die Hauptmenge des N blieb im ungel. Rückstand. Aus dem Hydrolysat konnte eine geringe Menge von *Azelainsäure* $(CH_2)_7(COOH)_2$ vom F. 103—106° isoliert werden, die wahrscheinlich erst bei der eingreifenden Hydrolyse aus einer Vorstufe frei gemacht wurde. Purinbasen fanden sich nur in Spuren, ebenso Histidin. Arginin war abwesend. Tyrosin u. Leucin waren anwesend, ebenso Aminovaleriansäure, Alanin u. Prolin. Das Fehlen von Arginin deutet darauf hin, daß in den Sporen keine Histone oder Pro-

tamine enthalten sind. Der Rückstand, welcher der Säurehydrolyse widerstand, löste sich teilweise in Alkali zu einer braunen Fl., aus der sich beim Ansäuern ein brauner N-haltiger Nd. abschied. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 231—58. 1925. Moskau, Chem.-Pharmazeut. Inst.) Guggenheim.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. Riede, *Kohlenstoff und Pflanze.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die bisher aufgestellten Theorien der CO_2-Aufnahme durch die Pflanze. Er weist auf die vielen Faktoren hin, die für diese CO_2-Aufnahme von Wichtigkeit sind, wie Temperatur, Jahreszeit, Beschaffenheit der Umgebung usw., ferner geht er auf die Quellen ein, durch die ständig der CO_2-Gehalt der Luft auf annähernd dem gleichen Durchschnittswert gehalten wird. Für eine Steigerung des Co_2-Gehaltes der Luft kommen in der Hauptsache die Bodenbakterien in Frage, u. die Erhöhung der Tätigkeit dieser Bakterien sei von so großer Bedeutung, daß man diesem Punkte eine größere Aufmerksamkeit widmen sollte. Vf. gibt eine Reihe von Anregungen, die zu dem genannten Ziele führen könnten, wie Düngung mit grünen Pflanzen, Mist, Kompost, Torf, Tang, Ölkuchen oder geradezu leicht oxydierbaren Stoffen, wie Braunkohle u. Torf. (Landw. Jahrbb. **62**. 629—44. 1925. Bonn-Poppelsdorf.) Haase.

D. Vorländer, *Einige Versuche zur Assimilations-Hypothese.* Die widersprechenden Ergebnisse verschiedener Forscher, ob ohne Protoplasma u. in Abwesenheit organisierter Materie aus CO_2 u. $W.$ im Licht *Formaldehyd* u. O_2 gebildet werden kann, werden nachgeprüft. — Als Reagens auf etwa gebildeten HCOH wird das Dimethyl-hydro-resorcin verwendet. — Weder bei wochenlanger Bestrahlung von Hydroresorcinlsgg. mit künstlichem ultraviolettem Licht, noch bei monatelanger Bestrahlung mit direktem Sonnen- u. Tageslicht, ließ sich eine B. von HCOH nachweisen. Die bestrahlten Lsgg. erhielten auch Zusätze von katalyt. wirkenden Säuren, Salzen u. Alkalien, ohne daß HCOH nachzuweisen war. — Der von früheren Forschern geführte Nachweis von HCOH mit fuchsinschwefliger Säure sowie mit Phenylhydrazin-HCl u. $K_3Fe(CN)_6$ ist überempfindlich, so daß die widersprechenden Ergebnisse unter Umständen hieraus zu erklären sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2656—58. 1925. Halle, Univ.) Freitag.

B. T. Dickson, *Tabak- und Tomatenmosaik.* Saft aus mosaikkranken Tabakpflanzen blieb in vitro unter Toluol $>$ 5 Jahre lang infektiös. — Die Streifenkrankheit (streak or stripe disease) der Tomaten scheint durch zwei Infektionsstoffe bedingt, das Virus der Tabakmosaikkrankheit, mit demjenigen des eigentlichen Tomatenmosaiks anscheinend ident., u. dasjenige der Kartoffelmosaikkrankheit. (Science **62**. 398. 1925. Quebec [Canada], Macdonald-Coll.) Spiegel.

G. Pigulewski und **W. Wladimirowa**, *Zur Aufklärung des Bildungsvorganges von Harzen bei Coniferen.* I. Die Nadeln von *Pinus cembra* enthalten ca. 10% Harz. Die Menge des Harzes wächst parallel mit dem Trockengewicht der Nadel. Im zweiten u. dritten Lebensjahr der Nadel wächst die Harzmenge anscheinend auf Kosten des äth. Öls (vgl. Pigulewski, Wladimirowa, Markow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **55**. 171; C. **1925**. I. 239). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 325—34. 1925.) Bikerman.

G. Pigulewski, *Zur Aufklärung des Bildungsvorganges von Harzen bei Coniferen.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Ausscheidung von Harzen aus angeschnittenen Nadeln von *Pinus Cembra* zu verschiedenen Jahreszeiten untersucht. Sie ist im Winter wegen der Zusammenziehung der Harzgänge reichlicher, als im Sommer. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 335—48. 1925.) Bikerman.

G. Pigulewski und **F. Grigorjewa**, *Zur Aufklärung des Bildungsvorganges von Harzen bei Coniferen.* III. (II. vgl vorst. Ref.) Die Nadeln von *Abies sibirica* ent-

halten bis 14% Harz. Die Harzmenge wächst mit dem Trockengewicht der Nadel. SZ. des Harzes sinkt von ca. 120 in jungen Nadeln auf ca. 100 in einjährigen u. ca. 90 in zweijährigen Nadeln. Gleichzeitig sinkt auch die VZ. u. die EZ. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 349—58. 1925.) Bikerman.

G. Pigulewski und **W. Wladimirowa**, *Zur Kenntnis des Bildungsvorganges ätherischer Öle bei Coniferen. VII. Bildung und Umwandlung des ätherischen Öls bei Pinus strobus.* (VI. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **55**. 171; C. **1925**. I. 239.) Die Nadeln von Pinus strobus enthalten ca. 1% Harz (auf das Trockengewicht bezogen) u. ca. 6% Öl. Das stärkste Anwachsen der Ölmenge fällt auf die Zeit, wenn das Wachstum der Nadel schon aufgehört hat. Die Drehung des Öls nimmt während des Wachstums ab: $\alpha_D = -60{,}77^0$ im Juli, $-54{,}90^0$ im August, $-52{,}23^0$ im September. Gleichzeitig sinkt die Menge der höher sd. Fraktionen, die wahrscheinlich verharzt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**. 359—66. 1925.) · Bi.

Waldemar Gohs, *Eine neue Theorie der Bakteriophagenwirkung und ihre Beziehung zu Immunität, Anaphylaxie und Verdauung. I. Mitteilung. Experimentelle Beobachtungen über die Bakteriophagie.* (Vgl. Wien. klin. Wchschr. **38**. 481; C. **1925**. II. 309.) Nach den Verss. an einem Lysin von bedeutender Virulenz ist folgendes als wesentlich für den lyt. Vorgang festzustellen: 1. Die geringen Dosen der Lysinbouillon wirken stark lyt., die geringsten auch, aber erst in längerer Zeit, die großen bringen dagegen den Prozeß zum Stillstand, indem der Überschuß auf die Lyse hemmend wirkt oder sie aufhebt. — 2. Obwohl das lyt. Agens in geringsten Dosen die Bakterien auflöst, vermehren sich die Bakterien in seiner Ggw. ebenso gut oder noch besser als in Kontrollröhrchen, nur bei hoher Konz. von jenem wird die Vermehrung verzögert oder gehemmt. — 3. Der lyt. Prozeß kann eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, das Agens nur eine bestimmte Menge Bakterien lösen. Die Grenze wird durch eine bestimmte Lysinkonz. erreicht; hier kommt die Lyse zum Stillstand, u. die am Leben gebliebenen Bakterien vermehren sich zu einer Sekundärkultur. Die Lysintitration nach Appelmans-Werthemann wird etwas modifiziert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **45**. 141—69. 1925.) Spiegel.

P. C. Flu, *Komplementbindungsversuche mit Kaninchenserum gegenüber Bakteriophagen und Bakterienauszügen.* Verss. mit im Bakteriensystem sehr voneinander verschiedenen Stämmen (Bakteriophagen von Shiga-B., Staphylococcus, B. coli, B. cholerae, B. pestis) führten zu folgenden Schlüssen: Im Serum vieler n. Kaninchen finden sich Stoffe, die zusammen mit Bakteriophagen oder Extrakten aus verschiedenen Bakterien, aber vereinzelt auch mit Bakteriensuspensionen Komplement binden u. dadurch eine von der spezif. Komplementbindungsrk. nicht zu unterscheidende Rk. liefern. Im Serum von intravenös mit Bakteriophagen immunisierten Kaninchen kommen Antikörper (?) vor, die nicht nur zusammen mit den Bakteriophagen, die zur Immunisierung dienten, sondern auch mit allen anderen Bakteriophagen u. mit Filtraten alter Bouillonkulturen verschiedener Bakterien, sehr selten mit Bakteriensuspensionen Komplementbindung geben. Das Serum von mit Bakterienextrakten u. auch mit Filtraten alter Bouillonkulturen dieser Bakterien geimmunisierten Kaninchen liefert bisweilen allein spezif. Komplementbindungen; indes können solche Seren auch mit nichtspezif. Bakteriophagen u. Bakterienauszügen einen positiven Ausschlag geben. Das Serum von mit Bakteriensuspensionen immunisierten Kaninchen gibt in der Regel nur für die zur Immunisierung verwendeten Kleinwesen eine positive Rk. — Die Verss. lehrten ferner, daß der Schluß d'Hérelles auf Einheitlichkeit aller Bakteriophagen aus den komplementbindenden Eigenschaften derselben nicht berechtigt ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **69**. II. 2285—2300. 1925. Leiden.) Groszfeld.

Michael Heidelberger, Walther F. Goebel und **Oswald T. Avery**, *Der lösliche spezifische Stoff eines Stammes des Friedländer-Bacillus.* I. Mitteilung. Aus einem als *E* bezeichneten Stamme wurde mittels eines dem kürzlich (Heidelberger u. Avery, Journ. Exp. Med. **38**. 73. **40**. 301; C. **1923**. III. 945. **1924**. II. 2174) für Isolierung aus dem Pneumococcus beschriebenen wesentlich gleichen Verf. ein spezif. mit dem Antiserum reagierendes N-freies Polysaccharid isoliert, das auch mit dem durch Typus II des Pneumococcus erzeugten Serum, nicht aber mit den durch Typus I u. III erzeugten spezif. Fällung gibt. Starke Säure, $[\alpha]_D = +100°$, mit Äquivalentwert ca. 685, in trockenem Zustande wl. in W., l. in Alkalien, gibt Ndd. mit $Ba(OH)_2$, neutralem u. bas. Pb-Acetat. Nicht reduzierend, gibt aber bei Hydrolyse reduzierende Zucker, darunter Glucose (Darst. von Glucosazon u. von Zuckersäure). (Journ. Exp. Med. **42**. 701—7. 1925. Rockefeller Inst. f. med. res.) Spiegel.

Oswald T. Avery, Michael Heidelberger und **Walther F. Goebel**, *Der lösliche spezifische Stoff des Friedländer-Bacillus.* II. Mitteilung. *Chemische und immunologische Verwandtschaft von Pneumococcus (Typus II) und einem Stamm des Friedländer-Bacillus.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei den mancherlei Übereinstimmungen könnten die unleugbaren chem. Differenzen zwischen den aus dem Friedländerstamm *E* u. Pneumokokken vom Typus II isolierten Polysacchariden noch vorhandenen Verunreinigungen zugeschrieben werden, obwohl sie sich durch die bisher benutzten Reinigungsmethoden nicht beseitigen ließen. Es wurden deshalb eingehendere serolog. Vergleiche zwischen beiden angestellt. Dabei ergaben sich auch einige Verschiedenheiten, besonders Fehlen der Gegenseitigkeit in der Absorption der Präzipitine u. Agglutinine durch die beiden Mikroorganismen. Vff. nehmen an, daß die spezif. Polysaccharide nur in einem Teile der komplexen Moll. die gleiche oder sehr ähnliche Atomkonfiguration aufweisen. (Journ. Exp. Med. **42**. 709—25. 1925. Rockefeller Inst. f. med. res.) Spiegel.

Michael Heidelberger, Walther F. Goebel und **Oswald T. Avery.** *Der lösliche spezifische Stoff vom Pneumococcus.* III. Mitt. (II. vgl. Journ. Exp. Med. **40**. 301; C. **1924**. II. 2174. Vgl. auch vorst. Reff.) Bei der Darst. der spezif. l. Stoffe aus den 3 Pneumokokkentypen wurden teilweise neue Reinigungsmethoden benutzt, es gelang jetzt auch vom Typus I einen solchen Stoff zu gewinnen. Der Stoff aus Typus II erscheint auch jetzt als schwach saures, N-freies, hauptsächlich aus Glucoseeinheiten bestehendes *Polysaccharid*, $[\alpha]_D$ = ca. + 74°, Säureäquivalent ca. 1250, nicht gefällt durch $Ba(OH)_2$ oder Schwermetallsalze außer bas. Pb-Acetat u. Uranylverbb. Gibt mit $(C_2H_3O)O$ in Pyridin ein swl. Triacetylderiv. — Stoff aus Typus III, ebenfalls ein N-freies *Polysaccharid*, starke Säure mit Säureäquivalent ca. 340, $[\alpha]_D$ = ca. — 33°, besteht nicht nur aus Glucoseeinheiten, sondern auch aus solchen von Glucuronsäure oder einem Deriv. davon, fällt durch $Ba(OH)_2$ u. Schwermetallsalze, wird auch durch Zusatz von starker HCl unl. — Der Stoff aus Typus I scheint zwar auch ein Zuckerderiv. zu sein, gibt aber bei Spaltung weniger Zucker als die vorigen u. enthält N (ca. 5%) als anscheinend integrierenden Bestandteil, ohne die üblichen Eiweißrkk. zu geben. Starke Säure u. schwache Base, $[\alpha]_D$ = + ca. 300°, swl. beim isoelektr. Punkt (p_H = ca. 4), fällbar durch Überschuß von $Ba(OH)_2$, Schwermetallsalze u. Phorsphorwolframsäure. $^1/_2$ des N wird bei Behandlung mit N_2O_3 abgegeben, wobei reduzierende Zucker auftreten u. die spezif. Rk. verschwindet (die Stoffe aus II u. III erleiden bei dieser Behandlung keine Veränderung). Gibt mit Naphthoresorcin die Rk. auf Glucuronsäure, bei Oxydation Schleimsäure; möglicherweise ist ein N-haltiges Zuckerderiv. darin an Galakturonsäure mittels deren reduzierender Gruppe gebunden. — Alle 3 Polysaccharide sind frei von S u. P, geben keine Färbung mit J u. widerstehen

den gewöhnlichen spaltenden Enzymen. (Journ. Exp. Med. **42**. 727—45. 1925. Rockefeller Inst. f. med. res.) Spiegel.

Ellis I. Fulmer und **Leo M. Christensen**, *Die Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch Hefe als eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration.* In einer Lsg. von Zuckersirup in W., der eine gewisse Menge K_2HPO_4 zugefügt war, wurde bei wechselndem p_H der Lsg. u. einer Temp. von 30° die Aufnahme von atmosphär. *Stickstoff durch Hefe* beobachtet. Die Verss. wurden nach verschiedenen Zeitintervallen (6—8 Wochen) untersucht u. ergaben das Resultat, daß die Stickstoffaufnahme der Hefezellen eine Funktion der [H'] ist. Es wurden 2 Maxima bei $p_H = 6{,}0$ u. $p_H = 7{,}9$ beobachtet, dieses war das am stärksten ausgeprägte. (Journ. Physical Chem. **29**. 1415—18. 1925.) Hantke.

Karl Myrbäck, *Hemmungskörper der Gärung.* Im Muskelpreßsaft findet man einen durch Erhitzen auf 50—60° inaktivierbaren Hemmungskörper, der die alkoh. Gärung durch Preßsaft und Trockenhefe hemmt. (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. **36**. 295; C. **1925**. I. 698.) Die weitere Unters. des in einem Extrakt mit k. W. aus frischem Kalbfleisch befindlichen Hemmungskörpers ergab folgendes. Er ist adsorbar an $Al(OH)_3$ oder Kaolin und kann aus diesem Adsorbat durch 3%ig. Phosphatlsg. ($p_H = 6{,}2$), nicht aber durch W. eluiert werden; in dieser Elution ist der Hemmungskörper in zehnmal reinerem Zustande als im Muskelextrakt. — Während nach den beschriebenen Verss. Unterhefen stark gehemmt werden, werden Oberhefen nicht gehemmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 52—59. 1925. Stockholm, Hochsch.) Hesse.

Fr. Oehlkers, *Entwicklung und praktische Bedeutung der Hefeforschung.* Zusammenfassende Darst. bei Gelegenheit eines Vortrages. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **65**. 603—06. 1925. Tübingen.) Rühle.

E_4. Tierchemie.

Hans Fischer, *Über Blutfarbstoff und einige Porphyrine.* Zusammenfassende Übersicht über die Arbeiten, welche den Abbau des Blutfarbstoffs zu den bas. u. sauren Pyrrolderivv., deren Synthese u. Verkettung die Gallenfarbstoffe u. die verschiedenen Porphyrine betreffen. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 981—88. 1925. München, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

O. Schumm, *Über ein aus α-Hämatin bei der Darmfäulnis entstehendes* (im Original steht *entsprechendes*) *Umwandlungsprodukt („Kopratin") und das zugehörige Porphyrin; Koprätin und Pyridinblutprobe.* 6. Mitteilung *über Umwandlungsprodukte der Farbstoffe aus Fleisch und Blut.* (5. vgl. S. 144.) Bei Anwendung der Pyridinprobe auf Faeces Gesunder bei gemischter Kost oder von Kranken mit Blutungen im Bereiche des Verdauungskanales erhält man an Stelle des Spektrums mit schmalem s. Hauptstreifen auf etwa 557 u. viel schwächerem Nebenstreifen auf ca. 527 bald ein nicht eindeutiges Mischspektrum, bald auch nur einen schmalen Streifen auf ca. 545. Dieses Spektrum wird, wie Vf. fand, durch einen besonderen Farbstoff hervorgerufen, der aus α-Hämatin durch Darmfäulnis entsteht u. höchstwahrscheinlich auch außerhalb des menschlichen Organismus aus Blut u. Fleisch durch Fäulnis gebildet werden kann. Dieser als *Kopratin* bezeichnete Farbstoff, bisher nur roh isoliert, liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Hydrazinhydrat + Eg. nach dem Verf. von Papendieck u. Bonath (Ztschr. f. physiol. Ch. **144**. 61; C. **1925**. II. 40) ein besonderes, von dem in gleicher Weise aus Hämatin entstehenden auffallend verschiedenes *Porphyrin*; die hieraus durch Kochen mit Ferroacetat in Eg. gebildete Fe-Verb. gibt die oben beschriebene Pyridinrk. ebenso wie das ursprüngliche Kopratin. Dessen enterogene B. aus α-Hämatin läßt sich bei Gesunden u. Kranken nach Zufuhr blut- oder hämatinhaltiger Nahrung überzeugend nachweisen. Zur Darst. wurde vorläufig folgender Gang benutzt: Reinigung der

Faeces mit A. + Ä., dann mit Ä., Extrahieren mit Eg., Nachwaschung mit Ä.; gründlich gewaschener Eg.-Ä.-Auszug durch Schütteln mit kleinen Mengen HCl von vorgebildetem Porphyrin befreit, durch Waschen entsäuert, eingedampft. Sind im Rückstande einigermaßen beträchtliche Mengen Rohfarbstoff vorhanden, so kann er mit PAe. gewaschen werden. Wird nach Behandlung mit Hydrazinhydrat + Eg. aus dem in verd. HCl überführten Porphyringemenge das α-Hämatoporphyroidin durch Ausschütteln mit vielen Portionen Chlf. entfernt, so bleibt ein großer Teil des *Kopratoporphyrins* in der HCl, kann daraus in Ä. gebracht u. daraus abgeschieden werden. — Außer den spektralen Merkmalen für Kopratin u. sein Porphyrin werden noch diejenigen für die aus dem letzten nach dem Verf. von Zaleski dargestellte *Cu-Verb.* sowie für Lsgg. seines Veresterungsprod. in Chlf. u. CCl_4 angegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 1—18. 1 Tafel. 1925. Hamburg-Eppendorf, Allg. Krankenhaus.) Spiegel.

O. Lubarsch, *Über die hämoglobinogenen Pigmentierungen.* Das eisenfreie *Hämatoidin* liegt meist außerhalb der Zellen, während das eisenhaltige, nie krystallinisch auftretende *Hämosiderin* vorwiegend *in* den Zellen zu finden ist. Hämatoidin tritt nur bei extravasculärem Blutzerfall auf, wo die Blutkörperchen nicht unter dem Einfluß von anderen Körperzellen gelangen. Wenn man dicht beieinander verschiedene Formen des Hämatoidins findet, so beruht das wahrscheinlich auf Flüssigkeitsüberschuß. Vf. führt einige Beobachtungen an, die es wahrscheinlich machen, daß es hämoglobinogene Pigmente gibt, die weder zum Hämatoidin, noch zum eigentlichen Hämosiderin gehören. Hinsichtlich der chem. Natur des Hämosiderins ist es immer wahrscheinlicher geworden, daß es sich nicht um Eisenalbuminate, sondern um anorgan. Eisenhydroxyd oder Eisenhydroxydul handelt. Vf. geht auf die Hämosiderinablagerungen in den einzelnen Organen ein. Die Frage der Natur des Malariamelanins ist noch nicht gel. (Klin. Wchschr. **4**. 2137—43. 1925. Berlin, Patholog. Institut.) Hückel.

Hans v. Euler und **Robert Johansson**, *Vergleichende Bestimmungen des PO_4-, Ca- und Mg-Gehaltes, die Tibia von Ratten und Meerschweinchen.* Die Tibia normal ernährter junger Ratten von 80—110 g Gew. ergaben nach dem Trocknen bei 98° Glühverlust: 36,45, Ca: 25,0, Mg: 0,2, PO_4: 35,0%. $Ca : PO_4 = 0{,}714$. Die Tibia + Fibula von Meerschweinchen zeigte einen Wassergehalt von 27%. Glühverlust: 45,1, Ca: 21,5, Mg: 0,2, PO_4: 30,7%. $Ca : PO_4 = 0{,}66$. (Ztschr. f. physiol. Ch. **148**. 207—210. 1925. Stockholm, Univ.) Guggenheim.

P. Junkersdorf, *Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse und die chemische Zusammensetzung der Organe des ausgewachsenen Hundes.* Ausführliche analyt. Tabellen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 351—54. 1925. Bonn, Univ.) Wolff.

E_5. Tierphysiologie.

W. R. Bloor, *Biochemie der Fette.* Vf. gibt eine gedrängte Übersicht über die Zusammensetzung u. Eigenschaften der Fette u. verwandten Substanzen, sowie über ihr Verh. u. ihre Synthese im gesunden u. kranken Organismus. (Chem. Rev. **2**. 243—300. 1925.) Ohle.

L. Garrelon und **D. Santenoise**, *Atropin. Schilddrüsensekretion und Peptonschock.* Die Meinungsverschiedenheiten über die *Atropin*wrkg. beim Peptonschock sind zu erklären durch zeitliche Differenzen in der Versuchsanordnung. Atropin hebt — Optimum der Wrkg. nach 1—1½ Stdn. — die Schockwrkg. auf. Durchtrennung der zur Schilddrüse führenden Vagusfasern hat den gleichen Effekt. Besprechung der möglichen Zusammenhänge beider Erscheinungen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1096—97. 1925. Paris, Labor. des trav. pratiq. Fac. de méd.) Oppenheimer.

H. Sawasaki, *Cholin als Hormon der Darmbewegung.* X. Mitt. *Über den Cholingehalt der Muscularis und Mucosa des Dünndarms.* (IX. vgl. Girndt, Pflügers

Arch. d. Physiol. **207**. 469; C. **1925**. I. 2703.) Die Cholinmengen in Dialysaten aus gleichen Gewichtsmengen Muscularis u. Mucosa-Submucosa verhalten sich im Mittel wie 75 : 100, bisweilen waren die Mengen gleich. Aus Verss. mit Entnahme der Muscularis am lebenden Tier folgt, daß das Cholin der Darmmuskulatur nicht aus postmortalen Zersetzungsvorgängen der Schleimhaut stammt. Durch 1-std. Dialyse erhält man aus 100 g Katzendünndarm 1,6—4,3 mg Cholin, aus 100 g Kaninchendünndarm 3—4 mg. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 322—33. 1925. Utrecht, Pharmakol. Inst.) Wolff.

L. Haberlandt, *Über ein Hormon der Herzbewegung.* Vf. berichtet über einen n. im Sinusteil des Herzens sich bildenden Erregungsstoff, der als auslösendes Moment für den spontanen Herzschlag angesehen u. als Hormon der Herzbewegung bezeichnet werden muß. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1280—81. 1925. Innsbruck.) Frank.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Wirkung des Nicotins, Cytisins, Lobelins, Conicins, Piperidins und verschiedener Ammoniumbasen auf die Adrenalinsekretion.* Prüfung der Adrenalinausschüttung an paarweise gefäß-anastomosierten Hunden nach Tournade u. Chabrol. *Nicotin, Cytisin, Lobelin, Jod-, Brom-* u. *Chlor-Tetramethylammonium, Hordenin-jodmethylat* verstärken die Adrenalinsekretion. *Hordenin-sulfat, Piperidin, Tetrapropylammoniumjodid, Tetrahydro-β-naphthylamin, Conicin* sind ohne Einfluß. (C. r. soc. de biologie **93**. 1124—26. 1925. Buenos Aires, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Adrenalinausschüttung durch unmittelbare Injektion von Substanzen in das Nebennierenmark.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine sehr starke Adrenalinausschüttung erfolgt nach Injektion in die Nebenniere von *Nicotin, Eserin, Hydrastinin* u. Adrenalin selbst (Dosen von ca. 0,0001 mg). Weniger stark (Dosen von ca. 0,1 mg) wirken: *Arecolin, Acetylcholin, Chinin, Atropin, Strychnin, Pilocarpin, HCl* u. *NaOH* (0,01-n.). Noch schwächer sind Witte*pepton, Veratrin, Picrotoxin*, einige *Schlangengifte*. So gut wie wirkungslos sind *Strophanthin, Ergotamin, Skorpiongift*. (C. r. soc. de biologie **93**. 1133. 1925. Buenos Aires, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Adrenalinausschüttung im Verlauf der Asphyxie.* Nicht die CO_2-Ansammlung, sondern die Anoxämie ist die Ursache der vermehrten Adrenalinabgabe ins Blut. (C. r. soc. de biologie **93**. 1126—28. 1925. Buenos Aires, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

Hans Killian, *Untersuchungen über die Wirkung von Adrenalin, Hypophysenextrakt und Histamin auf den Blutstrom in den kleinsten Gefäßen der Froschzunge.* Adrenalin bewirkt am ganzen arteriellen Anteil der Gefäße der Zunge von Rana temporaria eine spezif. akt. Kontraktion, deren Reihenfolge nicht der natürlichen Stromrichtung entspricht, sondern sich nach dem Empfindlichkeitsgrad der verschiedenen Abschnitte richtet, offenbar in direkter Abhängigkeit von der anatom. Wandstärke der Gefäße u. der Anordnung der muskulären Elemente. Am empfindlichsten sind die Ventilstellen der Arteriolen u. der arteriellen Capillaren. Die besondere Empfindlichkeit der Ventile ist allgemein vorhanden u. nicht spezif. für Adrenalin. Das venöse Gebiet hat während des Kontraktionsvorganges anfangs einen vermehrten Flüssigkeitszustrom. Bei starken Wrkgg. können die venösen Capillaren durch Fortleitung stromwärts bei starken Wrkgg. sich mitkontrahieren, im allgemeinen kommt ihre Zusammenziehung aber nur sekundär durch Mangel an Zufluß zustande. Von einer spezif. Lokalisation der Adrenalinwrkg. innerhalb des arteriellen Systems kann man nicht sprechen. Hypophysenextrakt wirkt auf die Gefäße der Temporariazunge allgemein tonisierend. Das arterielle Gebiet kontrahiert sich akt., das venöse verhält sich wie bei Adrenalin. Die Wrkg. tritt am frischen Tier u. verstärkt am erschlafften Kreislauf ein. Die Gefäßwrkg. unterscheidet sich von der des Adrenalins durch geringere Intensität u. geht außerdem

stets mit der Melanophorenrk. parallel, die bei Adrenalin niemals eintritt. Eine spezif. Wrkg. auf einen bestimmten Gefäßabschnitt wurde nicht beobachtet, obschon die Ventilwrkg. das Reaktionsbild beherrscht. Histamin wirkt allgemein gefäßerweiternd, u. zwar unmittelbar auf den ganzen arteriellen, offenbar auch den venösen Abschnitt, wenigstens im Capillargebiet; eine differentielle Lokalisation der Wrkg. ergab sich nicht. Es ließ sich kein deutlicher Unterschied in den Angriffpunkten der drei untersuchten Substanzen feststellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **108**. 255—79. 1925. München, Pharmakol. Inst.) Wolff.

Hilding Ekerfors, *Oxydation des Adrenalins und deren Beeinflussung durch einige Substanzen, die die biologischen Eigenschaften des Adrenalins verstärken.* Zwischen der Wrkg. folgender Substanzen auf die Adrenalinoxydation u. auf den pharmako-dynamischen Effekt des Adrenalins konnte kein Zusammenhang festgestellt werden. Untersucht wurden *Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Lysin, Betain, Tyrosin, Kreatin, Arginin, Agaracinsäure, HCl, NaOH.* Auszüge aus Lymphdrüsen u. Muskeln. (C. r. soc. de biologie **93**. 1162—67. 1925. Upsala, Pharmak. Inst.) Oppenheimer.

H. Häusler und **O. Loewi**, *Zur Frage der Wirkungsweise des Insulins.* I. Mitt. *Insulin und die Glucoseverteilung zwischen flüssigen und nichtflüssigen Systemen.* Zu einer Aufschwemmung von Gefäßbrei in NaCl-Lsg. bezw. Oxalatplasma bezw. Serum zugefügte Glucose wird durch den Gefäßbrei nicht gebunden, sondern bleibt ausschließlich im fl. System; bei Ggw. von Insulin dagegen werden ca. 6% Glucose an den Brei gebunden. Zu FNa-Blut vom Rind zugefügte Glucose wird durch die Blutkörperchen nicht gebunden, wohl aber bei Ggw. von Insulin; zu gleichem menschlichem Blut zugefügte Glucose verteilt sich schon ohne Insulin auf Blutkörperchen u. Plasma. Insulin steigert die Bindung durch die Blutkörperchen. Glucosegesätt. Menschenblutkörperchen geben an glucosefreie NaCl-Lsg. unter dem Einfluß von Insulin weniger Glucose ab als ohne Insulin. Der Grad der beobachteten Insulinwrkg. ist in bestimmter Weise abhängig von der Höhe der Glucosekonz. des Systems, der Insulinmenge, der Menge der roten Blutkörperchen u. der Art des fl. Systems; in NaCl-Lsg. ist die Insulinwrkg. weit schwächer als in Serum oder Plasma; höhere Konzz. von FNa hemmen die Insulinwrkg.; diese Förderungen u. Hemmungen beruhen auf Beeinflussung der Glucosewrkg. In defibriniertem Rinderblut kommt es unter Insulineinw. außer zur Bindung zugesetzter Glucose an die Blutkörperchen auch zu deren akutem Schwund aus dem Blut als Folge der durch Insulin gesetzten Glucosebindung an die Blutkörperchen. Vor Annahme einer direkten Wrkg. des Insulins auf den Kohlenhydratstoffwechsel müßte diese Beeinflussung der Glucosebindung als primäre Ursache der Änderungen des Kohlenhydratstoffwechsels ausgeschlossen werden. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 238—79. 1925. Graz, Univ.) Wolff.

Karl Waltner, *Insulin und Cholin.* Die durch *Insulin* hervorgerufene Hypoglykämie bedeutet eine gesteigerte Empfindlichkeit des Organismus gegenüber *Cholin.* (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1237. 1925. Szeged, Univ.) Frank.

B. A. Houssay und **A. Cisneros**, *Empfindlichkeit von Hunden ohne Schilddrüse gegenüber Insulin.* (Vgl. Houssay u. Magenta, C. r. soc. de biologie **92**. 822; C. **1925**. II. 199.) Hunde ohne Schilddrüsen, aber mit Nebenschilddrüsen zeigen bei Milch- u. Brodkost ein nur wenig schnelleres Absinken des Blutzuckers durch Insulin verglichen mit n. Hunden, doch war der tiefste Punkt etwas niedriger als n. u. der Anstieg erfolgte langsamer. (C. r. soc. de biologie **93**. 877—78. 1925. Buenos Aires.) Müller.

H. P. Marks, *Wirkung von Thyreoidinfütterung auf die Zuckertoleranz.* (Vgl. Burn u. Marks, Journ. of Physiol. **60**. 131; C. **1925**. II. 1291.) Bei einem mit

Schilddrüsensubstanz gefütterten Kaninchen, dessen Leber Glykogen enthält, erfolgt nach Injektion von *Traubenzucker* oder einer ganz kleinen Menge *Insulin* schon Steigen des Blutzuckerniveaus. Enthält die Leber kein Glykogen, so ruft eine kleine Insulindose oder Traubenzuckerinjektion im Gegenteil eine lebensbedrohliche Senkung des Blutzuckerniveaus hervor. — Erklärung: Bei n. Tieren erfolgt auf starke Wrkg. von freiwerdendem Insulin (Pankreasreizung) kompensatorische Ausschüttung von Zucker aus der Leber (Sympathikusreizung). Bei dem mit Schilddrüsen gefütterten Tier reagiert die Leber überstark glykogenolytisch, bis alles Glykogen der Leber verbraucht ist. Dann folgt das Muskelglykogen kurze Zeit. Würde die Insulinproduktion nicht reguliert oder kompensiert werden (durch Adrenalinausschüttung), so würde n. oft Hypoglykämie eintreten können. Dies kann man künstl. erzeugen, indem durch *Ergotamin* die Glykogenreservedepots gesperrt werden. (Journ. of Physiol. **60**. 402—10. 1925, Hampstead.) Müller.

Kantaro Onohara, *Untersuchungen über den Einfluß des Insulins auf den Blutfettgehalt bei der Avitaminose des Hundes.* Im Anfangsstadium u. bei fortgeschrittener Avitaminose u. n. Blutfettwert übt Insulin beim Hunde keinen Einfluß auf die Nüchternwerte des Blutfettes aus; es dämpft aber die postdigestive Hyperlipämie. Die Nüchternwerte des Blutzuckers werden durch die Insulinbehandlung ebenso wie die Blutfettwerte nicht beeinflußt. (Biochem. Ztschr. **163**. 67—74. 1925. Berlin, Pathol. Inst.) Wolff.

Kantaro Onohara, *Über den Einfluß der Insulinbehandlung auf den Fettgehalt des Körpers bei avitaminösen Ratten und verschiedenen Ernährungsbedingungen.* Bei gemischter wie bei einseitiger Stärke- oder Fettnahrung übt eine chron. Insulinbehandlung bei avitaminösen Ratten (0,8 Einheiten pro kg Körpergewicht) keine fettsparende Wrkg. aus. Wahrscheinlich ist der Fettschwund bei der Avitaminose nicht nur die Folge des gesteigerten Kohlenhydratstoffwechsels, sondern es liegt noch obendrein eine Störung vor, die das Haften des Fettes in den Zellen erschwert. (Biochem. Ztschr. **163**. 51—60. 1925. Berlin, Patholog. Inst.) Wolff.

Robert E. Mark und **R. J. Wagner**, *Über die Beeinflussung alimentärer Hyperglykämie normaler Hunde durch orale Verabreichung von Extrakten aus foliis myrthilli.* Heidelbeerblätterinfus per os gegeben setzt alimentäre Hyperglykämie beim Menschen herab. Hundeversss. mit Zuckerbelastung zeigten auch sehr deutlich die Herabdrückung des Zuckerniveaus. Der Infus wurde verfüttert. (Klin. Wchschr. **4**. 1692—93. 1925. Wien.) Müller.

H. Eppinger, **R. E. Mark** und **R. J. Wagner**, *Weitere Beobachtungen über die Wirkung von aus Heidelbeerblättern hergestellten Präparaten (Myrthillin) auf pankreaslose Hunde.* (Vgl. vorst. Ref.) Es gelang durch Myrthillingaben beim pankreaslosen Hund die Zuckerausscheidung zu vermindern oder ganz aufzuheben u. ihn wesentlich länger als sonst, u. zwar so lange das Präparat verabreicht wurde, am Leben zu erhalten. Die blutzuckersenkende Wrkg. des Myrthillins hängt stark von den näheren Bedingungen der Verabreichung ab. (Klin. Wchschr. **4**. 1870—71. 1925. Wien, physiolog. Inst.) Hückel.

Erwin Becher, **Stillfried Litzner** und **Fritz Doenecke**, *Das Vorkommen von aromatischen Oxysäuren im normalen Blut.* (Vgl. S. 427.) Vff. konnten im n. Blut aromat. Oxysäuren feststellen. Im Gegensatz zu den Phenolen, die n. im Blut nur im gebundenen Zustande vorkommen, ist ein erheblicher Teil der aromat. Oxysäuren in freiem Zustande vorhanden. (Münch. med. Wchschr. **72**. 2009. 1925. Halle, Univ.) Frank.

Rolf Meier, *Methämoglobinbildung und katalytische Wirkung des Blutfarbstoffes.* Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. **4**. 2261—63. 1925. Göttingen, Univ.) Frank.

René Fabre und **Henri Simonnet**, *Über die sensibilisierende Wirkung von Hämatoporphyrinlösungen.* Unters. über die Einw. verschiedener Strahlenarten auf

die Hämolyse durch Hämatoporphyrin (Pferd). Die Sensibilisierung ist ausgesprochen nur im Bereich der Strahlen des gelben Lichts. Ultraviolettes Licht ist einflußlos. (C. r. soc. de biologie **93**. 1152—54. 1925. Paris, Labor. d'identité judicaire.) Oppenheimer.

Susumu Tsunoo, *Beiträge zum Problem der Blutgerinnung.* II. Mitt. *Über das Zeitgesetz.* (I. vgl. Pflügers Arch. d. Physiol. **205**. 255; C. **1924**. II. 2766.) Das Fuldsche Zeitgesetz hat bei der Gerinnung des Oxalatplasmas durch das aus Serumcasein gewonnene Thrombin nur in beschränkten Grenzen Gültigkeit, ebenso wie die Formel von Madsen u. Walbum. Bei der Gerinnung von reinem Fibrinogen durch Thrombin gilt die letztere Formel in größerem Umfange als das Fuldsche Zeitgesetz. Auf die Natur des Thrombins ist hieraus kein Schluß zu ziehen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 334—42. 1925.) Wolff.

Susumu Tsunoo, *Beiträge zum Problem der Blutgerinnung.* III. Mitt. *Kataphoretische Versuche mit Thrombin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Thrombin kann im Überführungsvers. umgeladen werden. Der Umladungspunkt liegt bei dem aus der Caseinbindung gewonnenen Thrombin bei $p_H = 4{,}5$ beim Thrombin von Alexander Schmidt wie auch bei aktiviertem Serum zwischen $p_H = 5{,}0$ u. 5,7. Das Thrombin wird im Überführungsvers. passiv von den beigemengten Eiweißkörpern mitgeschleppt. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 343—50. 1925. Berlin, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiol.) Wolff.

Ivo Macela und **Albin Seliškar**, *Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen Hämoglobin und Sauerstoff bei verschiedenen Lebensformen.* In Hartridges Reversionsspektroskop untersucht sind die O_2-Dissoziationskurven von Blutfarbstofflsgg., wenn noch Salze zugegen sind, rechtwinklige Hyperbeln. Die menschl. Kurve entspricht fast genau der von Barcroft bei reinem Säugetierhämoglobin in stark konz. Lsgg. gefundenen Form. — Froschhämoglobin hat viel niedrigere Affinität für O_2 als das der Menschen. — Mit Steigen der Temp. um 10° nehmen auch die Werte der Gleichgewichtskonstanten um das 2,5-fache beim Frosch, um das 5,6-fache beim Menschen zu innerhalb des Temp.-Bereiches zwischen 15—35°. — Die Rk.-Wärme zwischen O_2 u. Hämoglobin beirägt pro g-mol-Hämoglobin 24700 für den Menschen, 13600 für den Frosch. (Journ. of Physiol. **60**. 428—42. 1925. Cambridge.) Müller.

W. Engelhardt, *Zur Frage nach den antigenen Eigenschaften des Hämoglobins.* Die beschriebene Methode zum Nachweis der bei Hämoglobinimmunisierung entstehenden Antikörper beruht auf der Globulinfällung in einem Gemisch von Hämoglobinlsg. u. Immunserum. Die mit den Globulinen ausfallenden Antikörper führen das von ihnen gebundene Hämoglobin in den Nd. über, wo es mittels seiner peroxydat. Wrkg. quantitativ bestimmt wird. Bei der Immunisierung von Kaninchen mit Hundehämoglobin entstehen im Serum der Versuchstiere Antikörper, welche das Hämoglobin binden können. Im Hämoglobin haben wir zum erstenmal ein Antigen, bei dem wir wenigstens ungefähr bestimmen können, welche absol. Mengen von einem bestimmten Vol. Serum gebunden werden (0,020—0,070 mg Hämoglobin pro 0,1 ccm Serum). Verschiedene Darst. u. mehrfaches Umkrystallisieren der Hämoglobinpräparate ist ohne großen Einfluß auf die Fähigkeit des erhaltenen Hämoglobins, mit dem Immunserum zu reagieren. Halbstd. Erwärmen auf 70° beraubt das Immunserum noch nicht der Fähigkeit, das Hämoglobin zu binden. Die Wrkg. des Immunserums ist spezif. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch heterologes Hämoglobin, wenn auch in bedeutend geringerem Maße, gebunden werden kann. (Biochem. Ztschr. **163**. 187—96. 1925. Moskau, Komm. f. Volksges.) Wolff.

Yoshijiro Ikegami, *Über die thermostabile baktericide Wirkung des Lymphserums.* In Lymphserum von Hund u. Kaninchen wurden thermostabile baktericide

Stoffe nachgewiesen, die beim Serum des Hundes bei 65°, bei demjenigen des Kaninchens erst bei 70° verschwanden. Beim Hunde ist die Stärke dieser Stoffe etwa gleich derjenigen im Blutserum; diese Stoffe in beiden Fll. zeigen gleiche Eigenschaften, werden daher als ident. angesprochen. Beim Kaninchen fanden sich derartige Stoffe im Blutserum n. nicht, wohl aber nach 5—9 Tage langer täglicher Entnahme von je 20 ccm Blut aus der Ohrvene, wobei das Blut lipäm. wird, wahrscheinlich infolge des starken Eindringens von Lymphe in das Blut. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I **45**. 124—41. 1925. Sendai, Tohoku-Univ.) Spiegel.

Karl Klaus, *Zur Frage des Menotoxins. Cholin* wurde im menschlichen Schweiße als Chloroplatinat nachgewiesen. Es wird bei der Menstruation im Schweiße als freie Base ausgeschieden u. entsteht nicht durch Zerfall der Phosphatide der Hautdrüsen. Die menstruierende Frau scheidet unmittelbar vor der Menstruation u. am 1. Tage derselben ca. 48,9-mal mehr Cholin im Schweiße aus als im Intermenstruum. Das von Schick beschriebene Menotoxin, welches Blumen zum Welken bringt, ist nicht mit Cholin ident. (Biochem. Ztschr. **163**. 41—50. 1925. Prag, Karls-Univ.) Wolff.

W. Barikin und **W. Friese**, *Avidität der Antikörper.* I. Mitt. Avidität (Geschwindigkeit, Vollständigkeit u. Festigkeit der Verb. zwischen Antigen u. Antikörper) hängt bei agglutinierenden u. hämolyt. Seren nicht von deren Titer ab. Sowohl dieser wie jene sind eng mit dem Medium verknüpft, in dem die Rk. eintritt. Während der Immunisierung treten unproportionierte Schwankungen der Avidität ein, hinter der sich danach etwas gegen die Veränderungen u. sogar gegen die zufälligen Schwankungen des physiol. Zustandes sehr empfindliches verbirgt. Jedes Immunserum stellt ein sehr kompliziertes System vor, das mit seinen Antigenen nicht nur durch seine Antikörper u. durch deren Avidität wirkt, sondern auch durch andere, für seinen physikal. Zustand u. seine chem. Zus. charakterist. Eigenschaften. Diese rufen Nebenrkk. hervor, welche die spez. Hauptrk. stören oder hemmen. 2 hämolyt. Sera, zu gleichen Teilen gemischt, bilden ein 3. Serum (Serum-Mixte), d. h. ein neues kolloidales individuelles System, das bzgl. Titer u. Avidität von seinen Bestandteilen unabhängig (? D. Ref.) ist. Titer u. Avidität hängen von der Individualität der Alexine ab. Alexine von Tieren gleicher Art u. von gleichem hämolyt. Wert unterscheiden sich durch ihre Avidität zu sensibilisierten Antigenen u. durch andere Eigenschaften, welche die Rk. ihrer spezif. Hämolyse im kolloidalen Milieu ablenken u. manchmal vernichten. Jedes frische Meerschweinchenserum ist demnach gleich den spezif. Seren ein kolloidales, sehr kompliziertes u. individuelles System, das mit den sensibilisierten Antigenen eine neue physikal.-chem. Einheit bildet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **45**. 191—206. 1925. Moskau, Mikrobiolog. Inst.) Spiegel.

C. E. Pico und **J. Ferrari**, *Hebung des Antitoxintiters des antidiphtherischen Serums durch Einspritzung von Terpentinessenz. $FeCl_3$-, $CaCl_2$- u. KCl*-Injektion steigert den Antitoxintiter der Diphtherieserumpferde nicht. Nach intravenöser *Collargol-* u. subcutaner *Terpentin*einspritzung wird eine Antitoxinvermehrung festgestellt. (C. r. soc. de biologie **93**. 1132. 1925. Buenos Aires, Inst. de bacteriol. du Dep. nat. d'hyg.) Oppenheimer.

M. Schteingart, *Diabetes insipidus und Harnpurine.* In Widerspruch zu Camus u. Gournay (C. r. soc. de biologie **90**. 335; C. **1924**. I. 2529) konnte Vf. keinen Parallelismus zwischen Diurese u. dem Quotienten Purinbasen/Harnsäure bei Diabetes insipidus-Kranken feststellen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1135—36. 1925. Buenos Aires, Clin. med. Prof. Casteux.) Oppenheimer.

Alexander Hynd, *Über die Natur des Harneiweiß, mit besonderer Berücksichtigung einiger Eklampsiefälle.* Bei Trennung von *Globulinen* u. *Albuminen* im Harn

bei verschiedenen Arten von Albuminurien (fraktionierte Fällung mit Na_2SO_4) wird die Albuminfraktion nach Wiederaufnahme in W. (unter Berücksichtigung quantitativer Verhältnisse) optisch betrachtet u. festgestellt, daß die spezif. Drehung im Durchschnitt — 55,81° beträgt u. dem unter gleichen Bedingungen behandelten *Serumalbumin* (— 54,47°) entspricht. Dieses Ergebnis gilt für Schwangerschaftsalbuminurien wie für den Harn von Nierenstörungen anderer Art. Bei 14 Eklampsiefällen mußte aber zwischen 2 Gruppen unterschieden werden. Die eine mit einer Albuminfraktionsrotation von $[\alpha]_D$ = — 56,37° im Durchschnitt — also auch in der Größenordnung des Serumalbumins, die andere mit einer Drehung von — 38,5° im Durchschnitt, in gleicher Größenordnung mit der Rotation des *Laktalbumins* (— 41,17°) (Kuhmilch! da humane nicht zur Verfügung). Hypothese: Das Eklampsieharneiweiß ist Laktalbumin, wenigstens in einigen Fällen u. die Erkrankung ist eine anaphylakt. Rk. auf das körperfremde Laktalbumin u. die Milchdrüsen spielen in der Pathogenese der Eklampsie eine wichtige Rolle. (Lancet **209**. 910—15. 1925. St. Andrews, chem. Dep. James Mackenzie Inst. f. clin. res.) Oppenheimer.

J. Ernest Nicole und **John P. Steel**, *Bemerkung über die Globulin- und Kolloidgoldreaktion der Cerebrospinalflüssigkeit nach Malariabehandlung der progressiven Paralyse.* Die positive Globulin-Rk. von Paralytikern wurde in mehr als der Hälfte der Fälle in eine negative nach Malariabehandlung umgewandelt. Die Kolloid-Rk. zeigt in diesen Fällen entsprechende Veränderungen. Beeinflussung der Rkk. zeigt keinen Parallelismus mit dem klinischen Erfolg. (Lancet **209**. 917. 1925. Winwick, Lancashire county mental hosp.) Oppenheimer.

Rudolf Schaefer, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Liquor cerebrospinalis in Beziehung zur Goldsol- bezw. „Aurolumbal"-Reaktion.* Bestst. der elektr. Leitfähigkeit des Liquor cerebrospinalis ergaben Schwankungen von $1{,}05 \cdot 10^{-2}$ bis $2{,}00 \cdot 10^{-2}$. Der Gesamtdurchschnitt lag bei $1{,}49 \cdot 10^{-2}$. Parallelunterss. mit Hilfe der Nonneschen, Pandyschen u. Wa. Rk., der Zellzählung, der Druckmessung u. der Goldsolrk. ergaben weitgehende Unabhängigkeit der Leitfähigkeitswerte. Für bestimmte Krankheitsgruppen ließen sich bevorzugte Größenordnungen der Leitfähigkeitswerte zusammenstellen, während andere der Regelmäßigkeit entbehrten. Nachprüfungen eines fabrikmäßig hergestellten Goldsols, *Aurolumbal* (Herst. Immhausen u. Co., Witten-Ruhr) erwiesen dessen gute Brauchbarkeit u. bequeme Verwendbarkeit. (Klin. Wchschr. **4**. 2202—4. 1925. Königsberg, Univ.) Frank.

J. Argyll Campbell, *Gewebssauerstoffspannung mit besonderer Berücksichtigung von Tetanie und Krämpfen.* (Vgl. Journ. of Physiol. **59**. 395; C. **1925**. II. 53.) Tetanus oder Krämpfe, die durch *KCN*, *Strychnin*, *Insulin* oder Entfernung der Nebenschilddrüsen hervorgerufen werden, bewirken ebenso wie Muskelarbeit Zunahme der O_2-Spannung in den Geweben mit Abnahme der CO_2-Spannung. Ohne Krämpfe zu erzeugen, ändert KCN oder Strychnin in kleinsten Dosen die Gasspannung in den Geweben nicht. — Krämpfe scheinen einen drohenden O_2-Mangel in den nervösen Zentralorganen entgegenzuarbeiten. Atmung von O_2 (unter 70%) ist daher auch von Nutzen bei Tetanie u. sonstigen Krampfzuständen. — Zunahme der Körpertemp. um etwa 1,5° beim Kaninchen bewirkt Anstieg der O_2- u. Sinken der CO_2-Spannung in der Haut. — Die CO_2-Spannung des Arterienblutes ist beim Kaninchen viel niedriger als in einer einige Tage unter der Haut oder in der Bauchhöhle befindlichen Gasprobe. (Journ. of Physiol. **60**. 347—64. 1925. Hampstead.) Müller.

Kantaro Onohara, *Über den Einfluß des Mineralstoffgehalts der Nahrung auf den Fettgehalt des Körpers.* Die mit $CaCl_2$-, $MgCl_2$- u. NaCl-Zulagen ernährten weißen Ratten hatten ca. 1% mehr Körperfett als die salzarm ernährten Tiere. Der durchschnittliche Fettgehalt der Kalitiere dagegen lag ein wenig unter dem

der salzarm ernährten Tiere. Demnach ist der Ionengehalt der Körperfl. u. der Körperzellen nicht ohne Einfluß auf den Fettgehalt des Körpers. (Biochem. Ztschr. **163**. 61—66. 1925.) Wolff.

E. C. van Leersum, *Die Benennung der Vitamine.* Es wird auf die Verwirrung in der Bezeichnung der einzelnen Vitamine hingewiesen, die auch durch Funks neues Schema keineswegs beseitigt wird u. eine internationale Regelung fordert. Die Mehrzahl sollte „vitamines" geschrieben werden, da der Name in engl. Sprache zuerst gebraucht wurde. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **69**. II. 2418—20. 1925.) Spiegel.

Hans v. Euler und **Sven Steffenburg**, *Zur Kenntnis der Wachstumsfaktoren.* VI. (V. vgl, Ztschr. f. physiol. Ch. **146**. 241; C. **1925**. II. 2173.) Vff. gingen von der Arbeitshypothese aus, daß das Blut bezw. die Erythrocyten u. Leukocyten Vermittler der Antirachitissub. *A* 1 u. des Wachstumsfaktor *l D* sind, u. daß demgemäß die Formelemente des Blutes, ferner Knochenmark, Milz u. Thymus als Wirkungszentren für *A* u. *l D* zunächst in Betracht kommen. An Ratten, die mit einer vitaminfreien Grundkost — 20 Teile Stärke, 10 Teile gehärtetes Steinnußöl, 5 Teile Salzgemisch Mc Collum, 5 Teile Marmite — ernährt wurden, zeigten Knochenmark (Kalb) u. Blut (Ratte) einen Gehalt an fettl. Wachstumsfaktor *l D* u. an antirachit. Vitamin *A* 1, welcher den der meisten anderen Organe u. Körperfl. weit übertrifft. Dieser Befund wird damit in Zusammenhang gesetzt, daß der fettl. Wachstumsfaktor an der Blut-B. wesentlich beteiligt ist, u. daß somit die Formelemente des Blutes sowie das Knochenmark Wirkungszentra dieses Faktors sind. Den Nebenschilddrüsen scheint nach einem Vers. ein hoher Gehalt an *A* 1 u. *l D* zuzukommen. Die wachstumsbefördernde Wrkg. der Ultraviolettbestrahlung besitzt ein Optimum, das nach einer gewissen Bestrahlungszeit bezw. nach einer gewissen Menge absorbierter Energie auftritt; wird dieses überschritten, so macht sich aus noch nicht aufgeklärten Ursachen eine Hemmung geltend, welche schließlich die Aktivierung überwiegt. Die von Kugelmaass u. Mc Quarrie (Science **60**. 272; C. **1925**. I. 539) beschriebene Emission ultravioletter Strahlen aus Tran bei dessen Autoxydation konnte nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 195—203. 1925. Stockholm, Hochsch.) Guggenheim.

P. A. Levene und **B. J. C. van der Hoeven**, *Vitamin B.* Obwohl im Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. Biol. Chem. **61**. 225; C. **1925**. I. 982) Silica-Extrakte erhalten wurden, die 2000mal so akt. waren wie die Ausgangshefe, bestehen doch noch erhebliche Zweifel, ob es sich dabei um eine chem. einheitliche Substanz handelt. (Chem. Weekblad **22**. 575—76. 1925. New York, City, The Rockefeller Institute for Medical Research.) Groszfeld.

E. Maliwa, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von sogenannten Schwefelbädern.* Vf. kontrollierte gemeinsam mit Weisz-Ostborn die Ausscheidung von Sulfocyanverbb. vor u. nach dem kurmäßigen Gebrauch von S-Bädern u. konnte feststellen, daß in 90% der untersuchten Fälle eine Vermehrung in der Ausscheidung stattfindet. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1284—88. 1925. Baden.) Frank.

G. H. Parker, *Die Kohlensäureausscheidung durch Froschnerven.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **7**. 671; C. **1925**. II. 1612.) Der Ischiadicus des Frosches scheidet im Durchschnitt pro Min. u. g Nerv 0,00876 mg CO_2 aus. Degenerierte Nerven geben schneller CO_2 ab als n. — Bindegewebe des Frosches gibt 0,0097 mg ab. So kommt auf die Nervenfibrillen etwa 0,008 mg. — Nach Reizung steigt die CO_2-Abgabe um etwa 16%. Diese Zunahme fehlt nach Kochen, Blockierung oder Degeneration des Nerven. (Journ. Gen. Physiol. **8**. 21—31. 1925. Harvard Univ.) Müller.

W. Laubender, *Über den Stoffwechsel im luftverdünnten Raum.* I. Mitt. *Gaswechsel und Eiweißstoffwechsel.* Nach Verss. an Meerschweinchen bei einem Druck

von 430—380 mm Hg ist die Gewichtsabnahme geringer als n., die CO_2-Ausscheidung in den ersten 2—6 Stdn. um 20—40% gestiegen, woran der O_2-Verbrauch nicht teilnimmt; der Gaswechsel ist nach den ersten 12—24 Stdn. um 5—30% herabgesetzt; die Gesamt-N-Ausscheidung im Harn steigt um 14—59%; der Ammoniakkoeffizient ist am 2. Versuchstage erhöht. (Biochem. Ztschr. **162**. 459—68. 1925 Davos, Inst. f. Hochgeb.-physiol.) Wolff.

Florence Beattie und **T. H. Milroy**, *Die Rolle der Phosphate im Kohlehydratstoffwechsel des Skelettmuskels.* Post mortem kann im Muskelbrei, der nach Embden gefroren verarbeitet wurde, bei Ggw. von NaF 80—90% des Glykogens sich mit vorhandenem freien Phosphat vereinigen. Gleichzeitig verwandelt sich eine kleine Menge Glykogen in Milchsäure. Ist reichlich Glykogen vorhanden u. noch mehr zugesetzt werden, so kann die B. von Milchsäure größer werden. Dabei kann der Muskel die 3-fache Menge des n. Glykogengehaltes umsetzen. — Die Größe der Synthese des Phosphorsäurezuckeresters hängt von dem Verhältnis von Phosphat u. Glykogen ab. Bei besonders günstigem Verhältnis ist die B. von Milchsäure gering oder es verschwindet sogar Milchsäure. — Wenn der Muskel glykogenarm ist, so muß, da zu wenig Traubenzucker verfügbar ist, um die Synthese des Esters zu steigern, mehr Milchsäure gebildet werden. — Der Muskelbrei von *insulinisierten* Katzen verhielt sich bei Ggw. von NaF wie der n. Muskel, nur bestand eine Tendenz, den vorhandenen Glykogenvorrat u. auch zugesetztes Glykogen zu speichern. — Bei der *Adrenalin*-Katze war die Synthese viel geringer als n. u. nur 40—60% des vorhandenen freien Phosphats wurden gebraucht. Immer wurde dabei Milchsäure gebildet. Weder Zusatz von Glykogen noch von Phosphat steigerten die Synthese erheblich. Bei den Adrenalinkatzen war der Glykogengehalt von vornherein niedrig u. der %ig. Milchsäuregehalt immer viel kleiner als n. oder nach Insulin. — Wenn Adrenalintiere mit Insulin behandelt waren, stieg die Synthese des vorhandenen oder des zugefügten Phosphats, doch nie bis zur n. Höhe oder wie durch Insulin allein. Die Synthese war auch fast immer von stärkerer B. von Milchsäure begleitet. Dagegen trat eine Sparung von Glykogen doch außerdem in Erscheinung. Zusatz von Glykogen erhöhte die Synthese wenig oder verminderte sie sogar, wie bei den Adrenalintieren ohne Insulin. (Journ. of Physiol. **60**. 379—401. 1925. Belfast.) Müller.

Walter Heymann, *Über die Bedeutung anorganischer Ionen für die Kontraktilität des glatten Muskels, studiert am Froschmagen.* Die Chloride der Alkalien in isoton. Konzz. lassen sich nach ihrer lähmenden Wrkg. auf die Kontraktilität des glatten Muskels in der Reihe $Na < Cs < Rb < K < NH_4 < Li$ abstufen. Danach gibt es am Froschmagenpräparat keine spezif. Kaliumlähmung; das Lithium ist das ungünstigste Ion; also zwei grundsätzliche Verschiedenheiten von der Wrkg. dieser Salze auf die Kontraktilität des quergestreiften Muskels. Die Wrkgg. der Erdalkalikationen u. der Anionen sind nicht wesentlich von denen auf den Skelettmuskel verschieden. Die Ionenwrkgg. beruhen am Muskel wahrscheinlich nicht auf Permeabilitätsveränderungen für diese Ionen durch die Kontraktion. Schwellungszustand u. Kontraktionsvermögen des Magenstreifens sind weitgehend voneinander unabhängig. Aus isoton. Rohrzuckerlsg. dringt Rohrzucker in den Muskel ein, der dabei etwa 50% seines K-Bestandes abgibt. Ungereiztes Liegenlassen der Muskeln in isoton. Rohrzuckerlsg. + 0,02 $CaCl_2$ beeinträchtigt die Kontraktilität trotz Zuckeraufnahme u. K-Verlust kaum. Eine Kontraktion in der Zuckerlsg. genügt aber, um die Magenmuskeln irreversibel zu schädigen. Die glatte Muskelzelle des Froschmagens ist für Ca durchgängig, also nicht absol. impermeabel für Kationen; ihr Ca-Gehalt steht mit der Ca-Konz. der Außenlsg. im Diffusionsgleichgewicht. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 187—208. 1925. Kiel, Physiol. Inst.) Wolff.

Hans-Joachim Deuticke, *Über den Chemismus der Totenstarre.* Im totenstarren Muskel erfolgt eine beträchtliche Vermehrung von Milchsäure u. H_3PO_4. Diese Säure wirkt jedoch nicht unmittelbar Starre auslösend, denn bringt man in einem gereizten Muskel einen Teil der Säure durch nachträgliche Sauerstoffzufuhr zum Verschwinden, so tritt trotz Abnahme des Säuregehaltes Totenstarre ein. Bei der Totenstarre spielt demnach außer der Säuerung auch eine Veränderung der Muskelkolloide eine Rolle. Diese läßt sich in totenstarren Muskeln auch dadurch nachweisen, daß dieser in fortschreitendem Maße die Fähigkeit verliert, Phosphorsäure durch Veresterung mit Kohlehydrat unter Zusatz der stark die Synthese begünstigenden F-Ionen zum Verschwinden zu bringen. Die Kolloidveränderungen sind ebenso wie andere Schädigungen wahrscheinlich eine Folge der durch die Reizung veranlaßten Säurebildung, derart, daß die bei der Reizung erfolgenden Säurestöße die Muskelkolloide schwer u. schließlich irreversibel schädigen, so daß auch nach Aufhören der Säurewrkg. die eingeleitete Schädigung zur Starre fortschreitet. Diese Schlüsse stehen im Einklang mit den von Abraham u. Kahn (Ztschr. f. physiol. Ch. **141**. 161; C. **1925**. I. 1338) an Muskelbrei u. von Embden u. Jost (Dtsch. med. Wchschr. 1925, Nr. 16, 626) am intakten Muskel gemachten Feststellungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 259—97. 1925. Frankfurt, Univ.) Gu.

L. Jendrassik und **E. Annau**, *Beiträge zu einer Pharmakologie der Konzentrationsänderungen.* 3. Mitt. *Weitere Versuche über Kationenwirkungen.* (2. vgl. Biochem. Ztschr. **152**. 94; C. **1925**. I. 257.) *K*, *Ca* u. *Mg* verursachen auch am Katzen- u. Meerschweinchendünndarm *„Potentialwrkgg."*, die den Wrkgg. am Kaninchendarm ähnlich sind. Am Katzendarm verhindert gewöhnlich *Atropin* die Diminutionskontraktur von K u. Ca, am Kaninchendarm aber nicht. Vff. unterscheiden den durch die Steigerung der Konz. hervorgerufenen Effekt (*Augmentations-* oder A-Wrkg.) u. die durch Abnahme der Konz. hervorgerufene *Diminutions-* oder D-Wrkg. Die D-Kontraktur des Ca wird durch Ausfall der spezif. Calciumwrkg. hervorgerufen u. nicht durch Mangel an Ca. D-Kontrakturen von K u. Ca summieren sich nicht. Bei höherem K-Gehalt ist die Ca-D-Wrkg. nicht stärker. Wechselwrkgg. von K u. Ca beruhen nicht einfach auf Antagonismus. Mg hindert die Potentialwrkgg. des Ca, nicht aber die des K. Abnahme der NaCl-Konz. verursacht eine vorübergehende Kontraktur. *Cäsium* u. noch mehr *Rubidium* verhalten sich ähnlich wie K. *Lithium* hat am Kaninchendarm zusammengesetzte Wrkg.; bei Steigern der Konz. entsteht flüchtige Lähmung, nachher vorübergehende Kontraktur, die später von einer Verkleinerung der Bewegungsamplituden gefolgt wird. Das Na kann es nicht vertreten. Alle diese Wrkgg. können analog an der Ringmuskulatur des Kaninchendarms ausgelöst werden. An der isolierten Gebärmutter des Kaninchens, der Katze u. des Meerschweinchens finden sich ebenfalls ausgeprägte Potentialwrkgg. Die Wrkgg. des K sind denen am Darm ähnlich; die D-Wrkg. des Ca ist je nach Konz. verschieden; oberhalb der n. Konz. ist die D-Kontraktur des Ca auffallend stark. (Biochem. Ztschr. **162**. 207—27. 1925. Budapest, Univ.) Wolff.

Jan Belehradek, *Einfluß des kolloidalen Silbers auf die Keimzellen und die Entwicklung von Arbacia pustulosa.* Entwicklungsstörungen u. Beeinträchtigung der Spermatozoen, befruchteter u. (bei diesen weniger stark) unbefruchteter Eizellen ist schon bei einer Ag-Konz. von 10^{-7} feststellbar. (C. r. soc. de biologie **93**. 1108 bis 1111. 1925. Villefranche sur mer, Labor. russe zoolog.) Oppenheimer.

Erik Bergström, *Beitrag zum Studium der pharmakodynamischen Fähigkeiten der Agaricinsäure.* Angriffspunkt der Agaricinsäurewrkg. sind die Endorgane des autonomen Nervensystems. Stärker erregbar gemacht werden die motorischen Endabschnitte, sowohl die sympath. wie parasympath. des Darms, Herzens u. Uterus. Von einer gewissen Dosengröße ab kommt es zu einer Herabsetzung der Erregbar-

keit u. schließlich zu unmittelbaren Lähmungserscheinungen. Zur Wirkungsanalyse dienten Verss. mit *Adrenalin*, *Acetylcholin*, *Pilocarpin*, *Arecolin* u. $BaCl_2$. Kalt- u. Warmblüterverss. (C. r. soc. de biologie **93**. 1155—59. 1925. Upsala, pharmak. Inst.) Oppenheimer.

Léon Binet und **Paul Fleury**, *Chemische Veränderungen subcutan injicierten Öls im Gewebe.* 21 bezw. 50 Tage nach der subcutanen Injektion von *Olivenöl*, *Arachisöl* u. *Ricinusöl* werden die Tiere getötet u. die Injektionsstelle auf das noch vorhandene Öl untersucht. Das gewonnene Öl wurde durch Aciditäts-, Jodzahl- u. Verseifungszahlbest. gekennzeichnet: die Acidität nimmt im Gewebe (wahrscheinlich infolge Spaltung) zu. Die Jodzahl besagt, daß eine Mischung des ursprünglichen Öls mit dem Körperfett des Hundes stattgefunden hat. Einmal bildete sich eine Cyste, in der das eingespritzte Öl unverändert (qualitativ!) nachgewiesen werden konnte. (C. r. soc. de biologie **93**. 1076—78. 1925.) Oppenheimer.

Franz Prange, *Erfahrungen mit Allional.* *Allional* (Herst. Hoffmann-La Roche, Basel), ein Kombinationspräparat aus Pyramidon mit Isopropylpropenylbarbitursäure, leistete Vf. gute Dienste als schmerzstillendes Mittel bei Behandlung von Neuralgien u. Steinkoliken der Nieren- u. Gallenblase. (Therapie d. Gegenwart **66**. 553—54. 1925. Rostock, Univ.) Frank.

E. Orbach, *Die Verwendbarkeit der Desitin-Salbe bei chirurgischen Erkrankungen. Desitin-Salbe* (Herst. Chem. Fabrik Desitin, Berlin-Tempelhof) besteht aus ZnO, Bolus alba, Adeps lanae (mit H_3PO_4 behandelt u. neutralisiert, Lebertranextrakt (aus Dorschlebertran, der mit $KMnO_4$-Lsg. gewaschen u. dann extrahiert wird, worauf das Extraktionsgut mit Cl_2 behandelt wird) u. Vaseline. Die Salbe eignet sich besonders für die Behandlung von Ekzemen, Verbrennungen u. dergleichen (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **66**. 557—58. 1925. Berlin.) Frank.

Pfannmüller, *Erfahrungen mit Phanodorm.* Vf. empfiehlt das *Phanodorm* (Bayer), eine Cyclohexenyläthylbarbitursäure, als gutes Sedativum u. neben den andern bekannten Mitteln, als brauchbares Hypnotikum in der Irrenheilkunde. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1969. 1925. Nietleben b. Halle, Landesheilanstalt.) Frank.

Nils Hollander, *Beitrag zum Studium der pharmakodynamischen Eigenschaften des Jalapins und Gummi-Gutti.* Auf den isolierten Darm u. Uterus hat *Jalapin* eine vorübergehende motorische Wrkg. *Gummi-Gutti* wirkt nur auf den Darm u. ist gänzlich einflußlos auf den Uterus. Jalapin lähmt die motor. Abschnitte der Parasympathikus; Gummi-Gutti steigert die Adrenalinempfindlichkeit sowohl der motorischen wie hemmenden Sympathikusenden. (Cr r. soc. de biologie **93**. 1171 bis 1174. 1925. Upsala, pharmak. Inst.) Oppenheimer.

Erik Bergström, *Wirkung des Cumarins auf das autonome Nervensystem. Cumarin* entwickelt auf Herz, Uterus, Darm usw. von Kalt- u. Warmblütern narkot. Eigenschaften. Die Hemmungserscheinungen gegenüber sympath. u. parasympath. Erregungsgiften ist vermutlich auf Kontraktilitätsverminderung der glatten Muskulatur zurückzuführen, aber auch eine unmittelbare Beeinflussung, im steigernden Sinn auf die Hemmungsnerven des Sympathicus wurde beobachtet. (C. r. soc. de biologie **93**. 1159—62. 1925. Upsala, Pharmak. Inst.) Oppenheimer.

Knut Granberg, *Wirkung des Physostigmins auf die motorischen Teile der sympathischen Innervation.* Physostigmin lähmt die motorischen Sympathikusnerven. Es kommt unter Physostigmin zu einer paradoxen Adrenalinwrkg. (C. r. soc. de biologie **93**. 1167—71. 1925. Upsala, pharmakol. Inst.) Oppenheimer.

Béla Dollinger, *Neuere Erfahrungen mit Proteinkörper- und Schwefelbehandlung.* Klin. Bericht über gute Erfolge mit kombinierten *S-* u. *Caseosan*-Injektionen bei Rheumatismus u. Arthritiden der verschiedensten Art. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 260—64. 1925. Budapest, Univ.) Frank.

A. R. Gilchrist, *Novasurol, ein neues Diuretikum.* Klin. Bericht. *Novasurol* bewährte sich als Diuretikum bei Herzleiden besser als die üblichen Mittel. Durch gleichzeitige Anwendung von Digitalis wird beider Wrkg. erhöht. (Lancet **209**. 1019—21. 1925. Edinburgh, Univ.) Frank.

Gemmel, *Zehn Jahre Spritzkuren mit Urtiarsyl.* Klin. Bericht über gute Heilerfolge bei Gicht mit Einspritzungen von *Urtiarsyl*, einer Kombination von *Ameisensäure* mit As_2O_3. (Forfschritte d. Medizin **42**. 258—60. 1925. Sep. Bad Salzschlirf.) Frank.

Walter Krause, *Erfahrungen mit Analgit. Analgit*, ein Linim. caps. et sinap. salicyl. (Herst. Leuffen u. Co., Eitorf-Sieg) bewährte sich als Einreibungsmittel bei rheumat. Erkrankungen, bei Erysipeloid u. Erfrierungen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **66**. 558. 1925.) Frank.

Wilhelm Rosenau, *Erfahrungen mit Omnadin (Much).* Das *Omnadin* leistete bei Behandlung infektiöser Prozesse (Erysipel, Furunkulose) sehr gute Dienste. Die Entw. von Panaritien hält es nicht auf. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1871—72. 1925. Neuzauche [Spreewald].) Frank.

S. Poliakoff, *Über die Behandlung der Furunkulose mit Stannoxyl.* Der wirksame Bestandteil des Mittels besteht nach Angabe der Fabrikanten aus einem Gemenge von Sn u. Zinnoxyd. Vf. berichtet über einige Fälle, in denen die Behandlung von akuter oder chron. Furunkulose Erfolg hatte. Eine Erhöhung der baktericiden Kraft des Blutes wird bei gesunden Menschen durch das Mittel nicht herbeigeführt. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **69**. II. 2524—37. 1925. Amsterdam.) Spiegel.

Veader Leonard, *Die Bedeutung des Hexylresorcins und seiner Homologen in Beziehung zum Problem der inneren Antisepsis.* Vf. hat schon vor längerer Zeit gefunden, daß Alkylresorcine bei hoher baktericider Kraft verhältnismäßig ungiftig sind. Bei den niederen Gliedern angestellte Beobachtungen führten zu der Hypothese, daß in dieser Verbindungsklasse Zunahme der antisept. Wrkg. u. Abnahme der Giftigkeit direkt proportional der Summe der At.-Geww. in der Alkylkette sind. Um auch die höheren Glieder untersuchen zu können, wurden diese von **A. R. L. Dohme** in Gemeinschaft mit **Edward H. Cox**, **Daniel Twiss** u. **Ellis Miller** hergestellt. Die Ergebnisse der damit an Kaninchen angestellten Verss. bestätigten die Annahme bzgl. der baktericiden Wrkg. u. ließen mindestens keine Steigerung der Giftigkeit erkennen. Der Höhepunkt in erster Beziehung wurde beim Hexylresorcin erreicht, das mit einem Phenolkoeffizienten von 46—56,3 wohl das mächtigste Phenoldesinfiziens ist, dabei in täglichen peroralen Gaben von 0,5 g während 21 Tagen u. in Einzeldosen bis zu 1 g pro kg bei Kaninchen keinerlei Giftwrkg. erkennen ließ. Es reizt auch die Harnwege nicht, entwickelt seine baktericide Wrkg. bei starker Verdünnung in Harn von beliebiger Rk. u. wird durch die Niere zwar großenteils in Form eines indifferenten Konjugationsprod. ausgeschieden, aber immerhin auch in genügend großer Menge ohne Veränderung, um dem Harn deutlich bactericide Eigenschaften zu verleihen. Dementsprechend wurden bei klin. Anwendung in Fällen von Infektionen der Harnwege, z. B. Pyelitis u. Cystitis, sehr gute Erfolge mit diesem Mittel erreicht. (Science **62**. 408—12. 1925. Baltimore [Maryland], Johns Hopkins Univ.) Spiegel.

R. Wertheimer, *Die Therapie akuter und chronischer Diarrhöen mit Tannismut. Tannismut* (Heyden), ein Bismutum bitannicum, bewährte sich sehr gut bei Behandlung obstinater Diarrhöen. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1872. 1925. Wien.) Frank.

Lucke, *Die Behandlung der Syphilis mit Cadmium.* Vf. verwendete *Cadmiol* (Heyden) u. konnte eine therapeut. Beeinflussung der Lues durch Cd in allen Stadien feststellen. Es ist jedoch nur wirksam in Kombination mit *Salvarsan*. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1873. 1925. Berlin.) Frank.

Kurt Heymann, *Über die Wirkung und die Toxizität von Salvarsan und Stovarsol.* Nach Vf. hat *Stovarsol* vor dem *Salvarsan* voraus seine perorale, intravenöse, subcutane u. intramuskuläre Verwendbarkeit, seine Stabilität, sein Freisein von jeder kaust. Lokalwrkg. Tierverss. haben ergeben, daß das Kaninchen als Pflanzenfresser ein für Stovarsol unbrauchbares Tier ist, woraus die Folgerung zu ziehen ist, dieses auch sonst für die Syphilisinfektion sehr umstrittene Testobjekt von den Stovarsolexperimenten auszuschalten. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1859—60. 1925. Berlin.) Frank.

Josef Schumacher, *Zur Stovarsolfrage.* Erwiderung an Heymann (vgl. vorst. Ref.). Die angeblich überragenden Eigenschaften des *Stovarsols* gegenüber dem *Salvarsan* konnten nicht bestätigt werden. Die durch Salvarsan bei rechtzeitiger Anwendung erzielten Heilerfolge bei Syphilis sind für das Stovarsol erst noch zu erbringen. Vf. weist auch den Zweifel von Heymann zurück, daß man in der chem. Konstitution eines Körpers einen gewissen Anhaltspunkt für seine therapeut. Wrkg. besitzt. (Dtsch. med. Wchsch. **51**. 1861—62. 1925. Berlin.) Frank.

Konrad Schübel, *Über Gewöhnung an Coramin.* Im Tiervers. konnte Vf. keine Gewöhnung an *Coramin* feststellen. Gegenüber dem *Campher*, welcher im Organ des Warmblüters rasch zerstört u. in pharmakolog. unwirksame Verbb. übergeführt wird, ergibt sich für Coramin der große therapeut. Vorteil der Dauerwrkg. (Klin. Wchschr. **4**. 2245—46. 1925. Erlangen, Univ.) Frank.

Hedwig Prager-Heinrich, *Jod-Elarson-Tabletten bei Arteriosklerose. Jod-Elarson*tabletten werden von Vf. als nutzbringend u. empfehlenswert bei Behandlung von Anfangsstadien der Gefäßverkalkung bezeichnet. (Therapie d. Gegenwart **66**. 554—55. 1925. Berlin-Charlottenburg.) Frank.

Karl Bix, *Die Beeinflussung des Blutdruckes durch intravenöse Darreichung von Jodisan.* Bericht über klin. Verss. mit *Jodisan*, einer wss. Lsg. von Hexamethyldiamino-i-propanoldijodid (Herst. Bayer u. Co.). Es konnte in allen Fällen von Hypertonie eine teils dauernde, teils vorübergehende Senkung des Blutdrucks beobachtet werden. (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1256—59. 1925. Wien, Rudolfstiftung.) Frank.

J. H. Burn, *Die Schweißabsonderung und Gefäßerweiterung durch Pilocarpin.* (Vgl. Journ. of Physiol. **56**. 232; C. **1922**. III. 1097.) Bei der Katze sieht man nach Exstirpation des Ganglion stellatum auf *Pilocarpin* eine deutliche Dilatation im Vorderbein folgen. Diese Gefäßerweiterung fehlt meist bei künstlicher Durchströmung der Katzenextremitäten, ebenso wie bei *Histamin*, während *Acetylcholin* regelmäßig gefäßerweiternd auch auf die isolierten Katzenextremitätengefäße wirkt. Beim Hund dagegen findet man sowohl durch Pilocarpin, wie Histamin die Dilatation noch post mortem. Beide wirken vornehmlich auf die Capillaren. — Bei Katzen erfolgt nach Durchschneidung der hinteren Wurzeln zwischen Rückenmark u. Spinalganglien (4—7 lumbal, 1 u. 2 sacral) auf psych. Erregung, nachdem eine ungleichmäßige Rk. in den ersten Tagen beobachtet war, nach 3 Wochen u. später die gleiche Schweißsekretion an operierter u. n. Pfote. Das Ergebnis war aber anders, wenn außer den hinteren Ganglien auch die vorderen Wurzeln durchschnitten waren. (Der Sympathicus war intakt geblieben.) Histamin wirkte nur auf der n., Acetylcholin auf beiden Seiten gefäßerweiternd. Waren vordere u. hintere Wurzeln unter Schonung der Spinalganglien intradural durchschnitten, so war die Schweißabsonderung auf dieser Seite fast null, Pilocarpin ohne Wrkg., Histamin fast ohne Wrkg., Acetylcholin voll wirksam auf die Gefäße. Die sensiblen u. sympath. Fasern waren dabei intakt geblieben! In allen diesen Fällen gingen Schweißabsonderung u. Gefäßrk. qual. u. quant. parallel, so auch gegenüber *Adrenalin*. Sie fehlten bei Muskelatrophie u. Muskelinaktivität. — Die Stärke des Blutstroms in der Pfote entscheidet bei gegebenem zentralen Reiz über den

Effekt auf die Schweißdrüsen. — Die abnorm starke Schweißabsonderung durch Pilocarpin nach Degeneration der sympath. Fasern erklärt sich aus dem Fehlen der n. sympath. Regulierung der Gefäßweite u. aus Übererregbarkeit der entnervten Drüsenzellen u. Blutgefäße. — Ä. wirkt über die sympath. Bahnen auf die Blutgefäße der Extremitäten der Katze noch nach Erweiterung durch Histamin erweiternd. Beim n. innervierten Bein hebt Ä. aber die Wrkg. des Histamins zunächst auf; unter Urethan ohne Ä. wirkt Histamin gefäßerweiternd an der Extremität. Ä. wirkt also zentral sympath. reizend (Speichelfluß, Schweißproduktion, Adrenalinausschüttung) u. peripher. gefäßerweiternd. (Journ. of Physiol. **60**. 365—78. 1925. Hampstead.) Müller.

W. W. Petrowsky, *Vom Einfluß der Nierensubstanzen auf das Herz und die Gefäße.* In der durch die Niere geflossenen Lockelsg. sind Substanzen enthalten, die die Herztätigkeit bedeutend erhöhen u. gefäßverengernde Eigenschaften besitzen. Diese Substanzen sind therm. Einww. gegenüber stabil, vertragen Kochen u. lassen sich durch Berkefeldkerzen filtrieren. Ob die Wrkg. der Fl. auf den Herzgefäßapp. spezif. ist, ist noch nicht entschieden. (Pflügers Arch. d. Physiol. **210**. 294—99. 1925. Astrachan, Med. Inst.) Wolff.

Miriam Stewart Iszard, *Calcium und Tuberkulose. Ein Satz zum hygienischen Verständnis des Einflusses eingeatmeten Staubes auf eine spezifische Infektion der Lungen.* Wenn bei Kaninchen die Tuberkelbazillenapplication einer Kalk-Staub-Inhalation folgt, wird die Manifestation der Tuberkulose nur um wenige Zeit oder gar nicht verzögert, während eine Kalkstaubinhalation den Ausbruch einer vorher gesetzten Tuberkulose deutlich verzögert. (Journ. Ind. Hygiene **7**. 505—30. 1925. Pennsylvania, Inst. für Hygiene u. öffentl. Gesundheitswesen.) Hückel.

Anton Kropatsch, *Erfahrungen mit „Aurophos", einem neuen Goldpräparat zur Behandlung des Lupus erythematosus und vulgaris.* Verss. mit *Aurophos* (Herst. Cassella, Frankfurt a. M.), einer Kombination von Na- u. Au-Verbb. der aminoarylphosphinigen Säure u. der $H_2S_2O_3$. Intravenös angewendet, ist das Präparat ein wichtiges Therapeutikum zur Behandlung des Lupus erythematodes, seine Giftigkeit ist offenbar geringer als die des *Krysolgans.* (Wien. klin. Wchschr. **38**. 1239 bis 41. 1925. Wien, Lupusheilstätte.) Frank.

R. Deußing, *Zur Behandlung der Salvarsanvergiftungen mit Natriumthiosulfat.* Bei *Salvarsan*vergiftungen, wie hochgradiger Dermatitis u. dergleichen, bewährten sich wiederholte Gaben von $Na_2S_2O_3$. Bei leichteren Fällen dreimal täglich je 1 g per os, in schwereren Fällen intravenöse Injektionen bis zu 2 g pro dosis. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1824—25. 1925. Wandsbeck, Städt. Krankenh.) Frank.

B. A. Photakis, *Über einen perakuten Todesfall nach intravenöser Neosalvarsan-Injektion.* Bericht über einen Todesfall nach intravenöser Injektion von 0,9 g *Neosalvarsan.* Bei einer 20jährigen Frau, die bereits eine Reihe von Injektionen erhalten hatte, trat 10 Min. nach der kunstgerecht ausgeführten Injektion der Tod ein. Vf. nimmt an, daß das Salvarsan aus unbekannten Gründen nicht allmählich, sondern schnell in seine Komponenten zerlegt wurde u. daß das frei gewordene As wegen seiner großen Menge die perakute Vergiftung verursachte. In den verwendeten 0,9 g Neosalversan sind 289 g As enthalten, während nach Kunkel als minimale letale Dosis 60 mg As angegeben werden. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **6**. 363—65. 1925. Athen, Univ.) Frank.

B. A. Houssay und **P. Mazzocco**, *Wirkungsmechanismus der Schlangen- und Skorpiongifte auf den quergestreiften Muskel.* Während der Giftkontraktur durch verschiedene Schlangengifte steigt die Menge des anorgan. freien P u. des *Laktacidogens* (Embden). Im Verlauf der Muskelvergiftung bildet sich *Milchsäure.* Milchsäurezusatz verhindert die Milchsäureentw. u. gleichzeitig die Kontraktur. In der

Suspensions-Fl. nimmt *K* zu. (C. r. soc. de biologie **93**. 1120—22. 1925. Buenos Aires, Inst. de physiol.) Oppenheimer.

M. Duyster, *Kurze Übersicht einiger niederländisch-indischer Pflanzen, die giftig sind oder giftige Bestandteile enthalten.* Besprochen werden Eigenschaften u. Giftwrkg. zahlreicher Vertreter aus den verschiedenen Pflanzenfamilien. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie **2**. 377—82. 422—30. 470—79. 1925.) Groszf.

A. Rémond, M. Sendrail und **Lassalle**, *Die Veränderungen im Ionengleichgewicht des Plasmas im Verlauf des experimentell erzeugten Carcinoms.* Im präcancerösen Stadium (Verss. an Kaninchen) sind die p_H-Werte des Plasmas erniedrigt. Die Alkalireserve steigt im allgemeinen an. Der Ca-Gehalt fällt. Bei regressiven Tumorveränderungen kehren alle Werte zur Norm zurück. (C. r. soc. de biologie **93**. 1061—63. 1925.) Oppenheimer.

F. Silberstein, Johann Freud und **Tibor Révész**, *Blutzuckerspiegel und Carcinom.* Bei ihren Verss., inoperable Carcinome durch große *Insulin*dosen zu beeinflussen, beobachten Vff., daß fortgesetzte Insulinbehandlung trotz einer an Kohlenhydraten armen Ernährung zu einer wesentlichen Steigerung der Reduktionswerte im Blute führt. (Klin. Wchschr. **4**. 2252. 1925. Wien, Univ.) Frank.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. Lillig, *Über die Glykoside der Digitalisblätter und -samen.* Überblick über die wichtigsten Forschungsergebnisse der *Digitalisglykoside* u. über die bekannteren Digitalisspezialpräparate. (Apoth.-Ztg. **40**. 1236—37. 1263—65. 1925.) Jung.

G. Barel, *Über Herabsetzung der Perkolationsdauer.* Die Verfasserin gibt die Versuchsdaten, die mit *Hydrastiswurzel*, gelber u. roter *Chinarinde* erhalten wurden, wieder u. findet auch hieran die Brauchbarkeit des neuen Verf. (vgl. Bridel u. Barel, Journ. Pharm. et Chim. [8] **2**. 49; C. **1925**. II. 1470) bestätigt. (Journ. Pharm. et Chim. [8.] **2**. 476—84. 1925.) Harms.

E. Collard fils, *Haltbarkeit der Jodtinktur.* Die nach der Vorschrift des Codex hergestellte *Jodtinktur* ist unter den gewöhnlichen Umständen von guter Haltbarkeit. (Ann. chim. analyt. appl. [2] **7**. 292—93. 1925.) Rühle.

N. Schoorl, *Aufbewahrung von Saccharas ferricus.* Ein Präparat verlor bei Aufbewahrung in zu feuchter Luft seine kolloide Löslichkeit. Die Grenze liegt zwischen den relativen Luftfeuchtigkeitswerten 0,30—0,60. Ein Gehalt des Präparates an W. von 1,0% u. mehr ist verhängnisvoll, 0,5% u. weniger nicht mehr. Zu empfehlen ist Aufbewahrung in einer Kalkstopfenflasche. (Pharm. Weekblad **62**. 1210. 1925. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln und Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln.* 12. (11. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel. **47**. 442; C. **1924**. II. 1713.) *Renecin*, 0,37% feste Stoffe, vorwiegend $CaSO_4$ u. $CaSO_3$. — *Zubereitungen* unter verschiedenen Bezeichnungen von H. Koschminski, so Hustentropfen, ferner verschiedene Mittel von Dr. H. Oppermann in Berlin werden einzeln besprochen. — *Wavcurl* zur Erzeugung gelockten Haares, hauptsächlich Na_2CO_3, *Eyclashin* zur Verlängerung der Augenwimpern, parfümiertes weißes Vaselin. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **49**. 120—25. 1925. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt.) Groszfeld.

—, *Spezialitäten und Geheimmittel. Antisolan* (Emplastra G. m. b. H., Bingen), Thymol, Menthol, äther. Öle u. Salbengrundlage. — *Assmanogen* (Allgem. Radiogen A.-G., Berlin NW), Tabletten aus Assmannshauser Quellsalz, Li-Quelle, mit Zusatz von Radiumsubstanzen, Emanationsabgabe von 360 Eman. — *Belliston* (Dr. Busche, Hamburg 36), aus den Gehäusen der Jugendformen von Stenogyra decolleta, soll Ca, P, J u. SiO_2 enthalten, an Stelle von Lebertran. — *Bramblau*

(Bram, Oelzschau bei Leipzig), 1 Teil Pepsin (5000 fach) u. 2 Teile Tetramethylthioninchlorhydrat, Darmentkeimungsmittel. — *Campher-Lösung „Höchst"* (Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.), 10- u. 20%ige Lsg. von synthet. Campher, Marke Höchst, in Diäthylin, einem Glycerinester, zu Injektionen, subcutan u. intramuskulär. — *Chefas-Kissen* (Ajotha G. m. b. H., Breslau 5), Fe 0,0171, Ca 0,0055, P 0,0065, Na 0,0464, S 0,0245, SiO_2 u. Cu Spuren. Au Hauch, Kohlenhydrate 4,860, Fett (Eigelb) 0,04, Nervennahrung in Kissenform. — *Cuprosol-Lösung H* (Serinol-G. m. b. H., Bonn a. Rh.), eine modifizierte Dimethylglykokoll-Cu-Lsg., intravenös bei Lungen- u. Kehlkopftuberkulose. — *Diasana-Schokolade* (Diasana G. m. b. H., Berlin), 55% Kakao u. 45% chem. umgewandelter, für Zuckerkranke völlig unschädlicher Zucker, für Diabetiker. — *Ekzebrol* (E. Tosse & Co., Hamburg), 20%ig. Traubenzuckerlsg., die in je 10 ccm 1 g $SrBr_2$ gelöst enthält, in Ampullen mit 10 ccm, keimfrei. — *Endokrin-Kraftsalz*, Vollsalz nach Dr. med. Madaus (Dr. Madaus & Co., Radeberg), von der Zus. des natürlichen Salzgehaltes des gesunden Blutes. — *Eufosyl* (Eufosyl-G. m. b. H., München 31), eine Art Ichthyolerzeugnis, Salbe, kolloide Lsg., Collodium u. Wundpulver. — *Furunkoval* (Emplastra-G. m. b. H., Bingen), Pb-Acetat u. PbO, bei Karbunkel- u. Furunkel-Erkrankungen. — *Furusana* (Max to Baben, Cuxhaven), gegen Furunkulose, Karbunkel, Schweinsbeulen. — *Gebißhaftsalbe Prosa* (Chem. Fbk., Glückstadt), weiß, gelbliche, ziemlich feste, wenig nach Kautschuk riechende Salbe, zur Entfernung von Reizzuständen im Munde, Magenbeschwerden usw. — *Go-ban* (Merz-Wke., Frankfurt a. M., Rödelheim), Tabletten aus Phenacetin, Pyrazolon salicyl., Na-Salicylat, Dimethylpyrazolon, Coffein. — Na-Benzoat, Chinin. hydrocal., Antipyretikum, Antineuralchic. — *Haemokrinin* (Sächs. Serumwerk, Dresden), Tabletten, die das von den Epithelkörperchen abgesonderte spezif. Hormon (*EK*-Hormon), das im Blut kreist u. eine Schutzwrkg. auf eine Reihe von Organen ausübt, enthalten. — *Massan* (Emplastra-G. m. b. H., Bingen), Thymol, Menthol u. äther. Öle, Gleitsalbe. — *Meta-Salwosi* (Bombastus-Werke, Freital Zauckerode), Extr. Fol. Salv., Extr. Meliss., Ol. Menth. pip., Ol. Rosae, Ol. Caryophyll., Tinct. Cinnam, Tinct. Chin., farblose aromat. Tinktur, Spir. Vini conc., mit 1—3%ig. Salbeiblätterabkochung zu Spülungen. — *Novemplast* (Emplastra G. m. b. H., Bingen), Pb-Acetat u. PbO, bei Quetschungen usw. — *Philonin* (Promonta, Hamburg), nach F. Schlunk, Borsäure, Perubalsam, AgS, Trypaflavin u. Cu-jodorthochinolinsulfon. — *Radex* (Efeka-Neopharm A.-G., Hannover), *Silber*: Marienbader Salz, Aloeextrakt, Rhabarberextrakt, Sagradaextrakt, *Braun*: Extr. Fuci, Sagradae, Frangulae, Entfettungsmittel. — *Sanophorin* (Chem. Fbk. Reisholz G. m. b. H., Reisholz bei Düsseldorf), Tabletten mit 40% leicht verdaulichem, S-reichem Eiweiß, gegen S-Verarmung des Körpers u. krebserregende Schädlichkeiten. (Apoth.-Ztg. **40**. 1143—44. 1925.) Dietze.

Erich Wirth, *Das Trübwerden von Borwasser.* Das Trübwerden von Borwasserproben (3%ig.) konnte auf das Vorhandensein von Torulahefen zurückgeführt werden. In erster Linie ist die Luft als Überträgerin der Keime anzusprechen. (Münch. med. Wchschr. **72**. 2019. 1925. Heidelberg, Univ.) Frank.

Stoyan Mileff, Lyon, Frankreich, *Pulver für Zahnzemente*, bestehend aus ZnO, gepulvertem Kolophonium, Trioxymethylen u. Aristol (Dijoddithymol). — Im Gebrauch wird das homogene Pulver mit einer aus $H_4P_2O_7$ u. W. bestehenden sirupösen „Fl." innig vermischt u. bis zur gewünschten Konsistenz durchknetet. (**F. P. 594685** vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Schottländer.

Louis St-Onge, Notre-Dame-du Lac, Quebec, Canada, *Haartonicum*, bestehend aus sterilisiertem W., $Na_2B_4O_7$, Alaun, canad. Fichtenrindenextrakt u. NH_3. (**Can. P. 248185** vom 29/3. 1924, ausg. 31/5. 1925.) Schottländer.

G. Analyse. Laboratorium.

Agustin Plana Sancho, *Noch etwas über die Mißstände der industriellen Analysen.* (Vgl. Mira, Quimica e Industria **2**. 174; C. **1925**. II. 2177.) (Quimica e Industria **2**. 283—87. 1925.) Hantke.

Hanor A. Webb, *Das Einrichten eines kleinen chemischen Laboratoriums.* Aufzählung der nötigen Einrichtung, Apparate, Chemikalien u. Bücher. (Journ. Chem. Education **2**. 353—62. 1925. Nashville [Tenn.], G. Peabody Coll. for Teachers). Behrle.

W. L. Evans, J. B. Peterson, H. B. Hass, G. P. Hoff und **J. E. Day**, *Die Bestimmung der Formel der Kohlensäure.* Beschreibung u. Abbildung der Apparatur als Laboratoriumsaufgabe für Chemiestudierende. (Journ. Chem. Education **2**. 932 bis 35. 1925. Columbus [O.], Ohio State Univ.) Behrle.

A. J. Hopkins, *Eine Methode zur Kalkulation einiger quantitativer Probleme.* Schnelle Lösungen werden für folgende analyt. Probleme gegeben: Die Berechnung 1. der Anzahl ccm einer 0,2-n. $AgNO_3$-Lsg. zur Fällung des Cl in NaCl, 2. des Vol. von konz. NH_4OH, das zur Fällung des Fe von Mohrschem Salz nach dessen Oxydation nötig ist, 3. der ccm an konz. HNO_3, die zur Oxydation obigen Eisens nötig sind. (Journ. Chem. Education **2**. 344—46. 1925. Amherst [Mass.], Amherst Coll.) Behrle.

R. F. Mehl, J. L. Whitten und **D. P. Smith**, *Herstellung von reinen Magnesiaapparaten im Laboratorium.* MgO wird 1 Stde. auf 1800° erhitzt u. nach dem Abkühlen vor Luft geschützt aufbewahrt. Zur Herst. von App. bringt man es in formbaren Zustand durch Vermischen mit einer Lsg. von 12 g Schellack in 80 ccm absol. A. Form an der Luft, dann bei 150° trocknen, dann 3—4 Stdn. bei 1800° glühen. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1171—72. 1925. Princeton [N. Y.].) Grimme.

M. Speter, *Schmelzpunktsbestimmungs-Apparat für mehrere gleichzeitige Bestimmungen.* (Glas u. App. **6**. 194—95. 1925. — C. **1926**. I. 980.) Jung.

D. Vorländer und **Ulrich Haberland**, *Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten.* Die Best. von Schmelz- u. Übergangspunkten vermittels eines elektr. beheizten Mikroskop-Heiztisches der Firma Zeiss wird beschrieben. Tabellen im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2652—56. 1925. Halle, Univ.) Freitag.

Louis E. Dawson, *Ein präziser automatischer Druckregulator.* Es wird ein *Druckregulator* beschrieben, der sowohl für Über-, als auch für Unterdruck verwendet werden kann. Er beruht auf demselben Prinzip wie der in einer früheren Arbeit (Ind. Eng. Chem. **16**. 160; C. **1924**. II. 1698) vom Autor beschriebene. (Journ. Physical Chem. **29**. 1408—14. 1925. Washington, U. S. Department of Agriculture.) Hantke.

Harry Clifford Doane, *Ein Apparat für Leitfähigkeitsversuche.* Abbildung u. sehr kurze Beschreibung. (Journ. Chem. Education **2**. 487. 1925. Grand Rapids [Mich.].) Behrle.

W. H. Chapin und **R. N. Maxson**, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Expansionskoeffizienten von Gasen.* Abbildung u. Beschreibung. (Journ. Chem. Education **2**. 490—93. 1925. Oberlin [O.], Oberlin Coll.) Behrle.

Pierre Jolibois. *Methoden zum Studium der chemischen Effekte des elektrischen Funkens auf Gase bei niedrigem Druck.* Vf. beschreibt eine Vorr., mittels welcher unter Verwendung eines Mac Leod-Manometers die Druckänderungen gemessen werden können, die infolge von Entladungen in Gasen niedrigen Drucks u. der dadurch hervorgerufenen chem. Umsetzungen auftreten. Es werden daneben noch 2 weitere Methoden kurz beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 608—10. 1925.) Frankenburger.

Werner Kolhörster, *Ein neues Fadenelektrometer.* (Vgl. S. 341.) Vf. beschreibt ein von ihm zur Messung der durchdringenden Strahlung konstruiertes Fadenelektrometer, das ohne Temperaturkompensation arbeitet. (Physikal. Ztschr. **26**. 654 bis 657. 1925.) K. Wolf.

G. L. Clark, H. C. Weber und **R. L. Hershey**, *Ein Präzisions-X-Strahlenspektrometer für chemische Untersuchungen.* Beschreibung eines prakt. App. an der Hand mehrerer Figg. Er eignet sich gut für feinste Messungen, die sonst mit dem Mkr. u. dem bloßen Auge nicht sichtbar sind. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1147 bis 50. 1925. Cambridge [Mass.].) Grimme.

George L. Clark, E. W. Brugmann und **S. D. Heath**, *Neue X-Strahlenuntersuchungen der elementaren Struktur von Handelsmetallen.* Beschreibung eines prakt. App. zur mkr. u. spektroskop. Unters. von Metallpulvern u. -dünnschliffen. Alles nähere ergibt sich aus den beigegebenen Mikrophotogrammen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1142—46. 1925. Cambridge [Mass.].) Grimme.

H. Schulz, *Ein einfaches Polariskop.* Das Polariskop besteht aus einer plankonvexen u. einer plankonkaven Linse aus Kalkspat oder einem andern geeigneten Krystall, deren Krümmungsradien entgegengesetzt gleich sind, so daß die Linsen zusammen eine planparallele Platte darstellen. Bei der einen Linse ist die Krystallachse parallel, bei der andern senkrecht zur Linsenachse. Letztere ist dem Auge zugekehrt u. wirkt als Analysator, während beim Durchgang der verschieden geneigten Strahlenbündel durch die erste Linse das Achsenbild des Krystalls erzeugt wird. Das dem ordentlichen Bündel in der zweiten Linse zugeordnete Achsenbild entsteht im Unendlichen, das außerordentliche Bild je nach der Krümmung in endlicher Entfernung vor oder hinter der Linse, so daß es nicht gleichzeitig mit der anvisierten Fläche scharf wahrgenommen werden kann. Fällt natürliches Licht auf die Platte, so tritt das Achsenbild nicht auf, während bei geringer Beimischung von polarisiertem Licht farbige Ringe deutlich hervortreten. Der Helligkeitsgewinn gegenüber der Savartschen Doppelplatte mit Polarisationsprisma beträgt etwa 40%. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45**. 539. 1925. Berlin-Lichterfelde.) Böttger.

Carl Müller, *Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte.* Vf. beschreibt ein Verf., um spektrale Effekte, insbesondere spektrale Durchlässigkeitskurven, z. B. von Farbstoffen u. Farbgläsern exakt aufzunehmen. Neben der durch die Untersuchungssubstanz veränderten Energiekurve werden noch Empfindlichkeitskurven verschiedener Teilintensitäten der ungeschwächten Strahlung erzeugt, wodurch Abweichungen hinsichtlich der Proportionalität der Registrierausschläge ausgeglichen werden. Zur Ausschaltung schleichender Empfindlichkeits-, Intensitäts- u. Nullpunktsänderungen werden die Kurven punktweise im period. Wechsel erzeugt, indem man in raschem Wechsel Intensitätsmarken durch die zu untersuchende Substanz u. die, die Koordinatenkurven ergebenden Schwächungsmittel erzeugt. Auf diese Weise lassen sich mit einer behelfsmäßigen Apparatur, z. B. 4 Durchlässigkeitskurven nebst 5 Koordinatenlinien über 50 Wellenlängen hin in weniger als 30 Min. registrierend festlegen. Die Schwächungskurven werden mittels Verwendung rotierender Sektoren erzeugt. Die Messung der Strahlungsintensität erfolgt vorteilhaft mit lichtelektr. Zellen. (Ztschr. f. Physik **34**. 824—32. 1925. Physikal.-techn. Reichsanstalt, Charlottenburg.) Frankenburger.

F. **Henning**, *Die effektive Wellenlänge von Lichtfiltern und die Methoden zu ihrer Bestimmung, insbesondere bei der optischen Pyrometrie.* In einer umfangreichen mathemat. Entw. wird eine Formel für die Berechnung der effektiven Wellenlänge, deren Kenntnis namentlich bei den in der opt. Pyrometrie benutzten Lichtfiltern von Wichtigkeit ist, abgeleitet. Ferner wird ihre experimentelle Ermittlung nach

verschiedenen Methoden beschrieben. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45**. 530—38. 1925. Charlottenburg.) Böttger.

Carl Pulfrich, *Über einen Zusatzapparat zum Stufenphotometer, der zur bequemeren Ermittelung des Farbtones einer Farbvorlage dient, und daran anschließend Forderung eines gleichabständigen Farbenkreises.* (Vgl. Ztschr. f. Instrumentenkunde **45**. 109; C. **1925**. II. 218.) Der in der Abhandlung eingehend beschriebene App. ist nahezu ausschließlich zur Ermittelung des Farbtones nach der direkten Methode bestimmt, bei der die Farbvorlage mit der tunlichst farbtongleichen Farbe des Farbenkreises verglichen wird u. die noch bleibenden Unterschiede durch einen entsprechenden Zusatz von Weiß oder Schwarz zu der einen oder andern Farbe ausgeglichen werden. Die Anregung zu der in der Abhandlung beschriebenen Anordnung ist von A. O. Krüger, Leiter der deutschen Werkstelle für Farbkunde in Dresden, auf Grund seiner Arbeiten mit einem Stufenphotometer gegeben worden. Die Anwendung der direkten Methode zur Best. des Farbtons macht die bisherige Forderung, daß die im Farbenkreis einander diametral gegenüberstehenden Farben Gegenfarben sein müssen, gegenstandslos, so daß sich die Forderung einer tunlichst vollkommenen Gleichabständigkeit der einzelnen Farbstufen in den zur Messung des Farbtones dienenden Farbstreifen leichter erfüllen läßt. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45**. 521—30. 1925. Jena.) Böttger.

J. Plotnikow, *Über die Konstruktion des Thermophotometers.* Es wird das Plotnikowsche Thermophotometer beschrieben, das zur Messung der strahlenden Energie den gasthermometr. Ausdehnungseffekt benützt. Werden die aus Pt-Blech bestehenden, mit Ruß bedeckten Strahlungsempfänger in zwei gleichen Glasreservoiren z. B. verschieden stark bestrahlt, dann bewegt sich ein Xyloltröpfchen, das sich in einer zwischen diesen Glasreservoiren befindlichen Kapillare frei bewegen kann, nach der Richtung der schwächeren Belichtung. Mit diesem App. läßt sich photometrieren u. in absol. Maße messen jede beliebige Strahlungsart, die stärksten u. schwächsten Lichtquellen, verschiedenfarbiges Licht, ferner Wärmestrahlen, sichtbare u. ultraviolette Strahlen mit Zuhilfenahme entsprechender Lichtfilter, ferner auch Röntgenstrahlen mit dazu besonders präparierten Strahlungsempfängern u. einem starken Mikroskop. Die Empfindlichkeit des App. ist sehr groß. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 528—30. 1925.) Sittig.

H. Rosenberg, *Über die Zuverlässigkeit der Angaben von Registrierphotometern mit Photozellen.* (Vgl. Koch, S. 731.) Es wird betont, daß die von dem Vf. durch Beobachtungen an seinem Instrument abgeleitete Fehlerquelle (Ermüdungs- u. Erholungseinflüsse) für alle nach dem gleichen Schaltungsschema arbeitenden photoelektr. Mikrophotometer registrierender Art von Bedeutung ist. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **45**. 540—41, 1925. Tübingen.) Böttger.

Walter Parri, *Ein merkwürdiger Indicator.* Es handelt sich um *Methylennitrosophenylhydrazon*, leichte dunkelrote Krystalle, hergestellt durch Kochen von 6 g Phenylhydrazin mit 1 g Paraformaldehyd u. 20 ccm W., Behandeln der öligen Abscheidungen mit 6 g $NaNO_2$ u. 20 ccm W. u. darauffolgendes Ansäuern mit Essigsäure. Wird verwandt in 10%ig. alkoh. Lsg. Wird beim Titrieren starker 2-bas. Säuren beim Übergang in die Monobasizität orange, mit Alkalien rot, mit sauren Salzen schwacher Säuren oder Phenole gelb. Er eignet sich deshalb zur Titration von Alkaloiden, organ. Basen, CS_2, organ. Ester, freier u. halbgebundener CO_2, $B(OH)_3$ u. seinen Salzen, sowie Phenolen. Beispiele im Original. (Giorn. Farm. Chim. **74**. 225—30. 1925.) Grimme.

E. Collard fils, *Haltbarkeit von titrierten Lösungen von Natriumhyposulfit.* Eine $^1/_{10}$-n. Na-Hyposulfitlsg. hatte sich $3^1/_2$ Jahr lang unverändert erhalten. (Ann. chim. analyt. appl. [2] **7**. 291—92. 1925.) Rühle.

Rob. Jungkunz, *Zur Frage der Haltbarkeit von Natriumthiosulfatlösungen.* (Vgl. Davidsohn, Seifensieder-Ztg. **52**. 639; C. **1925**. II. 1592.) Nach Besprechung der diesbezüglichen Literatur wird auf Grund sämtlicher die Haltbarkeit beeinflussenden Umstände empfohlen: nur geprüftes bzgl. selbstgereinigtes Thiosulfat zu verwenden, Einfluß der CO_2, sowie der Glasalkalität auszuschalten, die Lsg. gegen alle Möglichkeiten geschützt aufzubewahren u. zur Titerkontrolle nur unveränderliche Stoffe zu nehmen. (Seifensieder-Ztg. **52**. 932—33. 951—52. 1925. Basel.) Heller.

Schmolke, *Vorrichtungen zur Bestimmung der spezifischen Wärme und des Heizwertes.* Es werden einige neuere Calorimeter zur Best. der spez. Wärme bei sehr tiefen Tempp. u. des Heizwertes von festen u. fl. Brennstoffen beschrieben. (Die Wärme **48**. 539—42. 1925. Berlin.) Neidhardt.

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. C. Wagner, *Die Wertbestimmung von Chloraten.* Exakte Nachprüfung der verschiedensten Methoden u. zwar a) volumetr. Methoden von Bunsen, Kolb u. Davidson, Ditz sowie die Ferrosulfatüberschußmethode; — b) gravimetr. Methoden durch Red. zu Chlorid durch Verbrennen mit NH_4Cl, durch Verdampfen mit HCl u. durch SO_2 u. Fällung als AgCl. Es ergab sich, daß nur die Methode von Kolb u. Davidson ungenaue Werte gibt, welche stets zu hoch ausfallen, alle anderen sind prakt. gleichwertig. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1183—86. 1925. Philadelphia [P. A.].) Grimme.

Cecil O. Harvey, *Die Reduktion von Chlorsäure und Chloraten durch Ferrosulfat.* Sie beruht auf der Red. der $HClO_3$ durch Ferrosulfat, das sich mit HJ wieder oxydiert unter Freiwerden von Jod, das mit Thiosulfatlsg. zurücktitriert wird. Man gibt zu 10 ccm der Chloratlsg. (etwa 0,2-n. oder weniger) 25 ccm der sauren Ferrosulfatlsg. ($FeSO_4$ gel. in etwa 3-n. H_2SO_4, 0,1-n. an Reduktionsvermögen) u. 5 g KJ, verschließt die Flasche dicht, läßt 20 Min. im Wasserbade bei 45—50° stehen, kühlt ab, gibt 50 ccm frisch gekochtes W. zu u. titriert mit 0,1-n. Thiosulfat. Ein blindes Verf. mit 10 ccm W. an Stelle der Chloratlsg. muß nebenher ausgeführt werden. (Analyst **50**. 538—43. 1925.) Rühle.

Robert F. Le Guyon und **Raoul M. May**, *Methode zur raschen Bestimmung von Phosphaten.* Vff. fällen die *Phosphate* mit einem Überschuß von $AgNO_3$ in Ggw. von $Na(CH_3COO)_2$. Der Nd. wird gewaschen u. in konz. HNO_3 gelöst, u. in dieser Lsg. das $AgNO_3$ nach Volhard bestimmt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1291—93. 1925.) Lasch.

—, *Neue Methode zur Bestimmung von Gasen in Metallen.* Vom Bureau of Standards ist kürzlich eine sehr genaue Methode zur Best. von O_2 u. H_2 aufgestellt worden (bis $^1/_{1000}$ g O_2 u. $^1/_{10\,000}$ g H_2 auf 100 g Fe). Das Metall wird in eine geschmolzene Silicatröhre gebracht, die Röhre evakuiert, darauf das Analysenstück in einem Hochfrequenz-Induktionsofen geschmolzen u. alle aus dem Metall freiwerdende Gase gesammelt u. gewogen. (Iron Age **116**. 1253. 1925.) Wilke.

A. Guntz und **F. Benoit**, *Über die Analyse einiger Lithiumerze.* Es werden Bestimmungsmethoden für Li-haltige Erze wie *Triphan*, *Lepidolit*, *Amblygonit* besonders in bezug auf SiO_2 u. die *Alkalien* angegeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1294—97. 1925.) Lasch.

Leonia Kriss, *Über die nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium.* II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. **158**. 203; C. **1925**. II. 752.) Bei Nachprüfung der Methode von Rona u. Kleinmann (Biochem. Ztschr. **137**. 157; C. **1923**. IV. 83) ergab sich, daß unter den Bedingungen, unter welchen Trübungen in Blutaschelsgg. erzeugt wurden, die mit NH_4Cl versetzt waren, Mg-Ionen nicht in die Trübungen eingingen; die Werte dieser Autoren stellen also den Ca-Gehalt dar u.

nicht die Summe der Erdalkaliionen. Dagegen erwies sich die Ferrocyanidfällung nach Feigl u. Pavelka (Mikrochemie 2. 85; C. **1924**. II. 2538) für die nephelometr. Best. nach Kleinmann sehr geeignet; sowohl Mg u. Ca allein als auch beide Ionen nebeneinander ließen sich mit einer Ca-Standardlsg. vergleichen u. genau bestimmen. Sind beide Ionen in Lsg., so wird in einem aliquoten Teil die Summe von Ca u. Mg bestimmt, in einem 2. Teil nach Zusatz von NH_4Cl das Ca allein mittels Na-Sulforicinat. (Biochem. Ztschr. **162**. 359—65. 1925. Lemberg, Univ.) Wolff.

S. Ellman, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Mercurijodid, Mercurichlorid und einigen anderen Mercuriverbindungen.* Die titrimetr. Best. der meisten Mercuriverbb. mit $^1/_{10}$-n. KSCN versagt bei HgJ_2 u. $HgCl_2$, da die Halogensalze an der Titration mit teilnehmen u. HgJ_2 in W. u. Säuren unl. ist. HgJ_2 kann in schwach saurer oder neutraler Lsg. 1. gravimetr. oder 2. volumetr. leicht folgendermaßen bestimmt werden. 1. HgJ_2 wird in einer 20%ig. KJ-Lsg. gelöst. Durch H_2S wird HgS quantitativ gefällt, schwefelfrei gewaschen, getrocknet u. als Sulfid gewogen. 2. Im H_2SO_4-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes HgJ_2 wird in 20%ig. KJ-Lsg. gel., die Lsg. mit W. verd. u. mit H_2S gesätt. Der Nd. wird mit $^1/_{10}$-n. J-KJ-Lsg. im Überschuß auf dem Wasserbad behandelt u. unverändertes Jod mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ titriert nach den Gleichungen:

$$HgS + J_2 = HgJ_2 + S; \quad HgJ_2 + 2KJ = K_2HgJ_4.$$

Die Methode ist auch anwendbar auf $HgCl_2$, Mercuriamminverbb., *Donovans Lsg.* (Liq. Arseni et Hydrargyri Jodidi), *Mayers Reagens* (Lsg. von HgJ_2 in KJ) u. *Nesslers Reagens*. Zur Best. von Hg in Donovans Lsg. müssen die beiden Sulfide mit Sodalsg. ausgewaschen werden zur Entfernung von As_2S_3. Nesslers Reagens ist zur Best. von Hg vorher mit HCl anzusäuern. Die Lsg. von Hg darf weder zu konz., noch zu verd. sein, da sonst Hg nicht quantitativ fällt oder kolloidal ausgeschieden wird. (Amer. Journ. Pharm. **97**. 672—74. 1925.) Haevecker.

Pierre Jolibois und **Robert Bossuet**, *Das Aufsuchen von Spuren Gold durch Spektrographie.* Um Spuren *Au* nachzuweisen, wird sowohl das Funken- als auch das Bogenspektrum verwendet. Das letztere wird erzeugt, indem die Substanz in die etwas ausgehöhlte positive Kohle einer Bogenlampe gebracht wird. — Von den Spektrallinien des Au sind 3 besonders hervorstechend u. von diesen eignet sich zur Analyse diejenige am besten, die einer Wellenlänge von 2428,1 entspricht. Spaltöffnung 0,05 mm, Expositionsdauer 1 Minute. — An Verss. mit Legierungen *Au-Pb* u. *Au-Ag* wird festgestellt, daß durch das Funkenspektrum noch 10^{-1}% Au = 10 g in der Tonne nachgewiesen werden kann, so daß zum Nachweis die Kupellation vermieden werden könnte. Durch das Bogenspektrum können noch $2 \cdot 10^{-3}$ mg% = 20 mg in der Tonne nachgewiesen werden. — Sehr verd. Au-Lsgg. wird zuerst $HgCl_2$ oder $BiCl_3$ zugesetzt u. das Gemisch mit H_2S gefällt. In dem Sulfid-Nd. wird das Au durch Funkenspektrum nachgewiesen. Empfindlichkeit: 10^{-3} mg. — Elektrolytisch wird das Au aus verd. Lsgg. an einer Bi-Kathode abgeschieden u. dann spektograph. bestimmt. — Der Nachweis in Erzen ist deshalb schwierig, weil das bisher zum Schmelzen verwendete PbO stets Spuren Au enthält. Vff. schlagen vor, das Pb durch Bi oder Sb zu ersetzen. (Bull. Soc. Chim de France [4] **37**. 1297—1304. 1925.) Lasch.

C. C. D., *Die vollständige Messinganalyse.* III. *Eisen, Aluminium, Zink, Nickel und Kobalt.* (II. vgl. S. 449.) Das Filtrat der Cu-Gruppe kann nun Mn enthalten. Es wird im folgenden nicht mitbestimmt, da es direkt ermittelt wird. Enthält die Legierung vermutlich kleine Mengen Ni, Co u. Mn, so muß bei einwandfreier Analyse das CuS nochmal gefällt werden. — Das Filtrat der Cu-Gruppe wird mit Br_2 versetzt bis Färbung eintritt, mit NH_3 neutralisiert, NH_4Cl u. überschüssiges Ammoniumacetat zugefügt u. gekocht, der abgesetzte Nd. abfiltriert, Zn-frei gewaschen u. in verd. HCl wieder gelöst. Die Lsg. wird dann auf ein bekanntes

Vol. gebracht u. in 2 Hälften geteilt. — In der einen Hälfte wird Fe, das nur in geringen Mengen vorhanden ist, am besten mittels Kaliumsulfocyanat u. Ä. colorimetr. bestimmt. In der anderen Hälfte wird die freie Säure neutralisiert, Natriumthiosulfat zu Red. von Ferri- in Ferrosalz u. dann im Überschuß zugesetzt u. gekocht. Neben Al scheidet sich auch S aus, was bei kleinen Al-Mengen sehr vorteilhaft ist, da hierdurch ein gutes Auswaschen ermöglicht wird. Schließlich wird gravimetr. Al_2O_3 ermittelt. Da Cr prakt. nicht in den zu untersuchenden Legierungen vorkommt, so braucht man es nicht zu berücksichtigen. Im Filtrat des Acetatnd. wird Zn als Zinkammoniumphosphat, im Zn-Filtrat Co mit Nitroso-β-naphthol u. Ni mit Dimethylglyoxim bestimmt. (Metal Ind. [London] **27**. 427—28. 1925.) Wilke.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Kabelik, *Die Nephelometrie des Serums.* Vf. untersucht gemeinsam mit **Lednický** die *Nephelometrie des Serums* (vgl. Kolloid-Ztschr. **32**. 12; C. **1923**. IV. 569). Beim Verd. eines Serums mit physiol. NaCl-Lsg. sinkt der Tyndall-Effekt langsamer als der Verd. entspricht; manchmal tritt sogar Verstärkung ein (vgl. **Kiyotaki**, Biochem. Ztschr. **128**. 354; C. **1922**. III. 86). Dies wird damit in Zusammenhang gebracht, daß ein Agglutinationsserum beim Verd. mit Normalserum nie einen solchen Titer erreicht, wie beim Verd. mit physiol. NaCl-Lsg. Vielleicht führt die Verd. mit NaCl zu einem Zerfall der Kolloidteilchen u. durch Vergrößerung der Oberfläche zu stärkerer Agglutination. — Durch Verd. von Serum mit *NaF-Lsg.* wird der nephelometr. Effekt 4mal größer als mit isoton. NaCl-Lsg. Die Art des Mischens ist von Einfluß. — **K. Stošek** untersuchte Sera von Tieren verschiedener Tiergattungen u. verschiedenen Alters nephelometr. Die Kurven sind für Gattung u. Alter des Tieres charakterist. Bei trächtigen Kühen zeigt ein 2fach verd. Serum ein stärkeres Tyndall-Licht als ein konz. Noch stärker tritt dies bei inaktivierten Seren hervor. Verd. des Serums mit verschiedenen isoton. Salzlsgg. (Ionen der Hofmeisterschen Reihe) zeigt keinen Einfluß auf den nephelometr. Effekt. — Die Verss. wurden von **Žak** fortgesetzt. Er fand zwischen den viscosimetr. refraktometr. u. nephelometr. Kurven von verd. Seren keine Beziehung. — Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wird zwar das Komplement inaktiviert, nephelometr. zeigt sich aber keine Abweichung, während das durch Wärme inaktivierte Serum große Veränderungen zeigt. — **J. Trapl** wendet die Methode von **Stošek** auf Serum von schwangeren u. frisch entbundenen Frauen sowie von Kranken an. Er fand keine diagnost. verwertbaren Unterschiede. Die Labilität des Serums von Schwangeren wird bestätigt. Die von Stošek gefundene Anomalie der Seren von trächtigen Kühen, tritt beim Serum von Schwangeren erst bei stärkerer Verd. auf. — Vf. wendet die Nephelometrie auch auf die Wa.Rk. an u. fand, daß die Trübungs- u. Flockungs-Rkk. sekundäre Vorgänge sein müssen. Die eigentliche Rk. zwischen den Lipoiden des Antigens u. den luet. Reaginen verläuft ohne nephelometr. Veränderungen. Die spezif. Antigene bilden Schutzkolloide für den Cholesterinkern. Nach Ausfällung der Schutzkolloide koagulieren diese Kerne u. rufen Trübungen hervor. — Von **Loutocky** wird noch festgestellt, daß zwischen der Fällbarkeit der Globuline im verd. Serum u. der nephelometr. Kurve kein Parallelismus besteht. Die stärkste Globulinfällung tritt bei einer Verd. 1 : 8 auf, aber auch abhängig vom p_H der Lsg. — Schließlich wurden noch nephelometr. Messungen an den isolierten Serumfraktionen (Globulin-Albumin) ausgeführt. Die Globuline haben immer einen höheren nephelometr. Effekt als die Albumine von gleicher Konz. Der Tyndall-Effekt der Albumine ist 2—3mal geringer, der der Globuline größer als der des Ausgangsserums. Die Kurven der isolierten Fraktionen sind unregelmäßig, woraus geschlossen wird, daß die Fraktionen im Serum strukturchem. aneinander gebunden sind. Auf die nephelometr. Kurve des Serums haben weder Globulin noch Albumin

unmittelbar einen Einfluß. Die Serumfraktionen von inaktivierten Serum zeigen stärkeres Tyndall-Phänomen. Die Globuline eines Serums von Schwangeren zeigen bei Verd. stärkere nephelometr. Trübung, wodurch bewiesen ist, daß die Labilität des Graviden-Serums durch Globuline bedingt ist. — Nach dem Vermischen der Serumfraktionen erhält man denselben nephelometr. Effekt, wie beim analog. verd. Ausgangsserum. (Kolloid-Ztschr. **37**. 274—83. 1925. Olmütz.) Lasch.

Hans Simon, *Über die Bedeutung des Nachweises atoxylresistenter Lipase im Serum bei Pankreaserkrankungen und Anaemia perniciosa.* Verss. ergaben, daß der Nachweis atoxylresistenter Serumlipase nach Rona mit großer Wahrscheinlichkeit eine Pankreasstörung anzeigt. Mit dieser empfindlichen Methode sind schon weniger hochgradige Schädigungen der Bauchspeicheldrüse aufzudecken. Meist wurden gleichzeitig auch die Diastasewerte im Serum als von der Norm abweichend gefunden. Wegen ihrer leichten u. schnellen Ausführbarkeit empfiehlt Vf. die Aufnahme der Methode in die Reihe der Pankreasfunktionsprüfungen. Bei der perniziösen Anämie kann die Bauchspeicheldrüse in funktionelle Mitleidenschaft gezogen werden, sei es, daß Pankreaslipase im Serum anwesend ist, sei es, daß die Diastasewerte erhöht oder beide Fermente in von der Norm abweichender Stärke gefunden werden. (Klin. Wchschr. **4**. 2295—98. 1925. Berlin-Neukölln, Städt. Krankenh.) Frk.

L. Lorber, *Allgemeines Prinzip zur Bestimmung verschiedener Substanzen in den Körperflüssigkeiten.* Das Prinzip beruht darauf, daß die zu untersuchenden Stoffe aus den Körpersäften nicht entfernt werden, sondern die den Titer genau bestimmende Lsg. in das neue Milieu übertragen u. der zu bestimmende Stoff durch den so festgesetzten Titer mit Hilfe einer Gleichung gemessen wird. Man mißt zwei gleiche Teile der Fl. genau ab, setzt zu dem einen Teil eine genau bekannte Menge des zu bestimmenden Stoffes u. führt mit beiden Teilen die Best. nach den allgemeinen Regeln mit spezif. Reagentien aus. In der Formel:

$$x : (x + a) = y : z$$

ist x die in der ersten Portion anwesende Menge, y deren Meßzahl; in der zweiten Portion war $x + a$ anwesend, deren Maß z ist; y, z und a sind bekannt, x kann somit berechnet werden. Das Verf. ist bei der Titrimetrie, bei colorimetr. u. fermentativen Beststs., bei der Nephelometrie u. Eudiometrie anwendbar. (Biochem. Ztschr. **162**. 354—58. 1925. Budapest, Krankenh. d. jüd. Gemeinde.) Wolff.

Berthold Mueller, *Zur Technik des Spermanachweises.* Im Zentrum eines Spermafleckes liegen viel mehr Spermien als in der Peripherie. Vf. empfiehlt, stets zuerst kurzes Macerieren kleiner Zeugstückchen in W. oder Pepsin-HCl-Gemischen vorzunehmen, womit man in vielen Fällen auskommt. Beim Versagen der Färbemethoden wegen zu dicken Stoffes oder bei ihrem negativen Ausfall empfiehlt es sich, die verdächtigen Stoffpartien völlig zu zerschneiden u. 24 Stdn. in dest. W. k. zu macerieren. Zur Vermeidung allzu starker Bakterienwucherung im Macerat u. um die Spermien widerstandsfähiger zu machen, ist es zweckmäßig, nach 4 std. Maceration 1‰ig. $HgCl_2$-Lsg. zuzusetzen. Das Macerat kann dann zentrifugiert u. das Zentrifugat noch einmal untersucht werden. Die Florencesche Rk. fällt noch bei einer wss. Verd. von 1 : 35 positiv aus, kann also am Macerat versucht werden. $HgCl_2$ hindert die Rk. nicht wesentlich, HCHO hebt sie gewöhnlich auf. Die Färbung des lufttrocknen Macerats erfolgt am besten mit Eisenhämatoxylin, am einfachsten u. noch brauchbar nach May-Grünwald. (Dtsch. Ztschr. f. ges. gerichtl. Medizin **6**. 384—91. 1925. Königsberg, Univ.) Frank.

A. Lichtenstein, *Die Bedeutung der quantitativen Urobilinbestimmung für die Diagnose der Cirrhosis hepatis.* Vf. fand, daß bei Lebercirrhose trotz starker Urobilinurie die gesamte Menge *Urobilin*, die mit Urin u. Fäzes ausgeschieden wird, die n. Höchstgrenze nicht oder nur wenig überschreitet, daß ferner die Verhältniszahl *U/F*, welche das Verhältnis zwischen der ausgeschiedenen Menge Urin-Uro-

bilin u. Fäzes-Urobilin darstellt, größer ist, als bei andern Krankheiten mit starker Urobilinurie. Die Verhältnisziffer *U/F* dürfte sich diagnost. bei Lebercirrhose verwenden lassen. (Münch. med. Wchschr. **72**. 1962—63. 1925. Amsterdam, Univ.) Frank.

S. Loewe und **M. Ilison**, *Eine einfache Methode zur biologischen Wertbestimmung von Hypophysenpräparaten.* Auch kleine, einer frisch getöteten Temporaria entnommene Hautstücke zeigen auf den Objektträger in *Ringer*lsg. die Rk. der Metanophoren auf Hypophysenhormon. Durch Auszählen der verschiedenen Zellerregungsformen bei schwacher mikr. Vergrößerung bekommt man ein für vergleichende Messungen brauchbares „Melanophorenbild" unter Ausschaltung von durch Temp., Licht u. ä. etwa hervorgerufener Änderungen. — Die Wrkg. der Hypophysenstoffe hat ihr Maximum nach 15—20 Min. erreicht. Es fehlen dann in 100—200 Pigmentzellen die kugeligen Ruheformen ganz, die Erregungsformen haben alle zugenommen. — So wird die wirksame Grenzkonz. ermittelt. — Ein Vergleich mit dem therapeut. Wirkungswert ist im Gange. (Klin. Wchschr. **4**. 1692. 1925. Dorpat.) Müller.

K. A. Jensen, *Eine neue Methode zur Messung der anfänglichen Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien und deren Anwendung bei der Untersuchung der oligodynamischen Wirkung.* Es handelt sich um eine Modifikation einer schon von Ørskov (Journ. of bacteriol. **7**. 537 [1922]) angegebenen Methode der Reinzüchtung. Bzgl. der Einzelheiten des Verf., dessen Einübung nach Vfs. eigener Angabe recht schwierig ist, muß auf das Original verwiesen werden. Die damit erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das Arndtsche Gesetz auch bei der oligodynam. Wrkg. Geltung hat, indem das wirkende Agens in stärkeren Konzz. abtötend auf Bakterien wirkt, in schwächeren hemmend, in noch schwächeren stimulierend. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **105**. 271—78. 1925. Kopenhagen, Statens Serum Inst.) Sp.

Mingoia Quintino, *Über einige medizinische Extrakte.* Mitteilung über Herst., Bestandteile u. Wertbest. von *wss. Rhabarberextrakt, trocknem Ratanhiaextrakt* u. *äther. Cubebenextrakt.* (Boll. Chim. Farm. **64**. 515—22. 577—81. 1925.) Grimme.

I. M. Kolthoff, *Die Anwendung der Jodcyanmethode zur Titration von Jodid und Ferrosalz in Sirupus jodeti ferrosi.* Das Verf. von Lang (vgl. Kolthoff, Pharm. Weekblad **62**. 878; C. **1925**. II. 2008) eignet sich besonders auch für den vorliegenden Zweck u. liefert auch bei Ggw. von Citronensäure u. Saccharose brauchbare Werte. Arbeitsvorschrift: Zu der zu untersuchenden Fl. mit etwa 0,5 Millimol. FeJ_2 setzt man ein Gemisch von W., 10 ccm 25%ig. H_3PO_4 u. 5 ccm 10%ig. KCN auf 100 ccm u. titriert in einer Flasche mit Glasstopfen oder Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit Permanganat, bis die Fl. gerade schwach rosa ist. Verbraucht seien *a* ccm 0,1-n. Lsg. Dann setzt man etwa 5 ccm n-KJ zu u. titriert mit 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ bei Anwendung von Stärke als Indicator, Ergebnis *b* ccm 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ Jodidgehalt $= b \times 12{,}69$ mg, $Fe^{..} = (a - b) \times 5{,}58$ mg. (Pharm. Weekblad **62**. 910—14. 1925. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

Ugo Cazzani, *Über die Bestimmung von Arsen und Silber in Silbersalvarsan.* As-Best. 0,2 g der Probe werden im Becherglase mit 1 g $KMnO_4$ gemischt, vorsichtig mit 5 ccm 30%ig. H_2SO_4, dann mit 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Einige Minuten stehen lassen, darauf zugeben von verd. H_2O_2 bis zur Entfärbung u. Verd. mit 30 ccm W. Abdampfen bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen, nach dem Abkühlen zugeben von 40 ccm W. u. 2 ccm konz. HCl, Nd. abfiltrieren u. auswaschen mit 10—15 ccm W. Filtrat mit 2,5 g KJ versetzen u. nach 1-std. Stehen mit Thiosulfat titrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat = 0,003748 g As. — Ag-Best. Behandeln von 0,3 g der Probe wie oben mit 2 g $KMnO_4$, 10 ccm 30%ig. u. 10 ccm konz. H_2SO_4. $^1/_4$ Stde. stehen lassen, zugeben von 50 ccm W. u. $FeSO_4$ in kleinen Portionen bis zur dauernden Gelbfärbung. Titrieren mit $^1/_{100}$-n. NH_4CNS-Lsg. 1 ccm = 0,00108 g Ag. (Boll. Chim. Farm. **64**. 513—15. 1925. Mailand.) Grimme.

E. Machiguchi und **S. Shirono**, *Zur Bestimmung des Morphins in Opium.* Da diese Best. nach dem Verf. des japan. Arzneibuches zu niedrig ausfällt, besonders bei morphinarmen Prodd., haben Vff. folgendes Verf. ausgearbeitet: 8 g bei 60° getrocknetes Opiumpulver 1 Stde. mit 2 g $Ca(OH)_2$ u. 80 ccm W. schütteln, durch Filter von ca. 15 cm Durchmesser filtrieren, 50 ccm mit 20 ccm Ä.-Bzl. (8 : 2) u. 1 g NH_4Cl versetzen, 10 Min. leicht umschwenken, 20 Stdn. stehen lassen, Krystalle auf Filter von 9 cm Durchmesser sammeln, mit 20 ccm W. waschen, bei höchstens 60° trocknen, mit 20 ccm Ä.-Bzl. (1 : 1) waschen, erst gelinde, dann bei 96—100° trocknen, in überschüssiger $^1/_{10}$-n. HCl lösen, mit $^1/_{10}$-n. Alkali zurücktitrieren. Morphingehalt = ccm HCl × 0,5704. Eine vergleichende Unters. mit den Verff. verschiedener Arzneibücher ergab teilweise starke Differenzen. (Journ. Pharm. Soc. Japan **1925**. Nr. 524. 1—2.) Lindenbaum.

E. Moness und **P. M. Giesy**, *Ein einfaches Plastometer für die Kontrolle von Zahnkreme.* Es wird ein *Plastometer* beschrieben, bei dem plastisches Material durch den konstanten Druck einer Hg-Säule durch eine enge kalibrierte Capillare gepreßt wird. Die Geschwindigkeit der Bewegung der Substanz ist dann ein Maß für die Plastizität. $\Delta l/\Delta t$ (Δl = die in der Zeit Δt durchlaufene Capillarlänge) ist linear abhängig von P/l, wo P den Totaldruck u. l die Capillarlänge bedeuten. — Die Berechnung der Zugspannung nach Bingham u. Murray (Proc. Am. Soc. Testing Materials **23**. II. 655 [1923]) wird einer Kritik unterzogen. (Journ. Physical Chem. **29**. 1282—88. 1925. Brooklyn, N. Y.) Hantke.

British Drug Houses Ltd. und **H. A. Ellis**, London, *Colorimetrische Bestimmungen.* Auf einer weißen Pappplatte sind eine Anzahl von Kapillarröhren befestigt, welche mit farbigen Vergleichslsgg. von allmählich steigender Farbstärke gefüllt sind. Zwischen den Röhren befindet sich Raum für die zu prüfende Fl., welche in einer ähnlichen Röhre untergebracht ist. Die Beobachtung kann in durchfallendem u. auffallendem Licht erfolgen. Die Einrichtung dient vorzugsweise zur Best. des Säuregehalts von Fll. unter Benutzung von Indicatoren. (**E. P. 235458** vom 12/11. 1924, ausg. 9/7. 1925.) Kühling.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, (Erfinder: **Max Moeller**, Berlin) *Vorrichtung zur Bestimmung von brennbaren Bestandteilen in Gasen mit Hilfe eines zu einer Schraubenfeder gewickelten, elektrisch heizbaren, katalytisch wirkenden Metalldrahtes.* (**D. R. P. 422442** Kl. 421 vom 5/9. 1922, ausg. 1/12. 1925. — C. **1925**. II. 375.) Kühling.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. Buschlinger, *Aluminium als Werkstoff in der Apparatebau-Industrie.* Vf. bespricht die chem. u. physikal. Eigenschaft des Al u. seine Verwendungsfähigkeit für den Apparatebau. Er befürwortet die Schaffung von gesetzlichen Bestst. für die Festigkeitsberechnung der Al-Gefäße. (Apparatebau **37**. 241—42. 253—54. 273—74. 285—86. 297—98. 1925.) Neidhardt.

Martin Strübin, *Das logarithmische Achsenkreuz in der Wärmelehre des chemischen Apparatebaues.* (Chem. Apparatur **12**. 113—14. 136—37. 158—59. 1925. Basel.) Behrle.

Hubert Schulz, *Über Economiser.* Auf die Bedeutung der Economiser für die chem. Industrie wird hingewiesen. Die verschiedenen Systeme werden besprochen. (Chem.-Ztg. **49**. 1017—18. 1925. Potsdam.) Freitag.

Helmut Ostreiter, *Wirtschaftliche Zerkleinerungs- und Mischungstechnik unter Anwendung neuer Hochleistungs-, Zerkleinerungs- und Mischmaschinen.* Ein neues

Zerkleinerungsprinzip besteht darin, daß man eine große Menge kleiner Kugeln mit dem dazwischen befindlichem u. mitwanderndem Mahlgut der Zentrifugalkraft aussetzt u. über eine oder mehrere Mahlbahnen solange treibt, bis der gewünschte Zerkleinerungsgrad erreicht ist. Es soll auf diese Weise gelingen, Stoffe bis zu kolloiden Feinheitsgraden zu vermahlen. Auf die Bedeutung einer derartigen Hochleistungszerkleinerung für die verschiedenen Zweige der chem. Industrie wird unter Anführung von Beispielen hingewiesen. (Chem.-Ztg. **49**. 1018—1020. 1925. Hamburg.) Freitag.

Leo Stein, *Baumwollfiltertücher und ihre Anwendung, Theorie und Praxis.* (Metallbörse **15**. 2297—98. 2325—26. 2353—54. [1925]. Fulda.) Behrle.

K. W. Geisler, *Filter mit ununterbrochener Arbeitsweise.* Filter mit ununterbrochener Arbeitsweise werden gebaut als Trommelfilter, Trommelzellenfilter u. als Planfilter. Einige neuere Ausführungen werden nach ihrem Aufbau u. ihrer Leistungsfähigkeit durch Abbildungen u. Beschreibung erläutert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **69**. 1437—41. 1925. Berlin.) Neidhardt.

J. H. Frydlender, *Fortschritte in der technischen Krystallisation.* (Rev. des produits chim. **28**. 721—28. 757—60. 1925.) Jung.

Walther Deutsch, *Elektrische Gasreinigung.* Vf. gibt einen Überblick über Zweck, industriellen Umfang, Methode u. Geschichte der elektr. Gasreinigung u. erörtert die Theorien der Ladung, Wanderungsgeschwindigkeit u. Abscheidung des Staubes, sowie die Detektorwrkg. des positiven Spitzenstromes u. damit zusammenhängende Störungserscheinungen, an Hand von Kurven u. photograph. Aufnahmen. Zum Schlusse eine Literaturzusammenstellung. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 423—37. 1925.) K. Wolf.

Emil Zopf, *Neues von der elektrischen Gasreinigung.* Beschreibung der vorteilhaften Verwendung von Elektrofiltern nach Cottrell-Möller zur Entstaubung u. Gasreinigung bei der Herst. von Braunkohlenbriketts an Stelle der Naßreiniger oder Zyklone, bei der Brennstoffvergasung in Gasanstalten, Kokereien, Generator- u. Schwelanlagen, wobei z. B. prakt. wasserfreier vorzüglicher Teer gewonnen wird u. infolge des hohen Reinheitsgrades der Gase u. U. die Absorption des Bzl. durch akt. Kohle erfolgen kann, in der Zellstoffindustrie zur Entstaubung der SO_2-Gase u. besonders im Hüttenbetriebe zur Reinigung der Hochofengichtgase (z. B. Bauart Lurgi). (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **29**. 514—17. Gewerbefleiß **104**. 233—36. 1925. Frankfurt a. M.) Wolffram.

W. Landgräber, *Fünfzig Jahre künstliche Kälte.* Vf. gibt ein Bild der geschichtl. Entw. u. der wirtschaftlichen Bedeutung der Kälteindustrie. Die Erreichung sehr tiefer Tempp. eröffnet auch für die wissenschaftliche Erkenntnis über das Wesen u. den Aufbau der Materie neue Gesichtspunkte. (Ztschr. f. ges. Mineralwässer- und Kohlensäure-Ind. **31**. 609—10. 1925. Aubing bei München.) Nd.

Salt Production Syndicate Ltd., Australien, *Extraktion von Salzen aus solche enthaltenden wäßrigen Lösungen.* Man konz. zunächst die Lsgg. bei einer Temp., die unter derjenigen liegt, bei welcher ein oder mehrere der Salze sich abscheiden; hierauf dampft man zwecks Ausscheidung der anderen Salze weiter ein. (**F. P. 596711** vom 9/4. 1925, ausg. 30/10. 1925. Austral. Prior. 10/4. 1924.) Kausch.

Akt.-Ges. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, **Daniel Sakom**, Wiesbaden u. **Paul Askenasy**, Karlsruhe, *Herstellung mehr oder weniger fein verteilter gelatinierender Kolloide*, dad. gek., daß man die gelatinierenden Kolloide in Kühlfl., wie W., Salzlsg. oder wss. Emulsionen, eintreten läßt, welche ein möglichst sofortiges Erstarren gewährleisten. (**D. R. P. 419927** Kl. 22i vom 25/4. 1924, ausg. 12/10. 1925.) Röhmer.

H. Vogel, Premnitz, *Herstellung geschützter, fester Kolloide in löslicher Form*, dad. gek., daß man die mit einem Schutzkolloid hergestellten kolloiden wss. Lsgg. mit einem zweiten Schutzkolloid versetzt, welches mit dem ersteren einen unl., aber wieder peptisierbaren Nd. bildet, u. dann diesen Nd. in üblicher Weise reinigt u. trocknet. (**D. R. P. 422150** Kl. 12n vom 12/10. 1922, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Gordon Campbell Cooke, Paterson, und **Jaroslaw Alois Michal**, Brooklyn, V. St. A., *Mischvorrichtung*, in welcher der Rotor am Umfang Rührflügel u. das umgebende Gehäuse nach innen verlaufende Rührflügel besitzt, welche in die Zwischenräume der Rührflügel des Rotors greifen, 1. dad. gek., daß die Rührflügel schräg zur Achse des Rotors u. schräg zueinander verlaufen. — 2. dad. gek., daß die Größe der Flügel im Verhältnis zur Größe des Rotors sehr gering ist. (**D. R. P. 421843** Kl. 12e vom 15/3. 1924, ausg. 21/11. 1925.) Kausch.

Oskar Ritschel, Duisburg, *Differential-Nadelmischventil* zum Mischen zweier Fll. in gleichbleibendem Verhältnis. (**D. R. P. 421844** Kl. 12e vom 16/1. 1925, ausg. 21/11. 1925.) Kausch.

Petroleum Rectifying Co., San Francisco, Californien, übert. von: **Wynn Meredith**, Alameda, Californien, *Entwässern von Emulsionen durch elektrisch geladene Teilchen.* Man trennt leitende Teilchen von einem isolierenden Medium durch Einbringen elektrisch geladener Teilchen. So kann man W. von Öl trennen. (**A. P. 1562712** vom 14/2. 1921, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Maximilian Esterer, Hamburg, *Vorrichtung zum Zerlegen von aus Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts bestehenden Gemengen*, 1. dad. gek., daß innerhalb eines schräg gelagerten Gehäuses in diagonaler Richtung treppenförmig ansteigende, nach unten rechtwinklig abgebogene Querleisten derart angeordnet sind, daß zwischen je zwei benachbarten Leisten ein Querschlitz entsteht. — 2. dad. gek., daß zwecks Zerlegung von mehr als zwei Bestandteile enthaltenden Gemengen zwei oder mehrere Gehäuse hintereinandergeschaltet sind. — 3. dad. gek., daß zwecks Zerlegung von mehr als zwei Bestandteile enthaltenden Gemengen in einem einzigen Gehäuse zwei oder mehrere durch Querleisten gebildete Treppen mit der entsprechenden Anzahl von Abflußöffnungen für die getrennten Bestandteile hintereinander angeordnet sind. (**D. R. P. 422104** Kl. 12d vom 19/11. 1924, ausg. 25/11. 1925.) Kausch.

Harold Montague Alexander, Alsonbury, Engl., *Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen Zerlegen von aus Flüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichtes bestehenden Gemischen.* (**D. R. P. 422469** Kl. 12d vom 5/10. 1924, ausg. 2/12. 1925. E. Prior. 16/10. 1923. — C. **1925**. I. 2029.) Kausch.

International Sugar and Alcohol Company, Ltd., Frankreich, *Entfernung gefärbter Stoffe oder anderer Verunreinigungen aus solche enthaltenden Lösungen* mit Lignin gegebenenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Säure, Alkali oder Salz. (**F. P. 596919** vom 20/4. 1925, ausg. 4/11. 1925. D. Prior. 26/6. 1924.) Kausch.

Thermokept Corporation, New York, *Entfernung von in Flüssigkeiten eingeschlossener Luft aus ersteren.* Die Fl. wird in zerstäubtem Zustande in ein Vacuum gebracht u. darin bewegt. (**Schwz. P. 108066** vom 4/2. 1924, ausg. 1/12. 1924. A. Prior. 17/2. 1923.) Kausch.

Heinrich Bechhold, Frankfurt a. M. — Niederrad, *Keimsicheres Filter.* 1. Filter, welche von Keimen nicht durchwachsen werden, gek. durch eine Imprägnation mit Metallen oder deren schwer- bezw. unl. Verbb. aus der Gruppe des Ag, Cu u. Hg. — 2. durch Imprägnation mit mehreren der genannten Metalle oder Metallverbb. — 3. gek. durch Zusätze anderer Metalle u. Metallverbb., welche die Wirksamkeit der angegebenen Metalle begünstigen. (**D. R. P. 422903** Kl. 12d vom 12/7. 1919, ausg. 15/12. 1925.) Kausch.

J. Müller, Weissenstein, Österreich, *Porige Massen.* Mischungen körniger oder faseriger Stoffe, wie Quarz, Sand, Glaswolle, Asbest u. dgl., u. in der Hitze erweichender Stoffe, wie Teer, Asphalt, Schwefel u. dgl. werden h. gemischt, unter Druck geformt u. abgekühlt. Die MM. sollen als *Filter*, *Diaphragmen* usw. benutzt werden. (E. P. 235557 vom 6/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 12/6. 1924.) Kühling.

Dingler'sche Maschinenfabrik A.-G., Zweibrücken, *Vorwärmung der durch Filter trocken zu reinigenden Gicht- oder Brenngase.* Nach D. R. P. 387053, dad. gek., daß, statt die Luft unter Druck zu setzen, die zur Verbrennung kommenden Gase unter so hohen Druck gebracht werden, daß sie selbsttätig die zur Verbrennung erforderliche Luft ansaugen. (D. R. P. 421840 Kl. 12e vom 11/5. 1924, ausg. 19/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 387053.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Verfahren zur elektrischen Gasreinigung*, dad. gek., daß das Gas zuerst an Niederschlagselektroden, die in Richtung der Gasströmung verlaufen, entlang fließt u. hierauf durchlässige, quer zur Gasströmung angeordnete Niederschlagsflächen durchströmt. (D. R. P. 422619 Kl. 12e vom 28/2. 1924, ausg. 14/12. 1925.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Abscheidung von Schwebeteilchen aus Gasen*, bei welchem die Gase durch ein elektrostat. Vorfeld geführt werden, 1. dad. gek., daß dieses Vorfeld im Inneren der Reinigungskammer derart angeordnet ist, daß die den Ladeelektroden zunächst strömenden Gasschichten staubfrei erhalten werden. 2. Zur Ausführung des Verf., die Verwendung von den rahmenförmig ausgebildeten Ladeelektroden vorgeschalteten Platten zur Erzeugung des elektrostat. Vorfeldes. (D. R. P. 422263 Kl. 12e vom 5/8. 1919, ausg. 27/11. 1925.) Kausch.

Erich Oppen, Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zur Isolierung elektrischer Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß anstatt der bisher verwendeten Isolierung eine schnurförmige Isolierung verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die schnurförmige Isolierung zwecks Reinigung bewegt wird. — 3. dad. gek., daß durch eine isolierende Schnur besondere Vorr. (Klopfer) betätigt werden. — 4. Vorr. dad. gek., daß die Schnüre derart angeordnet sind, daß sie nur in einer Ebene schwingen können. — 5. dad. gek., daß die Schnur aus einem Halbleiter besteht. — 6. dad. gek., daß die Schnur aus Nicht- u. Halbleitern zusammengesetzt ist. (D. R. P. 422766 Kl. 12e vom 8/4. 1923, ausg. 14/12. 1925.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Elektrische Gasreinigungsanlage für entzündliche Gase oder Stoffe*, bei der Feuerlöscheinrichtungen angeordnet sind, die bei Entzündungen die Flamme oder das Glimmfeuer löschen, 1. dad. gek., daß die Löscheinrichtungen im Innern des Niederschlagsraumes oder in den anschließenden Gaskanälen angeordnet sind u. bei Überschreitung einer bestimmten Temp. oder mit Hilfe des bei der Entzündung entstehenden Gasdruckes ausgelöst werden. — 2. dad. gek., daß die im Innern der Niederschlagskammer oder der Gaskanäle angebrachten Löscheinrichtungen durch die bei Funken- oder Büschelentladungen entstehenden elektr. Strom- oder Spannungsänderungen der Elektroden selbstätig mit Hilfe von Relais o. dgl. ausgelöst werden. (D. R. P. 422264 Kl. 12e vom 11/8. 1922, ausg. 27/11. 1925.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Einrichtung zur Bedienung elektrischer Niederschlagsanlagen mit mehreren Niederschlagskammern*, 1. dad. gek., daß die Einschaltung u. Ausschaltung der die Absperr- u. Reinigungsvorr. der einzelnen Kammern betreibenden Motoren von einer für eine Mehrzahl von Kammern gemeinsamen Stelle aus unmittelbar oder unter Vermittlung von Relais o. dgl. erfolgt. — 2. dad. gek., daß die Steuerung der Absperr- bezw. Reinigungseinrichtungen in der gemeinschaftlichen Zentralstelle mit Hilfe eines Uhr-

werks selbsttätig in bestimmten, gegebenenfalls einstellbaren Zeitzwischenräumen erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Steuerung der Absperr- bezw. Reinigungseinrichtungen in der gemeinschaftlichen Zentralstelle in Abhängigkeit von Betriebsvorgängen, die ein Unterbrechen der Gasreinigung als zweckmäßig erscheinen lassen, selbsttätig erfolgt. (**D. R. P. 422557** Kl. 12e vom 26/5. 1921, ausg. 3/12. 1925.) Kausch.

Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren und Einrichtung zum Betriebe von elektrischen Gasreinigern* mit elektr., beim Stromloswerden der Niederschlagsvorr. selbsttätig in Wrkg. tretender Signalgebung, 1. dad. gek., daß durch das Schließen des Signalstromkreises der Gasdurchtritt durch den Niederschlagsraum selbsttätig abgesperrt wird. — 2. dad. gek., daß durch Unterbrechung des Signalstromkreises (bei Wiedereinschaltung des Betriebsstromes der elektr. Niederschlagsvorr.) die Gasabsperrung des Niederschlagsraumes selbsttätig wieder aufgehoben wird. — 3. Einrichtung, dad. gek., daß die Unterbrechung des Gasweges mittels eines im Signalstromkreis liegenden Elektromagneten bewirkt wird, der ein in der Gasleitung angeordnetes Absperrorgan steuert. — 4. dad. gek., daß das Absperrorgan der Gasleitung mit einem Gegengewicht versehen ist, das beim Aufhören der die Schlußlage bestimmenden elektromagnet. Einw. das Absperrorgan selbsttätig in die Öffnungslage umlegt. — 5. dad. gek., daß das Gasabsperrorgan des elektr. Niederschlagsraumes an einem Abzweig der Gasleitung liegt, derart, daß bei Absperrung des nach oder aus dem Niederschlagsraum führenden Rohrstranges der das Gas um- oder ableitende Abzweig geöffnet wird u. umgekehrt. (**D. R. P. 422571** Kl. 12e vom 4/4. 1924, ausg. 4/12. 1925.) Kausch.

Herman A. Brassert, Chicago, Illinois, und **Charles W. Andrews**, Duluth, Minnesota, *Gasreinigung*. Man läßt die Gase durch einen Stoff (Koks), den man auf eine Temp. erhitzt hat, die höher als der F. der Verunreinigungen ist, hindurchströmen. (**A. P. 1560202** vom 30/11. 1923, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

Koppers Co., Pittsburgh, übert. von: **R. A. Morgen**, San Francisco, **W. S. Yard**, Oakland, und **L. Rosenstein**, San Francisco, *Gasreinigung*. Sulfide enthaltende von der Gasreinigung herrührende Fll. werden in Ggw. eines Katalysators oxydiert, wobei die Lsgg. von S befreit werden. (**E. P. 241221** vom 10/10. 1925, Auszug veröff. 2/12. 1925. Prior. 11/10. 1924.) Kausch.

Augustin Amédée Louis Joseph Damiens, Sevres, Frankr., *Abscheiden von Kohlenoxyd aus Industriegasen*, 1. mittels einer Cu_2O-Verb., dad. gek., daß diese in H_2SO_4 von 66° Bé. suspendiert zur Anwendung gelangt, worauf das CO u. die Cu_2O-Verb. aus der gebildeten komplexen Verb., z. B. durch Versetzen der letzteren mit W. u. Erhitzen, wiedergewonnen werden. — 2. gek. durch die Anwendung von Cu_2O. (**D. R. P. 422621** Kl. 12i vom 14/3. 1924, ausg. 8/12. 1925.) Kausch.

P. C. Lemale, Paris, *Trennung von Dämpfen durch Absorption*. Aus Dampfgemischen gewinnt man einen Bestandteil (z. B. bei der Entwässerung von A. oder Abscheidung des Bzls. aus Gas) mittels einer durch eine Zentrifugalpumpe zerstäubten Absorptionsfl. (**E. P. 241752** vom 19/12. 1924, ausg. 19/11. 1925.) Kausch.

Arthur James Billows, London, *Vorrichtung zum Lösen von Gas in einer Flüssigkeit zwecks Aufbewahrung*, bestehend aus einer Kammer, in der die Flüssigkeitszuleitungen u. die Gasdruckleitung münden. Die Zuleitungen werden durch Vorr. beherrscht, die eine regelbare Menge Fl. u. Gas periodisch u. gleichzeitig zutreten lassen. Die beladene Fl. wird in einer Kammer gesammelt, die durch das zu lösende Gas, das sich in einem, diese Kammer durchziehenden Rohr entspannt, gekühlt wird. (**Schwz. P. 99008** vom 15/9. 1921, ausg. 1/5. 1923. E. Prior. 19/1. 1921.) Kausch.

Deutsche Luftfilter-Baugesellschaft m. b. H., Berlin, *Vorrichtung zum Behandeln von Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten*, bestehend aus mindestens einer

Platte, die auf beiden Seiten Rinnen aufweist. Letztere sind auf je einer ihrer Flanke mit Öffnungen für das Durchströmen des Fluidums versehen. (**Schwz. P. 99035** vom 21/9. 1921, ausg. 1/5. 1923. D. Priorr. 23/9. u. 2/11. 1920, 25/2., 1/3. u. 4/7. 1921.) Kausch.

„Feno" Gesellschaft für Energieverwertung m. b. H., Berlin-Mariendorf (Erfinder: **Rudolf Ferdinand Mewes** und **Karl Rudolf Eduard Mewes**, Berlin, *Verflüssigen und Trennen von Gasgemischen nach D. R. P. 387704*, dad. gek., daß die Abwärme von Feuerungen für hohe Tempp. zur Beheizung des N_2 benutzt wird u. die Feuerungen selbst mit dem im Trennungsverf. gewonnenen O_2 gespeist werden. (**D. R. P. 421853** Kl. 17g vom 23/4. 1921, ausg. 19/11. 1925. Zus. zu **D. R. P. 387704**; **C. 1924. I. 1076.**) Kausch.

„Feno" Gesellschaft für Energieverwertung m. b. H., Berlin-Mariendorf (Erfinder: **Rudolf Ferdinand Mewes** und **Karl Rudolf Eduard Mewes**, Berlin, *Verflüssigen und Trennen von Gasgemischen, insbesondere von Luft*, nach D. R. P. 387704 1. dad. gek., daß das aus der Trennungssäule unter dem Druck derselben dampf- oder gasförmig durch den Austauscher hindurch geführte leichtsd. nach Erwärmung bis nahe auf die Temp. der Umgebung, soweit es nicht durch einen Hochdruckverdichter stets wieder in den Arbeitsgang zurückgeführt wird, noch durch weitere Wärmezufuhr mittels Oberflächen- oder Mischungsbeheizung über die Temp. der Umgebung erhitzt u. dann zwecks Erzeugung mechan. Nutzarbeit entspannt wird, welche zweckmäßig in dem Betriebe des Verf. selbst verwendet wird. — 2. dad. gek., daß statt in einer Entspannungsmaschine der Druckstickstoff in mehreren Entspannungsmaschinen, Preßluftwerkzeugen usw. aus Verteilungsleitungen entspannt wird. (**D. R. P. 422472** Kl. 17g vom 28/10. 1920, ausg. 2/12. 1925. Zus. zu **D. R. P. 387704**; **C. 1924. I. 1076.**) Kausch.

„Feno" Gesellschaft für Energieverwertung m. b. H., Berlin-Mariendorf, *Verfahren zum Verflüssigen und Trennen von Gasgemischen, insbesondere von Luft*, nach D. R. P. 387704, 1. dad. gek., daß der aus dem Trennapp. unter Überdruck entweichende Druckstickstoff durch die Abhitze der als Gasmaschine gebauten Antriebsmaschine des Niederdruckkompressors überhitzt wird u. daß mit diesem Druckstickstoff der Hochdruckkompressor im Beharrungszustand angetrieben wird. — 2. dad. gek., daß bei Anlagen zur Erzeugung größerer O_2-Mengen die in Einzelaggregate unterteilt sind, nur eines dieser Aggregate mit einem durch eine besondere Kraftmaschine angetriebenen Aufahrkompressor das Anfahren aller übrigen Aggregate besorgt, so daß bei den zweiten und folgenden Aggregaten neben der Gasmaschine mit Niederdruckkompressor nur noch der Stickstoffmotor u. ein kleinerer Hochdruckkompressor vorzusehen ist. (**D. R. P. 422534** Kl. 17g vom 3/6. 1922, ausg. 3/12. 1925. Zus. zu **D. R. P. 387704**; **C 1924. I. 1076.**) Kausch.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Charles E. Recordon**, Elizabeth, N. J. und **John W. Hille**, Brooklyn, N. Y., *Verflüssigung von Gasen.* Man verwendet hierbei einen App., der einen Verdampfer aufweist mit 2 Sätzen von Rohren, der eine Kältefl. aufnimmt, eine Kappe für die oberen Enden der Rohre u. einen Behälter unter dem Verdampfer enthält, der 2 Kammern besitzt, die mit den unteren Enden der Rohre in Verb. stehen und zur Aufnahme der erhaltenen Fl. dient. Vorr. sind vorgesehen, die das jeweilige Gasgemisch einer der beiden Kammern zuführen. Eine Wand teilt die Kammern u. verhindert die Verunreinigung der Fl. in der anderen Kammer. Diese Teilung gestattet eine Expansion in der Längsrichtung u. eine Kontraktion. (**A. P. 1562915** vom 24/6. 1922, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Curt Müller, Nowawes, *Wagen mit Wärmespeicher für Trockenkammern*, gek. durch ein Untergestell, in dem zwischen Plattform u. Räder der wärmespeichernde Baustoff untergebracht ist. — Der zur Aufnahme des Trockengutes dienende Wagen-

oberteil kann besser als bisher ausgenutzt werden. (D. R. P. 421825 Kl. 82a vom 6/4. 1924, ausg. 21/11. 1925.) Oelker.

G. Siempelkamp & Co., Crefeld, *Furniertrockenpresse mit heizbaren Platten*, dad. gek., daß in dem Antrieb ein Kniehebelgetriebe, Kurbelschleifengetriebe oder ein ähnliches Getriebe eingeschaltet ist, welches bis in die Totlage u. darüber hinaus bewegbar ist. — Es wird hierdurch eine im Verhältnis zur Lüftungsdauer lange Berührungsdauer erzielt, ohne den Kraftschluß des Plattenantriebes aufzuheben. (D. R. P. 422153 Kl. 82a vom 11/11. 1923, ausg. 26/11. 1925.) Oelker.

Johann Linßen, Lobberich, *Trockentrommel mit sich verjüngenden Trockengaseinlässen*, dad. gek., daß die Gaseintrittsrohre an beiden Enden einer räumlich nicht getrennten Trockentrommel angeordnet sind u. die verbrauchten Gase durch auf Umfang u. Länge der Trommel verteilte Schlitze quer zur Förderrichtung des Trockengutes abgesaugt werden. — Es wird vermieden, daß die wassergesättigten Gase durch die ganze Länge der Trommel zurückströmen und hierbei W. an die Frischgase abgeben. (D. R. P. 422524 Kl. 82a vom 31/1. 1924, ausg. 2/12. 1925.) Oelker.

J. Polysius Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Trommelofen, dessen Einlauf-Ende Metallauskleidung besitzt*, zum Erhitzen von Gut aller Art, 1. gek. durch ein Futter aus starkwandigem Eisen oder einer M. mit hoher Aufnahmefähigkeit. — 2. gek. durch Kanäle oder Hohlräume, durch welche die Abgase hindurchgeführt werden. (D. R. P. 421826 Kl. 82a vom 17/2. 1924, ausg. 21/11. 1925.) Oelker.

Soc. Chimique des Usines du Rhône, Paris, *Trocknen plastischer Massen.* Platten o. dgl. aus kolloidalen Cellulosestoffen (*Celluloseacetat*) u. anderen Substanzen werden zwecks Gewinnung des flüchtigen Lösungsm. in einer mit Dämpfen des letzteren beladenen Atmosphäre erhitzt. Z. B. wendet man O$_2$-freie Luft als Zirkulationsmittel an. (E. P. 241871 vom 19/9. 1925. Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 27/10. 1924.) Kausch.

Xaver Fischlin Sohn, A.-G., Arth, Schweiz, *Trocknen von nassem Massengut bestehend aus kolloidale Körper enthaltenden Pflanzenstoffen*, darin bestehend, daß man die kolloidalen Körper mittels koagulierender Stoffe (*Bleiessig*) ausfällt. (Schwz. P. 105890 vom 24/7. 1923, ausg. 16/7. 1924.) Kausch.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen, Berlin (Erfinder: **Fritz Koref**, Charlottenburg und **Hans Wolff**, Berlin-Friedenau), *Herstellung von großen Krystallen.* (D. R. P. 422085 Kl. 40a vom 27/5. 1924, ausg. 23/11. 1925. — C. 1925. II. 1886 [E. P. 234449]). Kühling.

Gas Light & Coke Co., London, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von kleinen, nicht aneinander haftenden Krystallen aus Lösungen.* Zu F. P. 573016; C. 1924. II. 2072 ist folgendes nachzutragen: Die Lsgg. werden zunächst in Druckschlangen unter hohem Druck (30 atm. oder mehr) auf hohe Temp. erhitzt u. sodann einer plötzlichen Druckerniedrigung u. raschen Abkühlung ausgesetzt. Man stellt so kryst. *p-Nitranilin* aus seinen durch Einw. von p-Nitrochlorbzl. auf NH$_3$ erhaltenen Lsgg. her. Im oberen Teil der mit Düse ausgestatteten Zerstäubungskammer ist eine Verteilungsvorr. für die zum Auswaschen der Krystalle dienende Fl. vorgesehen, unterhalb der Zerstäubungskammer ist ein Sammelbehälter u. ein Filter angeordnet. (D. R. P. 422320 Kl. 12c vom 4/11. 1923, ausg. 28/11. 1925. E. Prior. 18/11. 1922.) Kausch.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, *Krystallisieren.* Man hält eine Suspension von Krystallen des zu krystallisierenden Stoffes in einem aufsteigenden Strom einer Lsg. des Stoffes, scheidet das Material aus dieser Lsg. auf den suspendierten Krystallen ab u. führt in den aufsteigenden Strom eine übersättigte Lsg. des zu krystallisierenden Stoffes ein. (A. P. 1559703 vom 5/7. 1923, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

Theodor Kautny, Düsseldorf-Grafenberg, *Regulierbares Verdampfgefäß für flüssigen Sauerstoff*, bestehend aus einem doppelwandigen Metallgefäß mit Vakuummantel mit einer von der durch den Verdampfungsdruck geregelten Menge Beheizungsluft durchströmten Rohrschlange. (Schw. P. 102269 vom 11/11. 1922, ausg. 17/12. 1923.) Kausch.

Karl Pfisterer, Zuffenhausen, *Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen*, Wäschen usw., 1. dad. gek., daß eine Strahlpumpe, ein Mischraum, ein Umlaufraum, ein Klärraum u. ein Raum zur Einführung von Reagenzien derart angeordnet sind, daß sowohl der untere Teil des Klärraums als auch der Umlaufraum in Verb. mit dem Saugraum der Strahlpumpe stehen, deren Strahl in den Raum zur Einführung von Reagenzien mündet, dessen Auslauf in den Umlaufraum zurückführt. — 2. dad. gek., daß im Wege des Flüssigkeitsstrahles ein zweiter Saugraum geschaffen ist, in welchen die Zuleitung für ein Reagens mündet. — 3. dad. gek., daß in dem trichterförmig nach unten sich verjüngenden Boden des Absetzgefäßes eine selbsttätig wirkende Austragvorr. für abgesetzte, spez. schwere Stoffe vorgesehen ist, die entweder durch ein Schwimmerventil oder durch ein kommunizierendes Rohr in der Weise wirkt, daß eine Fl. durch die andere darüberstehende abgedrückt wird. (D. R. P. 421735 Kl. 12g vom 3/6. 1920, ausg. 19/11. 1925.) Kausch.

Silicia Gel Corporation, Baltimore, *Trennung einer Flüssigkeit der Kohlenwasserstoffgruppe von darin gelösten Stoffen.* Man bringt die Fl. in innige Berührung mit einem großporigen Absorptionsmittel (SiO_2-Gel), das die gel. Stoffe aufnimmt. (Schwz. P. 105701 vom 6/3. 1923, ausg. 16/7. 1924. A. Prior. 16/3. 1922.) Kausch.

Carlo Denegri, Genua, und **Mario Giannoni**, New York, übert. von: **Silvio Garbazino**, Genua, *Reinigung von Kondensatoren, Radiatoren usw.* von Inkrustationen u. dgl. Man füllt die Vorr. mit einer zum Teil verbrauchten Lsg. von $CuSO_4$, Säure (HCl) u. einem nicht alkal. Salz des Na (Na_2SO_3) einer vorhergehenden Reinigung, läßt die Lsg. mehrere Stdn. darin stehen, zieht sie alsdann ab, wäscht die Vorr. gut mit W. aus u. füllt eine frische Lsg. obiger Zusammensetzung ein, die man nach einigen Stdn. abzieht. (Can. P. 247035 vom 18/2. 1924, ausg. 24/8. 1925.) Kausch.

Société des Condenseurs Delas, Paris, *Vorrichtung zur Verdampfung, Konzentration, Destillation* dad. gek., daß außerhalb des Verdampfers ein beheiztes Röhrenbündel wagerecht angeordnet ist, dessen verschiedene, nacheinander von der Fl. durchströmte Elemente durch Kanäle oder Gefäße verbunden sind, die kaskadenförmig angeordnete, freie Oberflächen im Verdampfer aufweisen u. so die Verdampfung in einem gemeinsamen Aufnahmeraum ermöglichen. (D. R. P. 422861 Kl. 12a vom 28/3. 1923, ausg. 16/12. 1925. F. Prior. 21/7. 1922.) Kausch.

Gustav Bolzhauser, Gampelen, Bern, *Destillationsapparat.* In einem Kühlwasserbehälter ist ein doppelwandiger Hohlkörper eingebaut, dessen innerer Raum unten u. oben mittels Durchlässen mit dem den Hohlkörper umgebenden Raum in Verb. steht, während der Zwischenraum in der Doppelwand des Hohlkörpers durch ein abnehmbar auf letzteren u. die Blase aufgestecktes Rohr mit der Blase verbunden ist. (Schwz. P. 98787 vom 7/10. 1921, ausg. 16/4. 1923.) Kausch.

Marie Charles Joseph Elisa de Loisy und **Edwin Grauce**, Paris, *Destillation.* Die zu destillierende M. wird durch einen erhitzten Gasstrom hindurchgeführt. (Schwz. P. 105892 vom 16/7. 1923, ausg. 16/7. 1924. F. Prior. 27/1. 1923.) Kausch.

Dr. Holsboer & Co., Zürich, *Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen und physikalischer Prozesse* bei hohen Tempp. nach D. R. P. 407724, dad. gek., daß als Brennstoff feste oder fl. Brennstoffe in Staub- oder Dampfform über der Beschickung, gegebenenfalls unter Zwischenlagerung einer schützenden Gasschicht in

den Ofen eingeführt u. dort zur Verbrennung gebracht werden. (D. R. P. 421567 Kl. 12g vom 26/1. 1924, ausg. 13/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 407724; C. 1926. I. 466.) Kausch.

Erich Müller, Dresden-Strehlen, und **Chemische Fabrik Buckau**, Magdeburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Herbeiführung bezw. Überwachung von Reaktionen* 1. zwischen Halogenen u. anderen Stoffen in leitenden Fll., dad. gek., daß die Differenzspannung aus der Elektrodenspannung u. der gegengeschalteten äußeren Spannung in bekannter Weise gemessen u. dazu benutzt wird, beim Spannungssprung, d. h. beim äquivalenten Mengenverhältnis, den Vorgang der Rk. zu unterbrechen. — 2. Vorr., dad. gek., daß gegen die mit einer Normalelektrode verbundene Elektrode unter Zwischenschaltung eines Stromzeigers eine bekannte Spannung geschaltet wird oder daß zwei Elektroden mit verschiedenem Potentialgang direkt mit einem Stromzeiger verbunden werden. Als Beispiel wird die Herst. von Bleichlaugen ausgeführt. (D. R. P. 422159 Kl. 12g vom 1/7. 1924, ausg. 25/11. 1925.) Kausch.

Marcel Fourment, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Gasen bei hoher Temperatur*, 1. dad. gek., daß die zur Behandlung des Gases dienende Kammer mit Hilfe von Induktionsströmen von hoher Frequenz erhitzt wird. — 2. Vorr., gek. durch eine zur Durchleitung des zu erhitzenden Gases bestimmte, aus Graphit oder Metall bezw. aus einer Legierung hergestellte rohrförmige Kammer, die von einer wärmeisolierenden, dielektr. Schicht u. von einer Induktionsspule umgeben ist, welche von einem Strom mit hoher Frequenz durchflossen wird. — 3. gek. durch eine im Innern mit einer gegen starke Hitze beständigen Masse verkleideten Gasbehandlungsröhre. — 4. gek. durch ein an die Behandlungsröhre mittels eines wärmebeständigen Bindemittels abgedichtetes Rohr aus Si. — 5. gek. durch die Anordnung eines Behälters mit umlaufendem W., in welchen die Enden des Siliciumrohres u. des dielektr. Mantels, auf dem die Induktionsspule sitzt, eintauchen. (D. R. P. 422236 Kl. 12h vom 25/1. 1925, ausg. 26/11. 1925. F. Prior. 22/12. 1924.) Kausch.

Technical Research Works, Ltd. und **E. J. Lush**, London, *Katalysatoren.* Man oxydiert anod. Legierungen von zwei oder mehr Metallen (Ni-Cu) u. reduziert sie sodann. (E. P. 241278 vom 16/7. 1924, ausg. 12/11. 1925. Zus. zu E. P. 203218; C. 1924. I. 523.) Kausch.

Ernest Joseph Lush, London, *Aktivieren und Wiederbeleben metallischer Katalysatoren.* (N. P. 39561 vom 6/8. 1923, ausg. 25/8. 1924. E. Priorr. 20/10. 1922 u. 9/2. 1923. — C. 1924. II. 1380 [F. P. 569325].) Mai.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Rese Furness, *Schutz von Personen und Gebäuden in chemischen Fabriken.* Vf. erörtert Schutzmaßnahmen gegen Unfälle, Explosionen u. Brand, u. die Wichtigkeit der Erziehung der Arbeiter unter besonderer Berücksichtigung des Schutzes gegen CO u. der Feuerlöscher. (Chem. Age 13. 438—41. 1925.) Jung.

Max Grünewald, *Zur Verhütung von Staubkrankheiten.* Ärztlich empfohlen werden Gesundheitskontrollen, Bewegung in frischer Luft u. subjektive Mitarbeit des Arbeiters. (Metall u. Erz 22. 547—48. 1925. Dortmund.) K. Wolf.

Hylton R. Brown, *Staubexplosionen in technischen Betrieben.* Beschreibung gefährlicher Staubexplosionen in großen techn. Betrieben u. Winke zu deren Verhütung. (Ind. and Engin. Chem. 17. 902—04. 1925. Washington [D. C.].) Grimme.

E. H. Hamilton, *Explosionen im Rauchfang.* Die Ursache der bisher berichteten Explosionen führt Vf. auf den aus dem nach Dright-Lloyd behandelten Pyrit entweichenden S zurück, der sich im Rauchfang absetzt. In einem Falle

floß er sogar geschmolzen wieder herab. (Mining and Metall. 6. 539. 1925. Montreal, Canada.) Wilke.

Thilenius und Pohl, *Über die Diffusion von Gasgemischen durch Baumaterial.* Die Verss. über Änderung der Zus. eines Gemisches von *HCN* mit einem *Reizstoff* durch Diffusion durch *Baustoffe* (Bimsbeton-, Rabitz-, Gipsplatten, Ziegelmauerwerk ohne u. mit Verputz oder Tapete, Bimsbeton mit Verputz) führten zu folgenden Ergebnissen (die Versuchsanordnung ist aus Abbildung u. Beschreibung im Original zu ersehen): Beim Durchtritt durch poröses Material wird die Konz. des Reizstoffes im allgemeinen kleiner. Durch chem. Einw. von Feuchtigkeit u. freiem $Ca(OH)_2$ ergeben sich Abweichungen. Je feinporiger das Material, desto stärker die Entmischung; um so geringer ist aber auch die absol. Menge durchdringender HCN. Ölfarbenanstrich, Tapete u. ä. setzt die Durchlässigkeit auf einen kleinen Bruchteil herab. Durch $^1/_2$-Stein starkes Ziegelmauerwerk mit gewöhnlichem Mörtel drangen in 6 Stdn. noch eben nachweisbare Spuren HCN. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1064—67. 1925. Frankfurt a. M.) Jung.

F. Ebert, *Organische Lösungsmittel, ihre Giftwirkung und die Gefahren für die damit beschäftigten Personen, sowie deren Verhütung.* Vf. macht auf die Gefahren beim Umgang mit organ. Lösungsmm. aufmerksam u. bespricht ihre Giftwrkg. (Österr. Chem.-Ztg. **28**. 176—78. 1925.) Jung.

Arthur C. King, *Die Anwendung von Calciumcarbid beim Auftauen von eingefrorenen Feuerhydranten.* Große Stücke Carbid werden zerbrochen u. durch den Auslauf reingeschüttet u. w. W. nachgegossen. Die Menge Carbid richtet sich nach der zu schmelzenden Eismenge. Beim Zersetzen des Carbids entwickelt sich beträchtliche Hitze, — man soll zum schnelleren Auftauen möglichst h. W. nehmen — die dann das Eis schmilzt. Eventuell muß derselbe Vorgang nochmals wiederholt werden. (Acetylene Journal **27**. 194—206. 1925. Water Department Tounton, Mass.) Wilke.

Holtzmann, *Grundlagen der hygienischen Fabrikbeleuchtung.* (Wasser u. Gas **16**. 185—90. 1925. Karlsruhe.) Wolffram.

Rollin M. Clark, *Feuersgefahr bei elektrischen Anlagen.* Bericht über Brandmöglichkeiten bei elektr. Anlagen u. Maschinen u. Winke zu ihrer Vermeidung. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1127—29. 1925. Washington [D. J.].) Grimme.

J. Hines, Westminster, *Staubbindemittel* für Bergwerke, bestehend in einer kolloidalen wss. Lsg. von Öl, Bitumen, Teer, Pech, Harz o. dgl. mit oder ohne Zusatz von 2—50% Ölsäure u. KOH. (**E. P. 239922** vom 17/6. 1924, ausg. 15/10. 1925.) Kausch.

Heylandt, Gesellschaft für Apparatebau m. b. H., Berlin-Mariendorf, *Verwendung flüssigen Sauerstoffs in Luftfahrzeugen für Atmungszwecke und die Leistungssteigerung der Flugmotoren.* Entsprechend dem größeren oder geringeren Sauerstoffmangel in wechselnden Lufthöhen werden auch größere oder geringere Mengen Sauerstoff automat. durch ein Drosselventil abgegeben. (**Schwz. P. 98551** vom 30/3. 1921, ausg. 2/4. 1923. D. Priorr. 1/12. 1916 u. 5/11. 1917.) Kausch.

Nederlandsch-Indische Spiritus Maatschappy, übert. von: **Theodor Joseph Azon Jacometti**, Amsterdam, *Entstauben von Wegen.* Als Entstaubungsmittel werden die Destillationsrückstände vergorener Melassen benutzt. (**A. P. 1558172** vom 2/6. 1925, ausg 20/10. 1925.) Kühling.

Martini & Hüneke Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Erzeugung von nichtoxydierenden Schutzgasen* für Anlagen zum Lagern feuergefährlicher Fll. durch Verbrennung eines Brennstoff-Luftgemisches, dad. gek., daß das Gemisch ohne vorherige Verdichtung zur Verbrennung gebracht wird, worauf die dadurch erzeugten Gase auf den dem Verwendungszweck entsprechenden Druck expandieren u. der

Verwendungsstelle zugeführt werden. — Bei diesem Verf. sind die Explosionsdrucke u. -tempp. so stark herabgesetzt, daß die Bedingungen zur B. schädlicher Stickoxyde nicht mehr erfüllt sind. Das erzeugte Schutzgas ist somit frei von schädlichen Bestandteilen. (D. R. P. 418825 Kl. 46d vom 1/12. 1923, ausg. 15/9. 1925.) Oelker.

Perkeo Akt.-Ges. für Schaumlöschverfahren, Berlin, (Erfinder: **Hans Burmeister**, Berlin), *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* unter Verwendung fester Chemikalien, die durch W. aufgelöst werden, 1. dad. gek., daß die Chemikalien in einer durch W. auflösbaren Umhüllung aufbewahrt u. im Gefahrsfalle dem W. zugesetzt oder unter Einw. von W. gebracht werden, — 2. dad. gek., daß sowohl Säure wie Base in einer einzigen wasserlöslichen Umhüllung aufbewahrt werden, — 3. dad. gek., daß Säure u. Base je in einer besonderen Umhüllung aufbewahrt werden. — Als Umhüllungsstoffe können z. B. Leim, Gelatine, Hausenblase etc. verwendet werden. (D. R. P. 420673 Kl. 61b vom 10/6. 1923, ausg. 29/10. 1925.) Oelker.

Amdyco Corporation, New York, übert. von: **Nathaniel T. Ewer**, Swarthmore, Pennsylvanien, *Schaumstabilisator* für Feuerlöschzwecke, bestehend aus einem tanninfreien Steineichenrindenextrakt. (A. P. 1562878 vom 14/12. 1923, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

R. Jarvie, Glasgow, *Feuerlöscher* bei dem der Säurekessel mit einer wss. Lsg. von $ZnCl_2$ gefüllt ist. (E. P. 240109 vom 2/7. 1925, ausg. 15/10. 1925.) Kausch.

III. Elektrotechnik.

Soc. an. „Le Carbone", Levallois-Perret, Frankreich, *Verfahren, poröse Körper flüssigkeitsdicht zu machen.* (D. R. P. 421167 Kl. 21b vom 11/6. 1922, ausg. 7/11. 1925. — C. 1923. IV. 573.) Kühling.

Walter Voigt, Spandau, *Zersetzer für Druckelektrolyse*, 1. mit einer Anzahl von Elektroden, dad. gek., daß jede Elektrode aus eng nebeneinanderliegenden, lotrechten Streifen u. zwischen ihnen in Höhenabständen u. in schräger Richtung angeordneten Kämmen oder Abstreifblechen besteht. — 2. dad. gek., daß die radial im Ringe angeordneten Streifen der beiden eng aneinanderstehenden, gegebenenfalls durch ein dünnes Diaphragma getrennten Elektroden in Einschnitten gehalten oder geführt werden, die radial in oben u. unten angeordneten Ringen liegen. — 3. dad. gek., daß zur ungehinderten Elektrolytzufuhr zu den durch die Nachbarstreifenwände u. zwei aufeinanderfolgende Abstreifer gebildeten Elektrodenkammern die Abstreifer durch Hülsenstücke unterbrochen sind, deren untere Öffnung außerhalb des an der Unterseite der Abstreifer entlanggleitenden Gasstromes liegt. — 4. dad. gek., daß die Stromzuführung von der Wandung nach den Elektrodenstreifen durch federnde Ansätze oder Kämme erfolgt, die sich gegen die Wandung legen. — 5. dad. gek., daß die Elektrolytzufuhr zu einem besonderen Elektrolytspiegel erfolgt, der von demjenigen, zu welchem die Gasblasen aufsteigen, getrennt ist. — 6. dad. gek., daß zwischen den Elektrodenkörpern u. der Wand des Zersetzers ein glockenförmiger Blechzylinder eingeschaltet ist, außerhalb dessen der frische Elektrolyt zugeführt wird. — 7. dad. gek., daß bei Hintereinanderschaltung mehrerer Druckgefäße für große Stromstärken der Strom auf halber Höhe der zylindrischen Gefäßwandung zugeführt u. dem Gefäßdeckel zur Weiterleitung auf die Mitte des nächsten Gefäßes entnommen wird. (D. R. P. 422530 Kl. 12i vom 19/3. 1925, ausg. 4/12. 1925.) Kausch.

H. Dolter, Limoges, Frankreich, *Elektrolyse.* Bei der Herst. von Erdmetallen, z. B. Al, durch Schmelzflußelektrolyse wird der Elektrolyt dadurch fl. erhalten, daß hocherhitzte Gase durch mit gekörnten feuerfesten Stoffen gefüllte Röhren aus Stahl, Ni, Graphit, Quarzglas, Tonerde o. dgl. geleitet werden, welche in Bodenrinnen

des aus Kohleplatten bestehenden Ofenfutters angeordnet sind. In diesen Rinnen befinden sich außer den Röhren zunächst Teile des Elektrolyten, später Teile des entstandenen Metalles, dessen Hauptmenge durch ein etwas höher angebrachtes Abstichloch abgezogen wird. Der Ofen steht auf isolierenden Füßen. Das Ofenfutter dient als Kathode, als Anode ein isoliert eingeführter Kohleblock. (**E. P. 240163** vom 16/9. 1925, Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 17/9. 1924.) Kühling.

Franz Gerlach, Tschechoslowakei, *Elektrolyse von Chloralkalien* mittels Quecksilberkathoden. Das Hg wird nach Zers. des gebildeten Alkaliamalgams zum Amalgambildungsbehälter in Ggw. einer Fl. (W., Alkalichloridlsg., verd. Alkalilauge) gegebenenfalls in einer inerten Gasatmosphäre geleitet. (**F. P. 596918** vom 20/4. 1925, ausg. 4/11. 1925. D. Prior. 21/5. 1924.) Kausch.

Dr. Fuchs & Cie., Deutschland, *Biegsame und bronzierbare Wachsmasse für Isolier- und Imprägnierzwecke*, bestehend aus Balata, Guttapercha, Kautschuk, Holzteeröl, gelbem Carnaubawachs, gebleichtem Bienenwachs, Kopal, organ. Farbstoffen u. Aluminiumpalmitat. (**F. P. 597025** vom 19/3. 1925, ausg. 6/11. 1925.) Kausch.

Carl Ehrenberg, Hermann Wiederhold, Fürstenwalde, Spree, **Carl Krug, Max Gerhard Holsboer**, Berlin-Friedenau, **Karl Fischer**, Zehlendorf, Wannseebahn, und **Studiengesellschaft für Ausbau der Industrie m. b. H.**, Berlin. *Herstellung von Elektrodenkohle*, dad. gek., daß man huminsäurehaltige Stoffe, wie Humuskohle, auch Schmierkohle genannt, Torf usw., mit NH_3 oder Alkalilsg. behandelt, worauf die erhaltene Humuslsg. mit Säuren zersetzt u. die ausgeschiedene Huminsäure verkohlt wird. (**D. R. P. 422235** Kl. 12h vom 30/11. 1923, ausg. 26/11. 1925.) Kausch.

International General Electric Co., Inc., New York, übert. von: **B. Lüdke**, Berlin, *Ofenelektroden*. Die Elektroden bestehen aus einem Kohlenkern, der von einem, gegebenenfalls aus mehreren verschraubten, verschmolzenen oder in ähnlicher Weise verbundenen Stücken bestehenden Metall-, z. B. Eisenrohr, umgeben ist. (**E. P. 235596** vom 13/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 14/6. 1924.) Kühling.

T. W. S. Hutchins, Davenham, England, *Kathoden*. Die Kathoden bestehen aus geglättetem Chromeisen oder -stahl. Sie erhalten die Gestalt von Zylindern. Auf ihnen niedergeschlagenes Metall wird durch Erhitzen u. anschließendes Abschrecken der Träger abgelöst. (**E. P. 239977** vom 24/7. 1924, ausg. 15/10. 1925.) Kühling.

Compagnie Lorraine de Charbons, Lampes et Appareillages Electriques, Frankreich, *Kohleelektroden für Primärelemente mit Luftdepolarisation*. Die Elektroden bestehen aus Aktivkohle, einem oxydierenden „Katalysator“, z. B. einer Verb. des Mn, Cu, Ag, V, U, Ti, Fe, Co o. dgl. u. gegebenenfalls nicht absorbierender Kohle, besonders Graphit oder Retortenkohle. (**F. P. 594697** vom 31/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Kühling.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Herstellung von Oxydkathoden*. Auf einen Körper, dessen Oberfläche mindestens teilweis aus dem Oxyd eines oder mehrerer Metalle besteht, welche sich mit den Erdalkalimetallen legieren, wird eine mindestens aus einem Erdalkalimetall bestehende Schicht aufgebracht, hierauf wird in einer nicht oxydierenden Atm. bis zum Schmelzen des Erdalkalimetalles u. schließlich bis zur mindestens teilweisen Oxydation des letzteren erhitzt. (**Schwz. P. 111651** vom 24/6. 1924, ausg. 1/9. 1925. Holl. Prior. 18/2. 1924.) Kühling.

Norske A./S. for Elektrokemisk Industri Norsk Industri-Hypothekbank, Kristiania, *Elektrodenmasse für selbstbrennende Elektroden*. Die Elektroden bestehen aus Metallmantel u. einer darin eingefüllten Mischung von Kohleteilchen verschiedener Größe mit soviel (mehr als 18%) als Bindemittel dienendem Gemisch

von Teer u. Pech, daß die M. in w. Zustand nicht mehr stampffähig ist, während des Erhitzens u. Brennens im Mantel zusammensinkt u. im gebrannten Teil ohne Anwendung von Druck eine hohe D. ergibt. (Schwz. P. 111653 vom 23/7. 1924, ausg. 1/9. 1925. N. Prior. 25/7. 1923.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Company, übert. von: **Norman B. Pilling**, Wilkinsburg, V. St. A. *Geformte Massen.* Metalle, vorzugsweise Erdalkalimetalle, werden geformt u. dann in einer Atm. von trocknem O_2 bis zur vollständigen Oxydation des Metalles erhitzt. Das Verf. ist besonders zur Herst. von mit Erdalkalioxyd, vorzugsweise CaO, bedeckten Drähten aus Ni, W, Mo oder Pt geeignet, die als Glühkathoden verwendet werden sollen. Drähte aus den letztgenannten Metallen werden mit metall. Ca o. dgl. entweder elektrolyt. oder dadurch bedeckt, daß man sie in ein mit Dämpfen von metall. Ca gefülltes Gefäß bringt u. die Dämpfe mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf den Drähten niederschlägt. Das Ca wird dann in der erwähnten Weise bei etwa 450° oxydiert. Der Überzug haftet im Gegensatz zu den auf bekannte Weise erhaltenen fest auf dem Träger. (A. P. 1553394 vom 16/12. 1920, ausg. 15/9. 1925.) KÜHLING.

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Kanada, übert. von: **Gorton R. Fonda**, Schenectady, *Glühfäden.* (Can. PP. 246906 u. 246907 vom 10/1. 1924, ausg. 17/2. 1925. — C. 1924. II. 1727 [E. PP. 215347/8].) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Bearbeitung hochschmelzender Metalle.* Pulver der zu bearbeitenden Metalle, vorzugsweise des W, werden unter so hohem Druck gesintert, daß Krystalle von mehr als 1 cm Ausdehnung entstehen. (E. P. 235213 vom 5/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KÜHLING.

A. C. Hyde, Perivale, England, *Glühfäden.* Fäden aus W oder Mo werden durch eine Mischung einer kolloiden Lsg. von H_2WO_4, eines Platinsalzes oder eines Metalles der Platingruppe in einem flüchtigen organ., ein Klebmittel, wie Bitumen, Harz o. dgl. enthaltendem Lösungsm., fein verteiltem Th oder U gezogen, die anhaftenden Teile aufgetrocknet u. die Fäden im Vakuum oder einer reduzierenden Atm. auf 1700—2000° erhitzt. (E. P. 240213 vom 20/6. 1924, ausg. 22/10. 1925.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Überziehen von Körpern mit metallischem Wolfram.* Die zu überziehenden Körper werden als Kathoden bei der Elektrolyse geschmolzener Wolframate verwendet. Gegebenenfalls sind die Körper vorher mit einem die Elektrizität leitenden Überzug zu versehen. Als Elektrolyt werden möglichst niedrig schm. Wolframate, wie Li_2WO_4 oder Gemische von Alkaliwolframaten, verwendet. Die Temp. des Bades muß nicht unwesentlich höher sein als der F. des Elektrolyten u. soll jedenfalls mehr als 900° betragen. Elektrolysiert wird mit sehr niedrigen Spannungen (z. B. 0,08 V) u. Stromdichten von weniger als 100 Milliamp. je qcm. Besonders geeignet ist das Verf. zum Bedecken von aus einem Krystall bestehenden Wolframfäden mit weiteren Wolframmengen. (F. P. 593859 vom 17/11. 1924, ausg. 1/9. 1925. Holl. Prior. 28/6. 1924.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Niederschlagen von chemischen Verbindungen auf glühenden Körpern.* Durch Gefäße, in welchen Körper geeigneter Form, vorzugsweise Fäden aus W, Mo, Pt, gegebenfalls auch Ni durch Elektrizität auf Tempp. von mindestens 1000°, besser gegen 1800° erhitzt werden, werden Gemische von Gasen oder Dämpfen geleitet, welche sich bei der hohen Temp. des glühenden Körpers unter B. schwer oder nicht flüchtiger Verbb. umsetzen. Z. B. werden Gemische von H_2, $ZrCl_4$-Dampf u. N_2, H_2, $ZrCl_4$ u. PCl_3, H_2, $TaCl_5$ u. C_2Cl_6 oder CO, $MoCl_5$ u. CCl_4 oder $SnCl_4$ u. Luft verwendet, die unter B. von Zirkonnitrid, Zirkonphosphid, Tantalcarbid, Molybdäncarbid oder SnO_2 reagieren,

welche sich auf dem glühenden Körper niederschlagen. (**F. P. 594165** vom 8/10. 1924, ausg. 8/9. 1925. Holl. Prior. 11/10. 1923.) Kühling.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Wolframpulver.* Rohes Wolframoxyd wird in einer Natrium-, bis zu 10% Kalium- u. gegebenenfalls Ammoniumwolframat enthaltenden Lsg. gel., durch Krystallisieren kaliumhaltiges Parawolframat gewonnen, dieses im irdenen Tiegel anhaltend bis zu 1200° erhitzt, gemahlen, gesiebt u. mittels H_2 reduziert. (**Holl. P. 13749** vom 21/10. 1922, ausg. 15/10. 1925. A. Prior. 10/2. 1922.) Kühling.

Bright Star Battery Co., New York, übert. von: **Boris H. Teitelbaum**, Brooklyn, V. St. A., *Elektrolyt für Trockenelemente.* Eine Lsg. von $ZnCl_2$ von 27° Bé wird mit NH_4Cl, Stärke u. Mehl vermischt u. nach dem Gelatinieren in Zinkbecher gefüllt. (**A. P. 1558413** vom 26/5. 1921, ausg. 20/10. 1925.) Kühling.

Soc. an. Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, *Sammler.* Die akt. M. besteht aus einer Mischung von gekörnter u. gepulverter Kohle u. metall. Pb oder PbO, welche für Fll. undurchlässig gemacht ist aber Gas durchtreten läßt. Sie ist mit H_2SO_4 von 10—15° Bé getränkt, um eine mittlere Bleielektrode herum angeordnet u. in einer Hülle aus Pergamentpapier o. dgl. untergebracht. Sie kann auch in Aussparungen einer als Elektrode dienenden Kohleplatte befestigt sein. (**E. P. 235530** vom 20/4. 1925, Ausg veröff. 9/7. 1925. Prior. 14/6. 1924.) Kühling.

A. Pouchain, Turin. *Sammler*, Bei Zink-Bleisammlern werden die Träger für den akt. Stoff der positiven Elektroden aus reinem Pb hergestellt u. die Haltbarkeit der Elektroden dadurch erhöht, daß sie mit Ebonit- o. dgl. -rahmen versehen sind. Ebonitrahmen können auch zwischen den positiven u. negativen Elektroden angeordnet werden, wobei die oberen Teile der Elektroden u. der Rahmen durch Bolzen verbunden sind. An den unteren Teilen besteht feste Verb. nur zwischen den Rahmen u. den negativen Elektroden, die positiven Elektroden endigen oberhalb der Verbindungsstellen. (**E. P. 240860** vom 2/10. 1925. Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 3/10. 1924.) Kühling.

Paul Johan Gustaf Morsing, Stockholm, *Thermoelektrisches Element, vorzugsweise zum Messen hoher Temperaturen, aus Graphit in Form eines Rohres und aus einem Metalldraht, z. B. aus Wolfram, Tantal oder Titan*, dad. gek., daß der metall. Draht an der Kontaktstelle mit dem Graphitrohr zu einer Scheibe bezw. zu einem Konus o. dgl. ausgebildet u. das Graphitrohr an dieser Stelle bezüglich seines inneren Durchmessers bis auf den Durchmesser des Drahtes verengt u. hier in bekannter Weise durch eine Überwurfkappe aus Graphit abgeschlossen ist. — Zwischen dem Kontaktteil des Metalldrahtes u. dem Graphitrohr wird, um Carbidb. zu vermeiden, ein z. B. aus Carborund bestehender Verschlußteil angeordnet. (**D. R. P. 422407** Kl. 42i vom 5/12. 1922, ausg. 30/11. 1925. Schwed. Prior. 10/1. 1922.) Kühling.

IV. Wasser; Abwasser.

W. v. Gonzenbach, *Beziehungen zwischen Trinkwasser und endemischem Kropf.* (Gas- u. Wasserfach **68**. 667—71; Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **5**. 261—63. 288—90. 1925. Zürich.) Splittgerber.

A. Splittgerber, *Chemische Überwachung von Kesselwasserenthärtungsanlagen.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel. **50**. 142—77. 1925. — C. **1925**. II. 1887.) Splittgerber.

Pfadt, *Permutiertes Speisewasser und siliciumhaltiger Kesselstein.* Vf. vermutet in der Abscheidung eines dünnen, aber sehr dichten kieselsäurereichen Kesselsteins die Ursache von Flammrohreinbeulungen. Entgegen ursprünglicher Annahme stammt diese SiO_2 nicht aus dem Permutit der Enthärtungsanlage, sondern wurde als natürlicher Bestandteil des Wassers infolge der starken Konz. des Speisewassers

ausgeschieden. Vf. bedauert das Fehlen von Erfahrungen über die Wärmedurchlässigkeit verschieden starker kieselsäurereicher Kesselsteinschichten u. über die Möglichkeiten, SiO_2 ohne Dest. aus dem W. zu entfernen. (Die Wärme **48**. 557 bis 559. 1925. Blumenthal bei Bremen, Bremer Wollkämmerei.) Splittgerber.

Pedro Arxer, *Die Reinigung des Wassers in der Technik mit Permutit.* Es wird die Wrkg. des *Permutits* bei der Entfernung der $Ca^{..}$ aus dem W. beschrieben u. die industrielle Benutzung dieser Rk. an Hand einer Skizze erläutert. (Quimica e Industria **2**. 225—27. 1925.) Hantke.

Carl Bochter, *Über die Kläranlage der Bleicherei und Appreturanstalt A.-G. Offenhausen (Bayr. Schwaben).* Die Anlage besteht aus der Mischeinrichtung mit kleinem Retentionsbecken, der Vorklärung nach modernem Frischwassersystem, Sedimentationsräumen u. Becken u. der biolog. Nachreinigung auf Tropfkörpern. Ihre Wirkungsweise ist beschrieben. (Melliands Textilber. **6**. 821—23. 1925.) Sü.

Otto Mohr, *Der „OMS"-Reiniger, ein neues Klärverfahren für die Abwässer der Industrie.* Beschreibung u. Abbildung des „Oms"-Reinigers, bei welchem in einem Klärbecken der Schlamm durch einen sich langsam drehenden Bodenschaber nach der in der Mitte des Beckens befindlichen Vertiefung geschafft wird. Aus dieser Schlammsammelgrube wird der Schlamm durch Pumpen abgesaugt. (Apparatebau **37**. 304; Gesundheitsingenieur **48**. 635. 1925. Wiesbaden.) Neidhardt.

F. Dienert, *Reinigung der Molkereiabwässer.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1228; C. **1925**. II. 333). Es werden die Zus. der *Molkereiabwässer* u. ihre Reinigung auf mechan. u. chem. Woge, durch Berieselung auf Land, sowie auf biolog. Wege u. insbesondere durch Behandlung mit aktiviertem Schlamm beschrieben. (Le Lait **5**. 873—81. Paris.) Rühle.

S. Roeder, *Die Abwässer feuergefährlicher Flüssigkeiten in den Lack- und Farbenfabriken.* Die zur Zeit in Gebrauch befindlichen Abscheider gewähren keine Sicherheit dafür, daß keine feuergefährlichen u. explosiven Fll. in die Entwässerungskanäle gelangen. Bei den heutigen Abscheidern hängt es im allgemeinen von der Zuverlässigkeit der Bedienung ab, ob der Sammelbehälter für die feuergefährlichen Flüssigkeiten rechtzeitig entleert wird. Dadurch, daß bei den heutigen Abscheidern die zwangsweise Entleerung des Sammelbehälters durch das Heraustreten der feuergefährlichen Flüssigkeit aus dem Einlauf veranlaßt wird, ist eine Gefahrenquelle in die Wohn- u. Arbeitsstätten der Bevölkerung hineingebracht worden. (Farbe u. Lack **1925**. 493.) Süvern.

V. Rodt, *Wasserprobenentnahme-Apparate für die Kohlensäurebestimmung und Wasseruntersuchung.* Zur Entnahme von Proben aus seichtem W. (Baugruben) dient ein Rundkolben mit aufgeschliffenem Helm mit Glashahn, der evakuiert wird. Zur Best. der Gesamt-CO_2 wird der Kolben mit Barytwasser, der agressiven CO_2 mit Marmorpulver beschickt. Zur Best. der freien CO_2 wird nur ausgepumpt. Zur Probenahme aus Bohrlöchern dient eine Flasche mit Gummistopfen mit einem kurzen u. einem auf den Boden reichenden Glasrohr. Die Flasche wird in einer mit Blei beschwerten Büchse in das Bohrloch gelassen. Der Verschluß erfolgt durch eine mittels einer Schnur abhebbaren Bleikappe. (Chem.-Ztg. **49**. 684—85. 1925. Dahlem.) Jung.

M. Calderini, *Untersuchungen über veilchenblaue Bakterien des Wassers.* Aufzählung der verschiedenen in W. nachgewiesenen veilchenblauen, chromogenen Bakterien. Prüfung italien. WW. auf ihre Ggw., wobei fünf wohlcharakterisierte Gruppen nachgewiesen wurden. Ihre Ggw. in Trinkw. ist ein ungünstiges Zeichen, welches auf Verunreinigungen deutet. (Annali D'Igiene **35**. 765—84. 1925. Turin.) Grimme.

Herdey, *Abwasserprüfung und Stoffwiedergewinnung.* Zur Prüfung des Abwassers auf seinen Fasergehalt dient eine Zentrifuge. Auch zum Klären der Ab-

wässer kann die Zentrifugalkraft verwendet werden, hier sind auch hohe, großräumige Behälter mit schrägen Zwischenwänden brauchbar. Für abfließende, nicht brauchbare Abwasserreste wird die Abwasserzentrifuge empfohlen. (Zellstoff u. Papier **5**. 348—50. 1925. Bautzen.) Süvern.

Erik Bondo, *Über die Abwasserverunreinigung im Meerwasser von Kopenhagen und einigen dänischen Seestädten.* Bestst. von Keimzahlen, Colititer, O_2-Verbrauch, NaCl u. [H']. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **105**. 279—89. 1925. Kopenhagen, Univ.) Spiegel.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Siegfried Sander**, Charlottenburg), *Einrichtung zum elektrolytischen Reinigen von Wasser, insbesondere Speisewasser für Dampfkessel*, mit rohrförmigen Elektroden, in welche die anderen Elektroden hineinragen, dad. gek., daß der Behälter für die Elektroden durch einen Zwischenboden in einen unteren Raum für das zu reinigende W. u. in einen oberen für das gereinigte W. unterteilt ist. — 2. dad. gek., daß das gereinigte W. durch einen Überlauf aus dem untereren in den oberen Raum gelangt. — Es wird eine wirksame Reinigung des W. erreicht, indem die elektrolyt. Beeinflußung auf einem verhältnismäßig langen Wege erfolgt. (**D. R. P. 420698** Kl. 13b vom 24/5. 1922, ausg. 29/10. 1925.) Oelker.

Joakime Kobseff, Marseille, Frankr., *Extraktion der als Kesselsteinmittel dienenden Schleimsubstanz von Körnerfrüchten.* (**D. R. P. 420681** Kl. 85b vom 4/10. 1921, ausg. 30/10. 1925. — C. **1922**. IV. 129.) Oelker.

Karl Schnetzer, Aussig a. E., *Verhütung des Kesselsteinansatzes in Dampfkesseln, Verdampfern, Vorwärmern u. dgl.* (**D. R. P. 421618** Kl. 13b vom 30/1. 1921, ausg. 14/11. 1925. — C. **1922**. II. 1073.) Oelker.

Mary Jane Wright, übert. von: **Thomas Bruce Wright**, Winnipeg, Manitoba, Canada, *Kesselsteinmittel*, welches aus 5 Gallonen schwerem Mineralschmieröl, $2^1/_2$ Gallonen Petroleum u. $^1/_2$ Gallone Terpentin zusammengesetzt ist. (**Can. P. 246647** vom 21/10. 1921, ausg. 10/2. 1925.) Oelker.

Josef Sichert, Laka pri Zusmu (Jugoslavien), *Verhütung von Kesselsteinbildung.* — Es werden dem Kesselwasser nichtwasserlösliche Harze im Gemisch mit geringen Mengen kolloider Stoffe, wie Gummiarten, Seifen, Pflanzenleime usw. zugesetzt. (**Schw. P. 112152** vom 27/9. 1924, ausg. 1/10. 1925. Zus. z. Schw. P. 103891; C. **1925**. I. 879.) Oelker.

Émile Marcel Eugène Fréchou, Frankreich (Seine), *Herstellung von zur Wasserreinigung geeigneten Stoffen.* Man verschmilzt die Asche von mineral. Brennstoffen, insbesondere von fetten u. halbfetten Kohlen mit Na_2CO_3. Die erhaltenen Prodd. sollen als Ersatz für Zeolithe u. dgl. dienen. (**F. P. 594690** vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Oelker.

Robert Hottinger, Sao Paulo, Brasilien, *Sterilisator, insbesondere für Wasser.* (**D. R. P. 419657** Kl. 85a vom 21/6. 1921, ausg. 7/10. 1925. Schwz. Prior. 1/6. 1921. C. **1922**. IV. 815.) Oelker.

Richard Ames, Brighton, Grafsch. von Sussex, **Matthew William Mills**, Heywood, Grafsch. von Lancaster, und **Josua Bolton**, Bury, Grafsch. von Lancaster, Engl., *Vorrichtung zur Abwasserklärung mittels aktivierten Schlammes*, die aus einem in Abteilungen mit trichterförmigem Boden eingeteilten Behälter besteht, in dessen Abteilungen Schlammsteigrohre mit am oberen Ende angebrachten wagerechten Schaufelrädern zur Verteilung der mit Schlamm gemischten Fl. u. in einer Entfernung vom Boden mündende Ablaufkanäle vorgesehen sind, dad. gek., daß in jeder Abteilung zwei Schlammsteigrohre mit je einem Schaufelrade angeordnet sind u. die einer Abteilung zugehörigen Schaufelräder sich entgegengesetzt zueinander

drehen. — Die Einrichtung hat den Vorzug, daß die durch die beiden Schaufelräder der Fl. erteilten Umlaufbewegungen sich gegenseitig unterstützen, so daß der Weg, den die Fl. zurücklegen muß, ehe sie zum Boden gelangt, erheblich länger wird, wodurch dann auch die Behandlungsdauer entsprechend verlängert u. das Reinigungsergebnis verbessert wird. (**D. R. P. 419897** Kl. 85c vom 3/11. 1922, ausg. 10/10. 1925. Holl. Prior. 4/10. 1922.) Oelker.

Hermann Bach, Essen, *Verfahren zur weiteren Zersetzung (Vergärung, Ausfaulung) von bereits gefaultem, keine nennenswerte Reduktion der organischen Stoffe mehr aufweisendem Abwasserschlamm* sowie zur Vermehrung der Gasgewinnung aus diesem, dad. gek., daß dem Schlamm Stoffe, z. B. zuckerartige Lsgg., wie Molkereiwässer, Schnitzelpreßwässer, zugemischt werden, die die biolog. Zers. des bereits teilweise ausgefaulten, keiner nennenswerten Red. der organ. Substanz mehr fähigen Schlammes neu anregen. — Der Abbau der organ. Substanzen im Schlamm ist ein wesentlich höherer als bei den bekannten Faulprozessen. (**D. R. P. 421160** Kl. 85c vom 10/2. 1924, ausg. 6/11. 1925.) Oelker.

Akt.-Ges. für Spezialbauten, Zürich, *Gasgewinnung aus Faulräumen.* Die aus den Schlammfaulräumen aufsteigenden Gase werden in einem auf dem Schlammwasser schwimmend angeordneten Behälter gesammelt, aus dem sie dann nach einer beliebigen Verbrauchsstelle abgeleitet werden können. (**Schwz. P. 111792** vom 22/8. 1924, ausg. 1/9. 1925.) Oelker.

Städtehygiene- und Wasserbaugesellschaft m. b. H., Wiesbaden. (Erfinder: **Cl. Delkeskamp** und **Wilhelm Radermacher**, Wiesbaden.) *Behandlung von Abwasser in Klär- und Faulräumen mit Druckluft*, dad. gek., daß die Druckluft in einem Halskanal zwischen Klär- u. Faulraum den niedersinkenden Schwebestoffen entgegengeführt wird. — Es wird eine wesentlich schnellere Verarbeitung des Schlammes erreicht als in den bisher gebräuchlichen Faulräumen. (**D. R. P. 422354** Kl. 85c vom 21/4. 1923, ausg. 28/11. 1925.) Oelker.

Gustav Ullmann, Wien, *Klärung und Entfärbung von Abwässern der farbenverarbeitenden Betriebe.* Die Abwässer werden zwecks Entfernung der Farbstoffe zuerst einer ausgiebigen Luftoxydation unterworfen; hierauf in an sich bekannter Weise mit Alkalien gefällt bezw. ausgesalzen, dann durch ein Schnellfilter üblicher Konstruktion filtriert u. endlich durch Übertragung der letzteren Farbstoffreste an fein verteilte Materialien, wie Holz, Stroh, Häcksel u. dgl. leicht zugängliche Abfallmaterialien gänzlich entfärbt. — Die Oxydation u. die Aussalzung können dabei in einen Arbeitsgang zusammengezogen werden. (**Oe. P. 100735** vom 10/10. 1924, ausg. 10/8. 1925.) Oelker.

Karl Imhoff, Essen, *Vorrichtung zur Reinigung von Abwasser mit belebtem Schlamm, bestehend aus einem Lüftungsraum und einem unmittelbar angebauten Nachklärbecken*, dad. gek., daß die Sohlenflächen des Belüftungsraumes u. des im oberen Teile dieses liegenden Nachklärraumes so stark geneigt u. so ineinander übergeführt sind, daß der Schlamm aus beiden Räumen selbsttätig u. ständig in die im Lüftungsraum befindlichen Sohlentiefpunkte rutscht, in welchen die Belüftungsvorr. u. Schlammhebevorr. in bekannter Weise angeordnet sind. (**D. R. P. 418319** Kl. 85c vom 21/8. 1923, ausg. 2/9. 1925.) Oelker.

James A. Newlands, Hartford, Connecticut, *Abwasserreinigung.* H_2SO_4 enthaltendes Abwasser wird mit Zn versetzt u. dann BaS zugefügt. Alsdann werden das gebildete ZnS u. $BaSO_4$ abgetrennt. (**A. P. 1557188** vom 19/1. 1921, ausg. 13/10. 1925.) Kausch.

V. Anorganische Industrie.

P. Martell, *Über Schwefel und Schwefelgewinnung.* Kurze Kennzeichnung der Eigenschaften des S, seiner Gewinnung mit besonderer Berücksichtigung des Frasch-

verf., sowie wirtschaftliche Mitteilungen. (Seifensieder-Ztg. **52**. 939—40. 957. 1925.) Heller.

B. Waeser, *Die Pyrite.* Kurze Übersicht über diese wichtigsten Rohmaterialien zur Herst. von *Schwefelsäure.* (Metallbörse **15**. 2521—22. [1925].) Behrle.

E. Kilburn Scott, *Salpetersäure und Ammoniak aus Luftstickstoff.* Die für diese Prodd. u. damit in Beziehung stehende Industrien angegebenen Verf. sind besprochen. Angaben über Kraftverbrauch. Statistisches. (Moniteur scient. [5] **15**. 49—63. 124—37. 177—92. 1925.) Süvern.

W. Maliarewski und **N. Maliarewskaja**, *Untersuchung des Prozesses der katalytischen Ammoniakoxydation unter Bedingungen, wie sie im Betriebe gegeben sind.* Die erhaltenen Ergebnisse weichen von denen anderer Forscher kaum ab. Zusammenfassend wird festgestellt: 1. Auf den Verlauf der NH_3-Oxydation üben einen entscheidenden Einfluß aus a) die Natur der Kontaktsubstanz, b) der Charakter der Reaktionsoberfläche der letzteren, c) die Temp., bei welcher der Prozeß sich abspielt, d) die Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator. — 2. Das Temp.-Optimum u. die Berührungsdauer des Gasgemisches mit dem Katalysator sind bestimmt durch die Natur der Kontaktsubstanz, den Charakter u. die Größe der Reaktionsoberfläche, mit welcher der Katalysator mit den reagierenden Gasen in Berührung kommt, u. zum Teil durch die NH_3-Konz. im Gemisch. Bei Anwendung von Kontaktsubstanzen mit großer Aktivität u. stark entwickelten Berührungsoberflächen verschiebt sich das Intervall der günstigen Tempp. sowie die Berührungsdauer nach der Seite der Herabsetzung. — 3. Die besten NO-Ausbeuten sind zu erzielen bei einer Kontaktsubstanz von möglichst großer Aktivität u. von möglichst stark entwickelter Reaktionsoberfläche, d. h. in dem Falle, wo das Temp.-Optimum u. die Berührungsdauer des Gemisches mit dem Katalysator die kleinsten Werte aufweisen, dabei ist natürlich der Einfluß der schädlichen Rkk. bedeutend herabgesetzt. — 4. Die Leistungsfähigkeit des Kontakts kann sehr beträchtlich erhöht werden, a) durch Anwendung einer Kontaktschicht von großer Dicke mit entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, b) durch Erhöhung der NH_3-Konz. im eintretendem Gemisch. In beiden Fällen müssen jedoch Maßnahmen getroffen werden, um die bei der Rk. gebildete überschüssige Wärme aus der Apparatur zu entfernen. (Skizze der Versuchsapparatur, Tabellen, Diagramme.) (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1113—18. 1925. Stalino [Ukraine].) Freitag.

Bruno Waeser, *Die kolloidale Kieselsäure.* Kurze Übersicht über Herst. u. Verwendung. (Metallbörse **15**. 2499—2500. [1925].) Behrle.

H. G. Tanner, *Identifizierung von Norit und anderen Holzkohlen.* Bericht über Unters. zahlreicher Sorten von Holzkohle, erläutert an instruktiven mkr. Bildern. Es folgt, daß Norit aus Birkenholz, wahrscheinlich aus Betula occidentalis, hergestellt ist. Die Herst. besteht in der Verkohlung des Holzmehles in Ggw. bestimmter Luftmengen, Säureextraktion der Kohle, Auswaschen u. Trocknen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1191—93. 1925. Eugene [Ore.].) Grimme.

J. W. Turrentine, **C. W. Whittaker** und **E. J. Fox**, *Kali aus Grünsand (Glaukonit).* Grünsand kommt in Nordamerika in großen Lagern vor, sein K_2O-Gehalt basiert auf seinem Gehalte an *Glaukonit* $KFe'''Si_2O_6 \cdot H_2O$. Die verschiedenen Vorschläge zur Verarbeitung auf K_2O-Salze werden besprochen. Sie sind nur gangbar, wenn nebenher brauchbare Nebenprodd. gewonnen werden. Die besten Resultate versprechen das Auslaugen mit W. unter Druck u. Verarbeiten der Rückstände auf Backsteine, sowie die Behandlung mit verd. H_2SO_4, wobei als Nebenprodd. $Fe_2(SO_4)_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ abfallen. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1177—81; Amer. Fertilizer **63**. Nr. 11. 35—36. 57—66. 1925. Washington [D. C.].) Grimme.

Pedro Jimeno, *Die technische Fabrikation von Bleichlauge.* Vf. schildert die

Gewinnung von *Natriumhypochlorit* aus $Ca(OCl)_2$, sowie die bekannten elektrolyt. Verff. zur Darst. von *Bleichlauge*. (Quimica e Industria 2. 289—93. 1925.) Hantke.

E. Geay, *Die Darstellung des Ceriums und des Ferroceriums*. Vf. erörtert zusammenfassend an Hand des Schrifttums u. der Patentschriften die Gewinnung der *Cererden* aus dem Monazitsande, die Darst. des Ce-Chlorids, dessen Entwässerung u. Elektrolyse u. die Darst. des Cereisens durch Schmelzen beider Metalle unter einer Salzdecke in Graphit- oder Schamottetiegeln. (Rev. chimie ind. **34**. 302—5. 1925.) Rühle.

Ozon-Technik Akt.-Ges., Berlin, *Ozonerzeuger*. Abänderungen der Einrichtung zum Ozonisieren von Luft gemäß D. R. P. 418946, dad. gek., daß der Zwischenraum zwischen den Elektroden durch einen oder mehrere Metallzylinder usw. mit dünnem dielektr. Überzug unterteilt ist. (**D. R. P. 422915** Kl. 12i vom 6/12. 1923, ausg. 15/12. 1925. Zus. zu D. R. P. 418946; C. 1926. I. 464.) Kausch.

Union Sulphur Co., New Jersey, übert. von: **Henry H. Wilkinson**, Brooklyn, N. Y., *Allotropische Form des Schwefels*. Man erhitzt S unter teilweisem Vakuum, bis er fl. ist u. Dämpfe entwickelt. Hierauf werden die Dämpfe unter Vakuum gebracht u. darin kondensiert. (**A. P. 1560926** vom 20/12. 1923, ausg. 10/11. 1925.) Kausch.

Burt, Boulton & Haywood, Ltd., **F. C. Elphick** und **J. R. Gray**, London, *Kolloidaler Schwefel*. (**E. P. 239252** vom 8/3. 1922, ausg. 8/10. 1925. — C. **1925**. I. 2332 [Can. P. 239122].) Kausch.

William C. Piver, Hillside, N. J., *Schwefelpräparate*. Man dispergiert pulverisierten S in Ggw. von alkal. Eiweißverbb. Die Präparate sollen als Fungicide Verwendung finden. (**A. P. 1559984** vom 28/1. 1925, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

Max Schroeder, Berlin, *Absorption von Schwefeldioxyd aus Gasgemischen* unter Druck, 1. dad. gek., daß die Gasgemische komprimiert u. in einem Absorber dem Strom der Absorptionsfl. entgegengeführt werden, in welchem der Überdruck während des ganzen Durchganges erhalten bleibt, indem der Austritt der nicht absorbierten Gase gedrosselt wird, wobei die Spannkraft der Gase für die Kompression der nachfolgenden Gasmengen im fortlaufenden Betriebe nutzbar gemacht werden kann, besonders durch einen den Kompressor mitantreibenden Expansionszylinder o. dgl. — 2. Gewinnung reiner SO_2-Gase durch Absorption von SO_2 in W. u. Erhitzen der erhaltenen Lsg., dad. gek., daß zur Absorption das Verf. gemäß 1. Anwendung findet. — 3. Beim Verf. gemäß 1 die Vergrößerung des Vol. des vom Absorber kommenden, von der SO_2 befreiten Druckgases durch Wiedererwärmung, dad. gek., daß dieses Gas auf dem Wege zum Expansionszylinder durch einen oder mehrere Wärmeübertrager geführt wird, in welchem es durch Übertragung der Kompressionswärme der nachfolgenden Gase oder durch andere Wärmequellen auf höhere Temp. gebracht wird. — 4. Verf. nach 2, dad. gek., daß die Lsg. durch den im Absorber herrschenden Druck im fortlaufenden Betriebe zur Entgasung in den oberen Teil des Rieselturms gehoben wird. (**D. R. P. 421725** Kl. 12i vom 13/8. 1924, ausg. 23/11. 1925.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Klencke**), Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelsäure* aus SO_2-haltigen Gasen mit Hilfe von N_2-O_2-Verbb., dad. gek., daß die SO_2-haltigen Gase mit der jeweilig erreichbaren Höchstmenge an N_2-O_2-Verbb. beladen werden u. die Abscheidung der H_2SO_4 aus dem Gasstrom nach Möglichkeit unter Vermeidung der Lsg. oder Niederschlagung der N_2O_2-Verbb., z. B. durch ein elektrostat. Feld, erfolgt. (**D. R. P. 421786** Kl. 12i vom 3/6. 1924, ausg. 20/11. 1925.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung Mannheim. (Erfinder: **Wilhelm Frank**, Mannheim-Wohlgelegen), *Herstellung von*

Schwefelsäure, gemäß D. R. P. 406490, gek. durch die Verwendung von Gay-Lussac-Türmen, welche kein Aussetzmaterial enthalten. — 2. gek. durch die gleichzeitige Verwendung von Glover- u. Gay-Lussac-Türmen, welche frei von Aussetzmaterial sind. (**D. R. P. 422572** Kl. 12i vom 6/3. 1923, ausg. 4/12. 1925. **Zus. zu D. R. P. 406490**; **C. 1925. I. 2332.**) Kausch.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **J. C. Boertlein**, Cleveland, *Schwefeldioxyd*. S wird als Brennstoff in einer (Innen-)Verbrennungskraftmaschine vom Dieseltypus verwendet. Die SO_2-haltigen Abgase dieser Maschine werden in eine Kammer oder einen Brenner geleitet, wo der darin noch enthaltene S verbrannt wird. (**E. P. 240801** vom 19/8. 1925, Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 4/10. 1924.) Kausch.

R. Hart, Los Angeles, V. St. A., *Selenzellen*. Eine mit Platindrähten umwundene Porzellan- o. dgl. -platte wird mit Se u. gegebenenfalls einer kleinen Menge Te bedeckt, indem letztere von einer erhitzten Metallplatte aus auf die dicht darüber angeordnete Porzellan- o. dgl. -platte sublimiert werden. Die Platte wird dann mittels sd. dest. W. von Selensauerstoffverbb. befreit, getrocknet, auf 175° erhitzt u. noch h. in ein wasserfreies $CaCl_2$ enthaltendes Glasgefäß eingeschlossen. (**E. P. 236266** vom 31/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) Kühling.

Ernst Frank, Charlottenburg, *Gewinnung von Salzsäure und Magnesia aus Chlormagnesium*, dad. gek., daß man in einem Drehrohrofen o. dgl. bei 500 bis 600° halbentwässertes $MgCl_2$ zum Teil zunächst durch äußere Wärmezufuhr allein zersetzt u. dann auf dem weiteren Wege die restliche Zers. durch äußere Wärmezufuhr u. Dampf in Gegenstrom vornimmt. (**D. R. P. 422322** Kl. 12i. vom 24/8. 1924, ausg. 28/11. 1925.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Vorrichtung zur Herstellung von Hypochloritlösungen* aus Cl_2 u. Alkalilsgg., bestehend aus einem Gefäß mit nichtmetallischer Oberfläche, das in ein Bad mit indifferenter Fl. eingesetzt ist, durch das ein Rohr für zu verdampfendes, fl. Cl hindurchgeführt ist, das mit einem in das innere Gefäß eintauchenden Einführungsrohr für das entstehende Cl_2-Gas aus nichtmetallischem Material verbunden ist. (**D. R. P. 422725** Kl. 12i vom 3/3. 1925, ausg. 12/12. 1925.) Kausch.

Raduner & Co. Akt.-Ges., Horn, Thurgau, Schweiz, *Hypochlorite*. Man verwendet Al für die Teile der App., mit denen die Hypochlorite bei ihrer Verwendung bei verschiedenen Verff. in Berührung kommen. (**E. P. 241851** vom 11/11. 1924, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 21/10. 1924.) Kausch.

E. de Haën Akt.-Ges., Seelze b. Hannover, übert. an: **A. F. Meyerhofer**, Zürich, *Komplexe Fluorsalze*. Komplexe Fluorwasserstoffsäuren (außer der H_2SiF_6 u. der Hydrofluorborsäure) werden zur Herst. der komplexen Fluorsalze verwendet. (**E. P. 241588** vom 31/7. 1924, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 20/12. 1923. **Zus. zu E. P. 226491**; **C. 1925. I. 1896.**) Kausch.

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Ausnutzung der bei der Oxydation von Metalloidwasserstoffverbindungen zu Mineralsäuren frei werdenden Energie*, 1. dad. gek., daß man die zu oxydierende H_2-Verb. des Metalloids, besonders S, N_2, P, mit O_2 enthaltenden Gasen in solchem Verhältnis mischt, daß ein explosives Gemisch entsteht u. dieses Gemisch in dem Explosionszylinder eines Gasmotors zur Verbrennung bringt. — 2. dad. gek., daß man die nach der Explosion entweichenden Auspuffgase in einem Oberflächenkondensator als Abwärmeverwerter zwecks Erzeugung von Abwärmekraft abkühlt u. kondensiert. — 3. dad. gek., daß man durch Zufügung indifferenter Gase die Explosivität des Gemisches vermindert. (**D. R. P. 421665** Kl. 12g vom 9/3. 1920, ausg. 16/11. 1925.) Kausch.

Nicasio Francisco Olivan Palacin, Barcelona, *Gemisch von brennbarem stickstoffhaltigem Gas*. Man verbrennt Kohle mit Luft über einem Gemisch von $CaCO_3$

u. Kohle, läßt das gebildete CO eines Teiles mit Wasserdampf reagieren, vereinigt die so erhaltenen, vom CO_2 befreiten, N_2 u. H_2 enthaltenden Gase mit dem Rest aus N_2 u. CO, so daß sich ein Gemisch von N_2, H_2 u. CO bildet. (Schwz. P. 112359 vom 21/2. 1925, ausg. 16/10. 1925.) Kausch.

Stockholms Superfosfat Fabrik Aktiebolag, Schweden, übert. von: **Henrich Gustav Allan Ramsay**, Linkoping, Schweden, *Stickoxyde.* (A. P. 1558046 vom 20/9. 1923, ausg. 20/10. 1925. — C. 1925. I. 1002.) Kausch.

Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camarque, Frankreich, *Herstellung des für die Ammoniaksynthese erforderlichen Mischgases.* Leuchtgas, Koksgas, Wassergas o. dgl. werden mittels überschüssiger Luft, der überschüssige O_2 mittels etwas mehr als der erforderlichen Menge H_2 verbrannt u. das Erzeugnis in bekannter Weise von CO_2 u. Wasserdampf befreit. (F. P. 592866 vom 14/4. 1924, ausg. 11/8. 1925.) Kühling.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., **R. E. Slade** und **V. E. Parke**, Stockton-on-Tees, England, *Trocknen der zur Ammoniaksynthese bestimmten Gase.* Die nach Absorption des entstandenen NH_3 mittels W. noch etwas NH_3 enthaltende katalysierte Gasmischung oder mit etwas NH_3 vermischtes Frischgas wird durch Abkühlen auf unter 0° liegende Tempp., z. B. — 10° getrocknet u. nach Erhitzung in einer Wärmeaustauschvorr. in den Kontaktraum geführt. (E. P. 240350 vom 28/1. 1925, ausg. 22/10. 1925.) Kühling.

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, Mailand, übert. von: **G. Fauser**, Novara, *Ammoniaksynthese.* Der Kontaktraum u. der Druckbehälter sind mit Wärmeschutzm. von allmählich abnehmender Stärke bekleidet. Zwischen drucktragender Wand u. Kontaktraum u. unter letzterem befinden sich Wärmeaustauschvorr., welche Röhrenbündel enthalten. Das Gasgemisch tritt zunächst in die untere, dann in die obere Wärmeaustauschvorr., umspült in dieser die Röhrenbündel, tritt dann über einen Heizwiderstand in den Kontaktraum, von diesem zunächst in das obere, dann in das untere Röhrenbündel u. verläßt dann die Vorr. (E. P. 240436 vom 8/9. 1925. Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 24/9. 1924.) Kühling.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., **R. E. Slade** und **K. Gordon**, Stockton-on-Tees, *Ammoniaksynthese.* Die vom Kontaktraum kommenden Gase werden unter Druck mit W. oder verd. Ammoniaklsg. behandelt, die entstehende 50 u. mehr % NH_3 enthaltende Lsg. wird abgekühlt, in mehreren Stufen auf Atmosphärendruck gebracht u. das dabei entwickelte gasförmige NH_3 bei gewöhnlichem Druck in W. gel. oder in anderer Weise verwendet. Die ausgewaschenen Gase werden getrocknet u. in den Kontaktraum zurückgeleitet. (E. P. 241071 vom 30/1. 1925, ausg. 5/11. 1925.) Kühling.

Nitrogen Corporation, V. St. A., *Ammoniaksynthese.* Das zu synthetisierende Gasgemisch wird nach Vorreinigung zwecks Abscheidung der letzten Spuren von O_2 u. W. zunächst über CaO, Natronkalk, Metallcarbide oder erhitzte fein verteilte Metalle u. dann, zweckmäßig nach Vereinigung mit bereits katalysiertem Gas, welches zum Kontaktraum zurückgeführt wird, bei Tempp. von — 30 bis — 40° u. unter dem auch im Kontaktraum herrschenden Druck durch fl. NH_3 geleitet. (F. P. 593482 vom 17/2. 1925, ausg. 24/8. 1925.) Kühling.

Chemische Werke „Lothringen" G. m. b. H., Gerthe i. Westf., (Erfinder: **Fritz Rottmann** und **Fritz Brohmeyer**, Bövinghausen b. Merklinde i. W.), *Absorptionsanlage für Gase und Dämpfe*, insbesondere für nitrose Gase, 1. dad. gek., daß die verschiedenen Absorptionstürme konzentrisch ineinandergeschachtelt sind. — 2. mit Zuführung des konzentrisch zu absorbierenden Mediums in die mittelste Kammer. — 3. gek. durch Kanäle in den Turmmänteln, mit deren Hilfe das zu absorbierende Medium dem jeweils folgenden, ringförmigen Turm zugeführt wird.

— 4. gek. durch in Kanälen vorgesehene Räume, in denen eine besondere Behandlung oder auch eine Oxydation des Mediums erfolgen kann. (D. R. P. 414189 Kl. 12i vom 11/7. 1924, ausg. 11/11. 1925.) Kausch.

P. von der Forst, Lintfort, Deutschland, *Aufarbeitung ammoniakalischer Gase.* Die Gase werden mittels kreisläufig benutzten, aus den (feuchten) Gasen selbst gewonnenen Wassers gewaschen, welches ihnen durch eine Zerstäuberdüse zugeführt wird. Gase u. Waschfl. gelangen von der Düse aus in einen Turm, der über den Taupunkt der durchgeleiteten Dämpfe gehalten, aber nur soweit erhitzt wird, daß an den Wänden Kondensation stattfindet. Die hier kondensierte Fl. enthält Teer u. die fixen Ammoniumsalze. Sie gelangt in einen Sammelbehälter, von dem aus der zum Waschen weiterer Gasmengen erforderliche Teil zur Zerstäuberdüse, der Rest zu einem Skrubber geführt wird, in welchem er durch entgegenströmende h. Gase konz. wird. Das aus dem an die Zerstäuberdüse angeschlossenen Turm entweichende Gas wird entweder unmittelbar zum Sättigen oder zunächst durch einen Kühlturm geleitet, in dem sich Ammoniakw. niederschlägt. (E. P. 239934 vom 18/6. 1924, ausg. 15/10. 1925.) Kühling.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Oxydation von Ammoniak* in stufenweisem Verf., unter Zuführen geringer Mengen NH_3 zwischen 2 Stufen. (E. P. 241135 vom 19/6. 1925, ausg. 5/11. 1925.) Kausch.

C. Späth, Berlin-Friedenau, *Salpetersäure.* W. oder eine andere H_2 u. O_2 bei der Dissoziation ergebende Fl. wird in den elektr. Lichtbogen, in den Luft geleitet wird, eingeführt. (E. P. 241413 vom 10/12. 1924, ausg. 12/11. 1925.) Kausch.

L'Azote Français, Société Anonyme, Paris, *Stickstoffperoxyd aus Calciumnitrat.* Man erhitzt das $Ca(NO_3)_2$ in Ggw. von O_2 auf Tempp. über 500° (bis 650°). (Schwz. P. 99037 vom 7/10. 1921, ausg. 1/5. 1923.) Kausch.

Fabrik chemischer Produkte Dr. Fritz Hefti, Altstetten b. Zürich, und **W. Schilt**, Zürich, Schweiz, *Reduktion von Nitriten unter Gewinnung von Ammoniak, Schwefel und Thiosulfat*, darin bestehend, daß Nitrite, insbesondere Alkalinitrite, derart mit H_2S behandelt werden, daß auf 1 Nitritstickstoff 2 Moll. H_2S zur Anwendung gelangen. (D. R. P. 422726 Kl. 12i vom 23/10. 1923, ausg. 10/12. 1925. Schwz. Prior. 24/9. 1923.) Kausch.

John Collins Clancy, New York, *Stickstoffbindung.* Durch hohe mit Füllstoffen u. hoch schm. Nitriden, wie Nitriden des Ta, Th, Cr, Mg u. Ti beschickte Türme, welche mit Isolierm. bekleidet sind u. durch elektr. Innenheizung auf Tempp. von 800—1200° gehalten werden, fließt in stetigem Betriebe in der Richtung von oben nach unten ein geschmolzenes Alkalioxyd, vorzugsweise NaOH u. in der Richtung von unten nach oben ein Gemisch von N_2 u. einem gasförmigen KW-stoff. Es entsteht Alkalicyanid, welches durch einen aus geschmolzenem Cyanid bestehenden Flüssigkeitsverschluß abläuft. Der Zufluß des Alkalioxydes am oberen Ende des Turmes erfolgt durch einen aus geschmolzenem Oxyd bestehenden Flüssigkeitsverschluß. (A. P. 1556202 vom 18/7. 1922, ausg. 6/10. 1925.) Kühling.

Étienne Alfred Edmond Waché, Frankreich, *Zerlegung des Doppelsalzes Natriumammoniumsulfat mittels Chlornatriums.* Das bei mehreren techn. Verf. entfallende Doppelsalz u. die im Sinne der Gleichung $Na_2(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 2NaCl = 2Na_2SO_4 + 2NH_4Cl + 4H_2O$ äquivalente Menge NaCl werden in eine bei 30° an NH_4Cl u. Na_2SO_4 gesätt., wss. Lsg. in solcher Menge eingetragen, daß das durch doppelte Umsetzung entstehende NH_4Cl in der Lsg. bei 90—100° gel. bleibt. Es wird dann auf diese Temp. erhitzt, wobei wasserfreies Na_2SO_4 ausfällt. Die von diesem getrennte Lsg. wird auf 30—35° C abgekühlt. Bei dieser Temp. krystallisiert von Na_2SO_4 freies NH_4Cl. Die Mutterlauge ist wieder an Na_2SO_4 u. NH_4Cl gesätt. u. kann zur Zerlegung weiterer Mengen Doppelsalz verwendet werden. (F. P. 594694 vom 31/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Kühling.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Phosphorsäure.* Durch Verbrennen von P oder solchen enthaltendem Gas erzeugtes P_2O_5 wird mit h. W. oder h. H_3PO_4-Lsg. kondensiert. (**E. P. 241903** vom 20/10. 1925, Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 21/10. 1924.) Kausch.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, *Arsenate.* Man behandelt Arsenite mit einer solchen Menge einer Base, die ein l. Chlorid u. unl. Arsenate zu bilden vermag (CaO) u. Cl_2. Während der Oxydation hält man die Lsg. sauer u. setzt dann soviel der Base noch zu, daß die Lsg. schwach alkal. wird. Es bilden sich dann unl. Arsenat u. ein l. Chlorid der Base. (**A. P. 1562490** vom 19/2. 1923, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Hüttenwerke Tempelhof A. Meyer, Berlin-Tempelhof, *Gewinnung von Antimon aus Legierungen.* Die zweckmäßig fein verteilten Legierungen werden mit Mengen von Schwefel verschmolzen, welche nur zur Überführung der mit dem Sb legierten Metalle in Sulfide ausreichen. Das unveränderte metall. Sb wird von den Sulfiden getrennt. (**E. P. 241223** vom 10/10. 1925. Auszug veröff. 9/12. 1925. Prior. 11/10. 1924.) Kühling.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Körpern, die Silicium und Kohlenstoff enthalten.* (**D. R. P. 421951** Kl. 12i vom 11/12. 1921, ausg. 21/11. 1925. C. **1923**. IV. 767.) Kausch.

Titan Co. A/S., Fredriksstad, Norwegen, übert. von: **Peter Farup**, Vestre Aker, Norwegen, *Behandlung von Titanstickstoffverbindungen.* (**Can. P. 248408** vom 20/12. 1922, ausg. 31/3. 1925. — C. **1924**. I. 2624.) Kausch.

Joseph Blumenfeld, London, *Herstellung von Titansäurehydrat.* (**D. R. P. 422727** Kl. 12i vom 24/1. 1925, ausg. 10/12. 1925. E. Prior. 31/7. 1923. — C. **1924**. II. 2289 [**A. P. 1504672**].) Kausch.

F. A. de Silva, London, *Geformte Massen.* Titanerz, welches gegebenenfalls vorher magnet. geschieden ist, wird mit Kohle, Graphit o. dgl. u. CaC_2 überschichtet oder umgeben u. es wird Strom durchgeleitet. Die dabei entstehende Schlacke, welche viel TiO_2 u. andere hochschm. Stoffe, wie TiC_2, enthält, wird in Formen gegossen u. zwecks Ausscheidung von Luftblasen u. dgl. hohem Druck ausgesetzt. Asbestpulver oder -pappe kann zugegeben werden, sodaß MM. entstehen, bei denen eine Asbestlage von der erstarrten Schlacke oder diese von Asbestschichten umgeben ist. (**E. P. 236255** vom 6/3. 1924, ausg. 30/7. 1925.) Kü.

Newell L. Collins, Clarinda, Iowa, *Kieselsäure.* Man elektrolysiert eine wss. Lsg. von Wasserglas zwischen einer Anode u. einer Hg-Kathode unter beständiger Rührbewegung der Anode. (**A. P. 1562940** vom 27/3. 1924, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Heinz Thienemann**, Leverkusen, *Hochaktive Kohle.* (**Can. P. 248532** vom 13/5. 1924, ausg. 7/4. 1925. — C. **1923**. IV. 93.) Kausch.

J. N. A. Sauer, Amsterdam, *Aktive Kohle.* (**E. P. 239694** vom 3/9. 1924, ausg. 8/10. 1925. — C. **1925**. I. 881.) Kausch.

Algemeene Norit Maatschappij, Holland, *Aktive Kohle.* Pulverisierte aktivierte Kohle wird mit einem Bindemittel gemischt u. zu Briketts gepreßt. (**F. P. 597250** vom 27/4. 1925, ausg. 16/11. 1925. E. Prior. 13/8. 1924.) Kausch.

L'Oxhydrique Française, Malakoff, Seine, *Apparat zur Großgewinnung von Wasserstoff* mittels Reduktionsgasen, Metalloxyd u. Wasserdampf, mit Metalloxyde enthaltenden länglichen Zellen, dad. gek., daß ihm die Gase bezw. der Wasserdampf durch eine besondere oder gemeinsame Leitung zugeführt wird, die durch einen bei hoher Temp. nicht schließenden Hauptschieber bedient wird u. in eine gemeinsame Sammelkammer mündet, von der aus die Gasströme direkt in die

Zellen strömen, wobei jede dieser Zellen vorzugsweise an ihrem Austritt mit einem Regulierschieber versehen ist, der nicht unbedingt dicht zu schließen braucht, worauf die die Zellen verlassenden Gase alsdann in einen Sammler geleitet werden. (**D. R. P. 421736** Kl. 12i vom 18/3. 1924, ausg. 19/11. 1925.) Kausch.

Frans Georg Liljenroth, Schweden, *Phosphorsäure und Wasserstoff.* Ein durch H_2 reduzierbares Metallphosphid wird in der Hitze mit W. oder Wasserdampf u. gegebenenfalls O_2 behandelt. (**F. P. 595987** vom 31/3. 1925, ausg. 13/10. 1925. Schwed. Prior. 15/4. 1924.) Kausch.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Entfernung des rückständigen Kohlenoxyds und gegebenenfalls des Methans aus dem durch Verflüssigung von Wasser-, Leucht-, Koksofengas u. dgl. erhaltenen Wasserstoff.* Man führt in den vorzugsweise auf Atmosphärendruck entspannten H_2 fl. N_2 ein u. läßt diesen darin verdampfen. Das so erhaltene sehr k. Gasgemisch führt man um ein Rohrsystem herum, in dem die Endkondensation der den H_2 begleitenden Gase vor sich geht. (**F. P. 597141** vom 5/8. 1924, ausg. 13/11. 1925.) Kausch.

Maschinenbau-Akt.-Ges. Balcke, Bochum i. Westf., *Eindampfen von Sole* u. Ausscheidung der fremden Bestandteile, beispielsweise Gips, während der Eindampfung, dad. gek., daß die Sole zunächst in von unten beheizten Pfannen an sich bekannter Art bis zur Gipsabscheidung eingedampft wird, worauf Eindampfung bis zur Salzausscheidung in besonderen Verdampfern erfolgt, die mit Hilfe der in den oben abgedeckten Pfannen entstehenden Brüden beheizt werden. — 2. dad. gek., daß die Abgase der Pfannen in an sich bekannter Weise zur Überhitzung der von den Pfannen zu den brüdenbeheizten Verdampfern geführten Brüden u. zur Vorwärmung der in den Pfannen zu verdampfenden Sole benutzt werden. (**D. R. P. 422657** Kl. 12l vom 25/4. 1922, ausg. 7/12. 1925.) Kausch.

Julius Kersten, Bensheim a. d. B., *Stetig arbeitender Ofen zum Zersetzen der Alkalichloride durch Wasserdampf in Gegenwart von Silicaten im Schmelzfluß* gemäß D. R. P. 419716, 1. dad. gek., daß der Ofen als Durchflußofen in der Weise ausgebildet ist, daß die Ausgangsstoffe zweckmäßig in geschmolzenem Zustande stetig eingeleitet werden u. das Zersetzungsprod. nach Maßgabe der Einführung der Schmelze selbständig daraus abfließt. — 2. gek. durch eine zweckmäßig schachtförmige Kammer mit einem Zuflußkanal u. einem entgegengesetzt angeordneten Abflußkanal, der höher liegt als der erstere, sowie einem Düsen bildenden Boden mit darunter befindlichen Einströmkästen für Dampf u. Luft u. in der Decke befindlichen Ausströmöffnungen mit darüber angeordnetem Sammler für den entwickelten HCl. (**D. R. P. 420812** Kl. 12i vom 30/11. 1923, ausg. 31/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 419716; C. 1926. I. 468.) Kausch.

Horace Freeman, Vancouver, Canada, und **Honory Advisory Council for Scientific and Industrial Research**, Canada, *Alkalisulfide.* (**Can. P. 248569** vom 15/2. 1923, ausg. 7/4. 1925. — C. **1924**. II. 224.) Kausch.

Linn Bradley, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Albany, N. Y., *Alkalicarbonate.* Eine Lsg. eines n. Alkalisulfits wird mit cellulosehaltigem Material digeriert, die Fl. von den Cellulosestoffen getrennt, verdampft u. der Rückstand calciniert u. geschmolzen. (**Can. P. 248096** vom 18/6. 1923, ausg. 31/3. 1925.) Kausch.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Walter Broadbridge, Edwin Edser** und **William George Sellers**, London, *Reinigung und Extraktion löslicher Stoffe* insbesondere Caliche. Die mit fein zerteilten Verunreinigungen gemischte l. Substanz wird mit einem Lösungsm. für die ersteren behandelt, die erhaltene Lsg. wird mit einer kleinen Menge eines Flockenerzeugungsmittels behandelt, die ausgeflockte Lsg. filtriert u. die l. Substanz aus

der filtrierten Lsg. gewonnen. (**A. P. 1562863** vom 13/6. 1922, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Wolff & Co., Pulver- und Sprengstoff-Fabrik (Erfinder: **H. Hampel**), Walsrode, Hannover, *Herstellung von Kalisalpeter aus Chlorkalium und Calcium- oder Magnesiumnitrat*, dad. gek., daß man die Umsetzung in der Kälte bewirkt. (**D. R. P. 421988** Kl. 12 l vom 24/5. 1921, ausg. 21/11. 1925.) Kausch.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Theodor Sutter**, Monthey, Schweiz, *Trennen von Kali- und Natronhydroxyd*. Das Gemisch der Hydroxydlsgg. wird konz., bis ein Teil auskrystallisiert bei verhältnismäßig hoher Temp., worauf die KOH-Krystalle von der Mutterlauge bei erhöhter Temp. abgetrennt werden. Das verbleibende Gemisch wird verd., bis eine teilweise Krystallisation eintritt bei verhältnismäßig niedriger Temp., worauf die NaOH-Krystalle von der Mutterlauge bei niedriger Temp. getrennt werden. (**A. P. 1562805** vom 8/5. 1925, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Heinrich Klopstock und **Walter Neumann**, Aussig a. E., *Kaliumcarbonat*. Eine KOH-Lsg. wird mit CO_3 behandelt derart, daß nicht das Gesamt-KOH in K_2CO_3 übergeht u. das gebildete K_2CO_3 wird abgetrennt. (**A. P. 1562891** vom 21/7. 1924, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

West Virginia Pulp and Paper Co., New York, übert. von: **Viggo Drewsen**, Larchmont, N. Y., *Aufarbeitung von Natriumdisulfitabfallaugen* von der Behandlung von vegetabil. Fasermaterial. Die Laugen werden konz. bis auf 50% W., dann wird Salpeterkuchen (Natriumdisulfat) damit vermischt u. zwischen 10—30% $Ca(OH)_2$ zugesetzt. Hierauf wird die M. geglüht, geschmolzen u. ausgelaugt. Der Rückstand wird mit SO_2 behandelt u. dadurch Natriumdisulfit für Kochzwecke erhalten. (**A. P. 1560900** vom 18/10. 1923, ausg. 10/11. 1925.) Kausch.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von Erdalkalichloriden* durch Umsetzen von Erdalkalicarbonaten mit $MgCl_2$, dad. gek., daß man die Erdalkalicarbonate mit festem $MgCl_2$ erhitzt. (**D. R. P. 422470** Kl. 12 m vom 17/7. 1923, ausg. 2/12. 1925.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Basisches Calciumhypochlorit*. Man leitet Cl_2 durch Kalkbrei, trennt die ausgeschiedenen Krystalle von bas. Calciumhypochlorit ab u. trocknet sie bei über 100°. (**Oe. P. 101291** vom 23/3. 1921, ausg. 10/10. 1925. D. Prior. 19/1. 1920.) Kausch.

Hermann Schulze, Bernburg, *Gewinnung von Barium-, Strontium- und Calciumsuperoxyd*, dad. gek., daß man k. oder w. oder h. Erdalkalisulfidlaugen oder ein Gemisch von Erdalkalisulfid- mit Erdalkalihydroxydlaugen in einem offenen oder luftdicht verschlossenen Anodenbehälter, der von dem Kathodenbehälter durch eine Wand oder sonstwie getrennt ist u. unter erhöhtem Druck, Atmosphärendruck oder vermindertem Druck steht, dad. elektrolysiert, daß man in die Lauge ein oder mehrere Eisen- oder andere Metallanoden einhängt. — 2. dad. gek., daß man k., w, oder h. Erdalkalihydroxydlaugen in einem luftdicht abgeschlossenen Kathodenbehälter, der von dem Anodenbehälter durch eine Wand oder sonstwie getrennt ist u. unter erhöhtem Druck, Atmosphärendruck oder vermindertem Druck steht, unter periodischer oder kontinuierlicher Zuführung von CO_2-freier Luft oder CO_2-freier ozonisierter Luft oder O_2 oder aktivem O_2 dad. elektrolysiert, daß man in die Hydroxydlauge ein oder mehrere Eisen- oder andere Metall- oder Kohlekathoden einhängt. (**D. R. P. 422531** Kl. 12 i vom 19/2. 1924, ausg. 3/12. 1925.) Ka.

Baentsch & Behrens, Sandersleben i. Anh., *Auslaugen von Rohschwefelbarium und ähnlichen Stoffen*, dad. gek., daß das Auslaugen in einem eine Schnecke mit Rühr- und Transportflügeln aufweisenden Lösetrog nach dem Gegenstromprinzip erfolgt. (**D. R. P. 422072** Kl. 12 i vom 21/4. 1925, ausg. 23/11. 1925.) Kausch.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von Bariumchlorid aus Bariumsulfid unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalisulfhydrat*, dad. gek., daß das BaS mit der Hälfte der für die vollständige Überführung in das Chlorid nötigen Menge HCl versetzt wird, worauf man in an sich bekannter Weise das $Ba(SH)_2$ mit Alkalichlorid umsetzt u. das ausgeschiedene $BaCl_2$ von der das Alkalisulfhydrat enthaltenden Lsg. trennt. (**D. R. P. 422728** Kl. 12m vom 23/1. 1924, ausg. 10/12. 1925.) Kausch.

Amédée Alphonse Ackermann, Frankreich, *Bleichen, Reinigen und Konzentrieren von Erdalkalisulfaten, insbesondere Bariumsulfat.* Man verwendet HFl oder ihre Verbb. (**F. P. 596640** vom 15/4. 1925, ausg. 28/10. 1925.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Tonerde.* Ton oder dgl. wird mit HCl oder H_2SO_4 u. NaCl behandelt. In der erhaltenen Rohlsg. des $AlCl_3$ wird das Fe durch H_2S reduziert u. hierauf die Lsg. verdampft. Der Rückstand wird unter O_2-Ausschluß geglüht. (**E. P. 241184** vom 30/9. 1925, Auszug veröff. 2/12. 1925. Prior. 13/10. 1924.) Kausch.

Hugo Vierheller, Zschornewitz, Bez. Halle, *Herstellung von Korund im elektrischen Schmelzofen*, dad. gek., daß am Ende des Schmelz- u. Reduktionsvorganges in das Bad zweckmäßig mit Eisenfeilspänen zu festen Körpern geformte, gasentwickelnde Stoffe, wie Peroxyde, Carbonate, NH_4-Salze o. dgl., versenkt werden. (**D. R. P. 422105** Kl. 12m vom 24/9. 1924, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Almer Mc Duffie Mc Afee**, Port Arthur, Texas, *Aluminiumchlorid.* (**Can. P. 247772** vom 7/4. 1924, ausg. 17/3. 1925. — C. **1923.** II. 622.) Kausch.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Aluminiumchlorid.* Ton o. dgl. wird mit HCl behandelt u. die erhaltene Lsg. zwecks Erzielung von Krystallen eingedampft. Letztere werden mit HCl gewaschen. (**E. P. 240834** vom 29/9. 1925, Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 2/10. 1924.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Köln, *Alkalialuminate.* Ein Gemisch eines Alkalisulfats u. eines Al-haltigen Materials (Bauxit, Hydrargillit, Diaspor, Ton) wird in einem Strom inerten Gases in Ggw. von Wasserdampf auf etwa 1100° erhitzt. Sollte das Ausgangsmaterial SiO_2 enthalten, wird CaO oder $CaCO_3$ zugesetzt. (**E. P. 241232** vom 12/10. 1925. Auszug veröff. 9/12. 1925. Prior. 13/10. 1924.) Kausch.

Ture Robert Haglund, Schweden, *Herstellung sehr widerstandsfähiger Oxyde.* Man schmilzt die Rohstoffe (Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO, ZrO_2) mit reduzierenden Mitteln u. S. u. ein oder mehrere Oxyde enthaltenden Stoffen u. behandelt die Massen mit Cl_2, gasförmiger HCl, mit NH_4Cl, $MgCl_2$ usw., worauf man das Cl_2 austreibt. (**F. P. 596293** vom 6/4. 1925, ausg. 20/10. 1925. Schwed. Prior. 17/4. 1924.) Ka.

New Jersey Zinc Co., V. St. A., *Zinkoxyd.* Man oxydiert Zn-Dampf in einer SO_3 enthaltenden Atmosphäre bei erhöhter Temp., um die Begleitoxyde (Cd u. Pb) in weiße Sulfate überzuführen. (**F. P. 596861** vom 17/4. 1925, ausg. 3/11. 1925. A. Prior. 17/6. 1924.) Kausch.

George de Hédouville, Longwy, und **Pierre Pipereaut**, Paris, *Krystallisiertes Zinksulfid.* Man läßt H_2S-Gas auf feste O_2 enthaltende Zn-Salze bei 250° bis Rotglut einwirken. (**A. P. 1560380** vom 2/1. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

San Jose Spray Mfg. Co., San Jose, Californien, übert. von: **Lester A. Bunds**, Santa Clara, Californien, *Überziehen von Körpern mit inertem Pulver.* Man stellt ein ll. $CuSO_4$ durch Vermahlen von $CuSO_4$ mit einer fein gemahlenen Substanz her u. bringt das Gemisch in einen h. Luftstrom, wobei ein Teil der Feuchtigkeit des $CuSO_4$ entfernt wird. (**A. P. 1562821** vom 14/4. 1925, ausg. 24/11. 1925.) K.

W. H. Giles, Burton-on-Trent, und **H. A. Wilson**, Rugeley, Staffordshire, *Eisenoxyd.* Man mischt $FeSO_4$- u. Na_2CO_3-Lsgg. unter Rühren u. Einblasen von Luft. Der Nd. wird ausgewaschen unter Druck mit h. u. k. W. u. dann geglüht. (**E. P. 240589** vom 29/7. 1924, ausg. 29/10. 1925.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Alwin Mittasch**), *Herstellung eines fein verteilten Eisenoxydes*, dad. gek., daß man Eisencarbonyl allein oder zusammen mit anderen brennbaren Stoffen oder in Verd. mit indifferenten Gasen verbrennt. (**D. R. P. 422269** Kl. 12n vom 24/5. 1924, ausg. 27/11. 1925.) Kausch.

Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonoxydhaltige Masse.* Man mischt die ZrO_2 neben Verunreinigungen enthaltende M. mit einer verhältnismäßig kleinen Menge von verglasenden Stoffen, erhitzt das Gemisch, bis sich die Verunreinigungen zers. haben u. entfernt sie dann. (**A. P. 1562890** vom 10/4. 1923, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Eindhoven, Holland (Erfinder: **Jan Hendrik de Boer**), *Umwandlung von Phosphaten, Phosphiten, Arseniaten, Arseniten, Antimoniaten oder Antimoniten des Hafniums oder Zirkons oder beider Metalle in andere Hafnium- und Zirkonverbindungen*, dad. gek., daß die umzuwandelnden Hf- oder Zr-Salze durch eine freie HF enthaltende Fl. in eine Lsg. anderer Hf- bezw. Zr-Verbb. übergeführt werden, worauf gegebenenfalls aus der Lsg. mittels einer Base oder eines basisch reagierenden Stoffes von genügend hoher Hydroxylionenkonz. Hafniumoxyd bezw. ZrO ausgefällt werden. (**D. R. P. 421845** Kl. 12m vom 23/12. 1923, ausg. 18/11. 1925.) Kausch.

Eduard Zintl und **Ludwig Vanino**, München, *Darstellung von reinem Wismutvanadat*, insbesondere für therapeut. Zwecke, 1. dad. gek., daß eine Lsg. eines Bi-Salzes, die zur Verhinderung der Ausscheidung bas. Bi-Salze mit einem geeigneten Zusatz, wie CH_3COOH oder CH_3COOH u. Acetaten oder wenig Mineralsäure oder mehrwertigen Alkoholen oder Ketonen, versetzt ist, mit Vanadaten bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. gefällt wird, — 2. dad. gek., daß das Präparat, welches evtl. durch obengenannte Zusätze zum geringen Teil etwas reduziert wurde, im gegebenen Fall an der Luft erhitzt u. hierdurch in reines $BiVO_4$ übergeführt wird. (**D. R. P. 422947** Kl. 12n vom 9/8. 1924, ausg. 16/12. 1925.) Ka.

Chemische Fabrik Schleich G. m. b. H. und **A. Rosenheim**, Berlin, *Herstellung unlöslicher Silber-Alkalithiosulfate.* 1. des Na, Li, K, Ru, u. Cs, dad. gek., daß in konz., auf etwa 30° erwärmte Alkalithiosulfatlsgg. Ag-Salze, speziell Silberhalogenverbb., in annähernd berechneter Menge eingerührt werden. — 2. Gewinnung leicht in W. l. Silber-Alkalithiosulfate, dad. gek., daß die schwer l. Salze durch Rühren mit sehr konz. Alkalithiosulfatlsgg. bei 0° in die Salze der in W. ll. Reihen übergeführt werden. (**D. R. P. 422323** Kl. 12i vom 7/8. 1924. ausg. 30/11. 1925.) Kausch.

Economy Fuse & Manufacturing Co., übert. von: **William Hoskins**, Chicago, *Plastische Massen.* Knochenasche, mineral. Phosphat o. dgl., wird mit einem Füllstoff, wie gemahlenem SiO_2, Quarz, Asbest, Al_2O_3, u. der zur Zers. des Phosphats in $CaSO_4$ u. H_3PO_4 erforderlichen Menge H_2SO_4 vermischt, ein Stoff, wie Na_3AlO_3 oder $Ca_3(AlO_3)_2$, zugefügt, der mit der H_3PO_4 abbindet, die M. geformt u. erhärten gelassen. (**A. P. 1556115** vom 21/2. 1923, ausg. 6/10. 1925.) Kühling.

Soc. d'Étude des Agglomérés, Paris, *Künstliche Edelsteine.* Den zur Herst. künstlicher Edelsteine bestimmten MM. wird Zr zugesetzt. Der Zusatz bewirkt größere Härte u. Lichtbrechung. Die Herst. erfolgt durch Abschmelzen der zu einem Stab geformten Mischung oder Einblasen der letzteren in eine Gebläseflamme. (**E. P. 240362** vom 24/2. 1925, ausg. 22/10. 1925.) Kühling.

Orqualin-Gesellschaft m. b. H., Nürnberg, Sitz Jena, Rückersdorf, Mfr., *Herstellung von Produkten aus Speckstein*, dad. gek., daß der Versatzm. dieser Prodd. Salze der Alkalimetalle oder NaOH oder wasserl. Fluoride einzeln oder zu mehreren gemeinsam beigemengt werden. — Die geformten MM. brauchen nicht, wie bei dem bekannten Verf. in Kapseln gelegt u. zweimal gebrannt zu werden. (**D. R. P. 421889** Kl. 80b vom 6/6. 1924, ausg. 20/11. 1925.) Kühling.

Standard Oil Co., San Francisco, übert. von: **Marvin L. Chappell**, Inglewood, Californien, *Entfärben und Klären von Magnesiumsilicaten.* Die zum Klären u. *Entfärben von Petroleumölen* verwendeten Mg-Silicate werden mit einem Farbstofflösungsm., das H_2SO_4 enthält, behandelt. (**A. P. 1562868** vom 15/10. 1924, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Pfirschinger Mineralwerke Gebr. Wildhagen & Falk, Kitzingen a. M., *Erhöhung der Entfärbungskraft von Silicaten.* Natürliche Silicate werden mit Mineralsäuren behandelt. (**Schwz. P. 99033** vom 24/10. 1921, ausg. 1/5. 1923. D. Prior. 15/1. 1921.) Kausch.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Scurti, *Das Werk Celso Ulpianis in der Chemie und landwirtschaftlichen Industrie. Virgils Bücher vom Landbau und Ulpianis agrarpolitisches Ideal.* Schilderung des Lebenswerkes von Celso Ulpiani. (Annali Chim. Appl. **15**. 331—46; Staz. sperim. agrar. ital. **58**. 249—67. 1925. Turin.) Grimme.

A. Cochet, *Die Herstellung und die Analyse neuer Harnstoffdünger aus Cyanamid.* Es wird die Best. von NH_3 in Ggw. von Harnstoff oder von Guanylharnstoffsulfat besprochen. Dest. aus alkal. Lsg. ist nicht verwendbar, weil sich dabei auch Harnstoff u. Guanylharnstoff zers.; wohl aber geht es, wenn man durch die k. alkal. gemachte Lsg. Luft hindurchsaugt u. den Luftstrom durch eine bekannte Menge n-H_2SO_4 führt. Man verwendet 10 g der Substanz, gibt 30 ccm NaOH von 36° Bé. zu, legt 50 ccm H_2SO_4 vor u. saugt Luft durch den App.; in 3—4 Stdn. ist sämtlicher NH_3-Stickstoff übergegangen. — Zur Best. des *Dicyandiamids* in Ca-Cyanamid u. in zusammengesetzten Düngern hat Vf. das Verf. von Harger (Ind. and Engin. Chem. **12**. 1107; C. **1921**. II. 398) mit Erfolg verwendet in beiden Fällen nach dem Ausziehen des Dicyandiamids mit Aceton (1 Stdn. im Soxhletschen App.) (Ann. des Falsifications **18**. 396—412. 468—76.) Rühle.

E. Bottini, *Die Reifung des Stalldungs.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Cellulose ist zunächst sehr resistent gegen Zers.-Vorgänge, später geht die Zers. ziemlich energ. vor sich, um nach 4 Monaten den Höhepunkt zu erreichen. Die Proteinsubstanzen sind an u. für sich auch recht resistent, jedoch geht ihre Zers. infolge bakterieller Einw. schon nach 2 Monaten ziemlich weit. Fett verschwindet bei der Reifung sehr merkbar, trotzdem durch den Aufbau aus Cellulose u. Protein Fett gebildet wird. Die Pentosane gehen in 8 Monaten um ca. 80% zurück, während die Methylpentosane in 6 Monaten so gut wie verschwunden sind. Die Mineralbestandteile werden naturgemäß bei der Reifung so gut wie gar nicht angegriffen. (Annali Chim. Appl. **15**. 346—57. 1925. Turin.) Grimme.

O. Nolte und **A. Gehring**, *Über die Wirkung von Kaliendlaugen auf Boden und Pflanze auf Grund von Düngungsversuchen auf Wiesen, welche alljährlich durch kaliendlaugenhaltiges Flußwasser überschwemmt werden.* Es wird von langjährigen Gefäßverss. u. Freilandverss. berichtet, deren Ziel es war, einerseits eventuell auftretende Schädigungen im Pflanzenwachstum durch *Kaliendlaugen*, die nach bisherigen Anschauungen den Kalkvorrat des Bodens hätten erheblich angreifen müssen, u. andererseits die Wrkg. von verschiedenen Düngemitteln auf Böden, die

mit Kaliendlaugen behandelt worden waren, festzustellen. Bei den Gefäßverss. wurden Endlaugen angewandt, deren Salzkonz. das Dreifache der in Flußw. gesetzlich zugelassenen Menge betrug. — Es konnte in keinem Falle eine wesentliche Schädigung beobachtet werden, auch die Düngemittel sprachen in der üblichen Weise bei den Pflanzen an. Stickstoff wirkte zwar im allgemeinen wenig, besser dagegen Kali; ganz ausgezeichnet aber Phosphor in Form von Thomasmehl. Kalkung war ohne Einfluß. Unter den Stickstoffdüngern wirkten die physiolog. sauren am besten. (Landw. Jahrbb. **62**. 645—53. 1925. Berlin u. Braunschweig.) Haase.

R. Leonhards, *Der Einfluß einer Kalidüngung auf den Ertrag unserer wichtigsten Kulturpflanzen.* Aus den Feldverss. u. den Rentabilitätsberechnungen ergibt sich, daß es nicht ohne Bedeutung ist, ob man Kali in Form von Kaliumchlorid, von 40%ig. Düngesalzen oder in Form von Kainit dem Boden zuführt. Unter Berücksichtigung der Frachtkosten ergab sich für Pflanzen, die die Nebensalze ohne Schädigung vertragen, daß Kainit die höchste Rente abwirft. Dies galt für Roggen, Weizen u. Gerste; aber es gilt in noch viel höherem Maße für die Hackfrüchte, die ohnehin stärker auf eine Kalidüngung reagieren. Bei letzteren konnten Gewinne bis zu 625% erzielt werden. (Kali **19**. 413—17. 1925. Berlin.) Haase.

Maas, *Westfälische Versuche zur Bekämpfung der Ackerschnecke mit Kalisalzen.* Die Ackerschnecke, welche vorzüglich Roggen frißt, aber auch bei Abwesenheit von Roggen Gerste, Hafer u. Weizen anfällt, kann mit Erfolg durch zweimaliges Streuen von 1—$1^1/_2$ Ztr. Kainit (fein gemahlen) auf den Morgen bekämpft werden. Besonders radikal wirkt dieses Mittel auf schwerem Boden. (Ernährung d. Pflanze **21**. 214. 1925. Münster.) Haase.

E. Riehm, *Anwendung staubförmiger Mittel im Pflanzenschutz.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **40**. 862. 888; C. **1925**. II. 2085.) Kurze Übersicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1032—34. 1925. Berlin-Dahlem.) Haase.

Hans Pohlmann, *Über „Nissex“.* Bericht über gute Erfolge mit *Nissex* (Herst. Chem.-Pharm. A.-G., Bad Homburg), das die wirksamen Bestandteile des Dalmatiner Insektenpulvers mit Oxychinolin in einer öligen Lsg. enthält. In allen zur Entlausung gekommenen Fällen war eine gründliche Abtötung aller Parasiten u. ihrer Brut erfolgt. Nachteilig ist die Feuergefährlichkeit des Präparats, Nissex ist deshalb nie bei offener Flamme anzuwenden. (Münch. med. Wchschr. **72**. 2015. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) Frank.

Arthur Amos und **Herbert Ernest Woodman**, *Eine Untersuchung über den Prozeß der Stampffutterzubereitung.* Vff. vergleichen analyt. den Nährwert von grünem u. eingestampftem Futter aus Hafer u. Wicken. Aus der Unters. geht hervor, daß das Einstampfen nur dann angewendet werden sollte, wenn die Witterung beim Heuen ungünstig ist, da große Verluste an Nährstoffen in Kauf genommen werden müssen. (Journ. Agricult. Science **15**. 444—53. 1925. Sch. of Agr. Cambridge Univ.) Trénel.

F. O. Anderegg und **R. P. Lutz**, *Kolloidale Komplikationen bei der Rhodanmethode zur Bestimmung der Bodensäure.* Eingehende Verss. ergaben, daß die Rhodanmethode oftmals dadurch schlechte Werte gibt, weil Ferrirhodanat durch 95%ig. A. mit der Zeit hydrolysiert wird. Das gebildete $Fe(OH)_3$ wird von kolloidalem Ton im Boden absorbiert, wodurch das Hydrolysengleichgewicht u. somit der Endpunkt der Rk. verschoben wird. Die blaue oder grüne Färbung, welche bei Ausführung der Rk. manchmal beobachtet wird, rührt von kolloidalem Mangandioxyd her. Die Entfärbung des Ferrithiocyanats bei stark Mn-haltigen Böden wird wahrscheinlich durch Austausch-Absorption entgegengesetzt geladener Kolloide bewirkt. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1153—54. 1925. La Fayette [Ind.].) Grimme.

Baptistin Bodrero, Frankreich, *Düngemittel.* Phosphat. Düngemittel, wie Roh- oder Sulfurophosphat, werden mit verd. H_2SO_4 verrührt, wobei körnige streufähige MM. entstehen. (**F. P. 593220** vom 12/2. 1925, ausg. 19/8. 1925.) Kühling.

Chemische Fabrik Dr. Heppes & Co. G. m. b. H., Hamburg, und **Johannes Benedict Carpzow**, Börnsen b. Bergedorf, *Herstellung von Phosphatdünger*, darin bestehend, daß Rohphosphate mit den an kolloidaler SiO_2 sehr reichen Kolloidstoffen des Schlicks oder Faulschlamms (Sapropels, Saprokolls) in frischem Zustand gemischt werden, die erhaltene M. getrocknet u. zerkleinert wird. — Die in der M. enthaltenen Rohphosphate sollen biolog. aufgeschlossen werden u. die l. gewordenen Phosphate in einer besonders günstigen Form im Düngemittel vorhanden sein. (**D. R. P. 421271** Kl. 16 vom 7/7. 1923, ausg. 9/11. 1925.) Kühling.

Akt.-Ges. für Stickstoffdünger, Köln a. Rh., *Herstellung eines harnstoffhaltigen Düngemittels* aus Kalkstickstoff mittels Katalysatoren, dad. gek., daß man Kalkstickstoff mit Säuren u. W. bezw. Wasserdampf bei solchen Tempp. u. unter solchen sonstigen Umständen behandelt, daß das nicht gebundene bezw. frei werdende W. während der Operation verdampft. — Das Verf. kann im stetigen Betriebe durchgeführt werden. (**D. R. P. 421852** Kl. 16 vom 27/1. 1922, ausg. 19/11. 1925.) Kühling.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Düngemittel*, bestehend aus einer Mischung von Harnstoff, Ammoniumphosphat, KNO_3 u. gegebenenfalls K_2SO_4. (**E. P. 236494** vom 14/3. 1925, ausg. 30/7. 1925.) Kühling.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Hugo Weitzel**, Mannheim), *Herstellung eines haltbaren Mischdüngers aus Calciumnitrat*, dad. gek., daß dieses mit einer etwa doppelt äquivalenten Menge Ammonphosphat oder $(NH_4)_2SO_4$ oder Mischungen beider gemischt wird. — Mischdünger, welche weniger als diese Menge Ammonsalz enthalten, bleiben an der Luft nicht trocken. (**D. R. P. 421331** Kl. 16 vom 31/7. 1924, ausg. 10/11. 1925.) Kühling.

Gustave T. Reich, Anaheim, V. St. A., *Behandlung organischer Abfallstoffe.* Die Stoffe, vorzugsweise Schlempe, werden mit $(NH_4)_2SO_4$ gemischt, gegebenenfalls von auskrystallisiertem K_2SO_4 abgetrennt, die Fl. mit H_2SO_4 erhitzt, um Chloride in Sulfate zu verwandeln, HCl abgetrieben, der Rückstand getrocknet u. als Düngemittel verwendet. (**A. P. 1552732** vom 1/4. 1924, ausg. 8/9. 1925.) Kühling.

Marc Miransky, Frankreich, *Bodenentwesung.* In geeigneter Entfernung voneinander u. passender Tiefe werden Elektroden im Boden angeordnet u. mit hochgespanntem Gleich- oder Wechselstrom verbunden. (**F. P. 595135** vom 11/3. 1925, ausg. 26/9. 1925.) Kühling.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

A. W. Fahrenwald, *Neueste Fortschritte im Flotationsverfahren.* Zusammenfassung der an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit (Bureau of Mines, Serial Nr. 2694). Das Aufarbeiten der „komplexen" u. der „verunreinigten" Erze (die Kolloide oder organ. Substanzen enthalten, die ein abnormes Verh. bei der Flotation verursachen) wird kurz wiedergegeben. (Chem. Age **13**. Monthly metallurgical Section. 34—35. 1925. Bureau of Mines.) Wilke.

Edward Hodges Robie, *Selektive Flotation in Timber Butte.* Vf. beschreibt an Hand eines Stammbaumes die Anlage in Timber Butte, in der *Ag-Pb-Zn*-Erze durch Flotation aufbereitet werden. Geringe Mengen Cu erhöhen die Schwierigkeiten des Konzentrationsproblemes. Einzelheiten über die selektive Trennung von Zn u. Pb in den angewandten Roherzen, die hierfür benutzten Flotationsmittel, Ausbringen u. Ausbeute sind im Original nachzulesen. 6 Tabellen bringen das einschlägige Zahlenmaterial. (Engin. Mining Journ.-Press **120**. 685—89. 1925.) K. Wo.

—, *Verfahren zur Verhüttung schwer reduzierbarer Mangan-Silber-Erze.* Mit Hilfe der Cyankalilaugung war es bis jetzt nicht möglich, aus den manganoxydhaltigen Silbererzen das Silber zu gewinnen, da das Ag in Form einer Mn-Ag-Verb. vorliegt u. bei höheren Tempp. sich ein Ag-Silicat bildet. Das neue Caronverfahren besteht nun darin, das in den Erzen enthaltene Manganoxyd durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre in Manganoxydul überzuführen u. die Mn-Ag-Verb. u. die Silicate zu zerstören. (Ausführlicher Bericht vgl. Engineering Nr. 3125, Oktober 1925.) Die Anlage besteht nach Angabe von H. CLEVENGER aus einem Vorwärmedrehofen, einem Reduzierdrehofen u. einem Abkühlraum. Dieser besteht aus einem Stahlblechmantel, der durch eine Wassersprühvorrichtung auf entsprechend niedriger Temp. gehalten wird. Die Reduktionstemp. liegt zwischen 500° u. 700°. Durch die Cyankalilaugung des so vorbehandelten Erzes wurden 90,5% des vorhandenen Ag u. 99% des Au gewonnen. (Metallbörse **97**. 2695. 1925.) SITTIG.

H. E. Mc Donnell, *Fortschritte in amerikanischen Hochofenbetrieben im Jahre 1924.* Ein wichtiger Fortschritt ist die Vergrößerung des Gestelldurchmessers der Hochöfen auf 6,5 m u. darüber. Es wird die tägliche Durchschnittserzeugung einiger Hochöfen mitgeteilt u. die erhöhte Roheisenerzeugung anderer Öfen mit größerem Gestelldurchmesser u. geringerem Koksverbrauch. Die Wirtschaftlichkeit der Kokereianlagen wurde erhöht, dadurch daß diese auf die Hochöfenwerke selbst verlegt wurden. Gehalt an Asche u. flüchtigen Bestandteilen in der Kohle werden überwacht u. jedem Hochofenprozeß angepaßt. Das Anbringen von Druckgasbrennern an den Winderhitzern zeitigte gute Ergebnisse. Die amerikan. Reiniger u. Winderhitzer stehen nicht auf der Höhe der europäischen, jedoch erzielte man in Amerika durch Zuführung stets gleichbleibender Windmenge eine Verringerung des Gichtstaubes u. damit Verbilligung des Roheisens. Ferner wird von neuen Hochöfenanlagen in erzreichen Gegenden u. ihren Erzeugungen berichtet. (Stahl u. Eisen **45**. 1887—88. 1925. Steel Company.) SITTIG.

Johannes Haag, *Die Verwendung von sauerstoffangereichertem Gebläsewind beim Thomasverfahren.* Die Verss. wurden im Thomaswerk der Gutehoffnungshütte in Oberhausen u. anderen Eisenwerken ausgeführt. Die Arbeit enthält nach der Beschreibung der Versuchsanordnung Zahlentafeln u. die dazu gehörenden Kurven. Diese veranschaulichen 1. die errechnete Abhängigkeit der Blasezeit vom O_2-Gehalt im Winde, 2. den Einfluß des O_2-Zusatzes zum Gebläsewind auf die Blasezeit, 3. den Schrottzusatz bei verschiedenem O_2-Gehalt im Winde. Die Abbrandverhältnisse u. die Wirtschaftlichkeit werden untersucht, die Stoff- u. Wärmebilanzen sind in Form von Tabellen veranschaulicht. Bei genügend billiger Herstellung von O_2 brächte das neue Verf. folgende Möglichkeiten: 1. Erhöhung der Erzeugung durch verringerte Blasezeit, 2. Verarbeitung größerer Schrottmengen, 3. Verblasung von schlechterem Roheisen ohne Erhöhung des Abbrandes, 4. Verarbeitung von Roheisen mit geringem Phosphorgehalt. (Stahl u. Eisen **45**. 1873 bis 78. 1925.) SITTIG.

C. S. Smith, *Wärmebehandlung von Eisenmatrizen.* Ein nur aus der Praxis, ohne theoret. Unterlagen, von Vf. vorgeschlagenes Verf. für ölgehärtetes u. wassergehärtetes Fe. Das Fe wird sehr langsam auf 500° erhitzt u. dann in einen Ofen gleicher Temp. gebracht u. innerhalb der nächsten 2 Stdn. auf 1425—1460° erwärmt, um dann in Öl gehärtet zu werden. Ähnlich steigt beim Härten in W. die Temp. in $4^1/_2$ Stdn. auf 1375°, bei großen Stücken liegt die richtige Temp. bei 1525°. (Iron Age **116**. 608—10. 1925.) WILKE.

Hugo Mainz, *Ferrosilicium.* Kurze Übersicht über die Herst. u. Verwendungsmöglichkeiten von hochprozentigem Ferrosilicium mit Versuchsergebnissen. (Metallbörse **15**. 2469—70. [1925].) BEHRLE.

J. E. Fletcher, *Spurenbeziehungen in Eisenmetallen.* I. Es werden die Wrkg. des Wiederschmelzens von Roheisen u. die bekannten Strukturbeziehungen zwischen Guß-, Schweiß-, schmiedbarem Eisen u. Stahl u. dem ursprünglichen Roheisen besprochen. (Foundry **53**. 878—81. 890. 1925.) Wilke.

John Howe Hall, *Hochmanganhaltige Eisengußstücke.* Die Eigenschaften der Fe-Legierung mit 1,25% Mn, die an über 1800 Untersuchungsstücken festgestellt wurden, werden beschrieben, um die Meinung als falsch zu kennzeichnen, die annimmt, daß Gußeisen keinen höheren Mn-Gehalt als 0,80% haben darf. (Iron Age **116**. 879—84. 1925. Taylor-Wharton Iron & Steel Co., High Bridge, N. Y.) Wilke.

G. L. Oldright, *Entwicklung in der Konzentration von Kupfergestein.* Die augenblickliche Richtung besteht in einer Anreicherung des Konzentrates u. zwar so hoch, wie es sich mit einer guten Gewinnung noch verträgt. Einige Werke machen ihre Prodd. so hoch Cu-haltig wie die Steine. Das Entfernen von Pyrit aus Chalkopyrit wird jetzt erfolgreich im großen ausgeführt. Fortschritte sind auch gemacht worden, um den Pyrit zu entfernen, wenn er mit anderen Cu-Mineralien vergesellschaftet vorkommt, aber trotzdem ist hier noch vieles zu leisten. — Beim Schmelzen kann der Cu-Verlust durch geeignete Zus. zur Schlacke herabgemindert werden, z. B. durch höheren SiO_2-Gehalt u. durch Ersatz von FeO durch CaO. Eine Schlacke mit 38% SiO_2, 46% FeO u. 5% CaO enthielt rund 0,42% Cu, während der Stein 40% hatte. (Mining and Metallurgy **6**. 560—62. 1925. U.S. Bureau of Mines, Salt Lake City, Utal.) Wilke.

W. Heckmann, *Untersuchungen über den Einfluß fortgesetzten Überblasens beim Flammofen-Raffinieren auf die Verunreinigungen und Eigenschaften des Kupfers.* Vf. untersuchte die Vorgänge beim Flammofen-Raffinieren von *Altkupfer*, unter Zuschlag von *Schwarzkupfer*, *Konverterkupfer* u. *Kupferasche*, im Großbetrieb. Vom beendeten Einschmelzen bis zum Ausbringen des Raffinats wurden halbstündlich je 2 Proben genommen, von denen eine langsam abgekühlt, die andere abgeschreckt wurde. Durch chem. Analyse wurde der Raffinationsverlauf festgestellt. Alle 49 Proben wurden auf Härte, Zerreißfestigkeit, Dehnung, Kontraktion u. Kerbzähigkeit, u. metallograph. untersucht. Es ergibt sich deutlich das Auftreten der Mischungslücke zwischen Cu u. Cu_2O bei O_2-Gehalten oberhalb 0,80—0,85%. Demnach kann beim Kupferraffinieren im Flammofen ein längeres Überblasen, sobald die O_2-Konz. obigen Wert erreicht, nicht mehr zu weiterer Anreicherung von Cu_2O im Bade führen. Von diesem Zeitpunkte an erfolgt eine Trennung in zwei Schichten, u. die weiterhin aufgeblasene Oxydationsluft kann lediglich zur Verschlackung der obersten Badschichten sowie zur Weiteroxydation der abgeschiedenen Cu_2O-Schicht dienen. (Metall u. Erz **22**. 527—46. 1925. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) K. Wolf.

H. Kalpers, *Wolfram und seine wirtschaftliche Bedeutung.* (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. **29**. 532—34. 1925. München.) Behrle.

Hugo Mainz, *Aluminiumlegierungen.* Kurze Übersicht. (Metallbörse **15**. 2357 bis 2358. 2414. [1925].) Behrle.

Oliver Smalley, *Spezial-Nickelmessing.* Zuerst werden die Grundbronzen eingehend charakterisiert, zu denen in den späteren Unterss. das Ni zugefügt wird. Zum Schluß werden die Probleme der Herst., wie Schmelzen, Flußmittel, Mischen, Schalen- u. Sandguß usw. behandelt. — Ni-Messing: Über 1% Ni ist für die Eigenschaften der Legierung günstig, die Duktilität ist sogar der vom 59 : 41 Messing überlegen. Erhöhung des Ni-Gehaltes auf 4% nicht vorteilhaft. Mkr. zeigt sich, daß Ni eine Kornverfeinerung bewirkt. — Al-Messing: Die Wrkg. von 1% Al ist gleich 5,6% Zn sowohl auf die Struktur als auf die allgemeinen physikal. Eigenschaften, nur ist der Einfluß dem von Ni entgegengesetzt. Die Fließgrenze u. die Festigkeit steigen bei Erhöhung des Al-Gehaltes von 0 auf 3,02% u. gleichzeitig fällt

die Duktilität u. der Stoßwiderstand. Über 3% Al fällt die Festigkeit. Schmieden beeinflußt Härte u. Festigkeit wenig, aber Duktilität u. Stoßwiderstand werden verbessert. — Sn-Messing: 59% Cu mit 0,50%, 1%, 2% u. 3% Sn, Gehalte, die in der Praxis nur Bedeutung haben könnten, wurde untersucht. Die physikal. Eigenschaften des 1%ig. Sn-Messing sind in gegossenem Zustand schlechter als die des 59 : 41 Messing, nach dem Schmieden sind sie besser, aber trotzdem ist die prakt. brauchbare Grenze mit einem Zusatz von 1% Sn erreicht. — Fe-Messing: 1% Fe verbessert in gegossenem Zustande Festigkeit u. Stoßwiderstand; ein weiteres Erhöhen des Fe-Gehaltes ist ohne Vorteil. Schmieden hat keinen Einfluß. Wird Fe einem Messing mit niedrigem Cu-Gehalt zugesetzt, so macht es die Form der Krystallkörner regelmäßiger, was die Hauptursache seiner brüchigmachenden Eigenschaften im Gußmessing ist. Schmieden hebt die Nachteile auf. — Ni-Al-Messing: Die Wrkg. von 3% Ni auf ein 1,5% Al- 59% Cu-Messing besteht in einer allgemeinen Verbesserung der physikal. Eigenschaften. Die Duktilität u. der Stoßwiderstand werden erhöht u. die Festigkeit u. die Härte wenig verringert. Wird der Cu-Gehalt auf 56% erniedrigt, so bekommt man ein Material, daß nur die Eigenschaften von gewöhnlichem Al-β-Messing hat. Bei einer Legierung von 60% Cu u. 3,0% Al erniedrigt Ni die Fließgrenze u. die Festigkeit ohne die anderen Eigenschaften zu beeinflussen; beim Schmieden wird der Unterschied umgekehrt u. die Legierung 60,50% Cu, 33,65% Zn, 2,89% Al u. 2,96% Ni hat bei dieser Bearbeitung gute Eigenschaften. Alles in allem scheint Ni das Al-Messing nicht zu verbessern. Wird der Cu-Gehalt um 1% erniedrigt u. der Al-Gehalt auf 4% erhöht, so bewirken 3% Ni eine besonders hohe Festigkeit u. Elastizität aber geringe Duktilität u. Schlagwiderstand, Schmieden verbessert nur die Festigkeit u. die Fließgrenze. Eine Legierung mit 5% Al, 70% Cu, 3% Ni hat ebenfalls keine besonders guten Eigenschaften. — Fe-Al-Messing: 0,61%—1,00% Fe bewirken kaum eine Veränderung der Eigenschaften, mit 1,87% Fe tritt eine geringe Verbesserung ein. — Ni-Fe-Al-Messing: Gute Eigenschaften hat die Legierung 60,02% Fe, 31,45% Cu, 4,10% Zn, 3,00% Al u. 1,45% Ni. — Ni-Al-Sn-Messing: Durch Sn-Zusatz wird allgemein keine Besserung erreicht. (Metal Ind. [London] **27**. 408—10. 431—34. 457—59. 486—87. 1925.) WILKE.

Edmund R. Thews, *Behandlung von Metallrückständen und Schrott.* I. *Behandlung von Weißmetallrückständen im Schmelztiegel.* II. *Behandlung von Zinnrückständen.* Die üblichen Schmelzoperationen bei der Herst. von *Weißmetallen*, *Zn* u. *Pb* werden beschrieben, die jetzt besondere Bedeutung haben, da der größte Teil der Weißmetallegierungen aus Schrott hergestellt wird. Es wird die erste Flammofenarbeit u. die Schmelzbehandlung des Schrottes beschrieben mit Angabe der verschiedenen Raffinationsmethoden u. gezeigt, wie man Lagermetall, Typenmetall usw. erhält. Dann wird kurz eine Methode zum Gießen von Stangenlot u. die Herst. von staubförmigen Sn-Legierungen erwähnt. Bei der Herst. von „wiedergeschmolzenem" Zn wird die Entfernung des Fe besonders hervorgehoben. Zum Schluß wird die Raffination von Pb-Schrott behandelt. — Die Behandlung der Sn-Rückstände im Hochofen wird nur kurz gestreift, da dies Verf. selten noch angewandt wird, u. dafür ausführlicher die Flammofenarbeit, einschl. Konstruktionsbeschreibung solcher Ofen, besprochen. Die Weiterbearbeitung kann dann zu Sn-Pb-Legierungen u. nach Raffination zu reinem Sn führen. (Metal Ind. [London] **27**. 307—10. 453—55. 1925.) WILKE.

R. P. Brown, *Neues Brown-Registrierpyrometer.* Der App. ist auf dem reibungslosen Prinzip aufgebaut, da der Stift frei schwingt u. alle 30 Sek. auf dem Papier ein Zeichen macht. Die Zeichen schließen sich so dicht aneinander, daß eine ununterbrochene Linie entsteht. Er wird von der Brown Instrument Co. her-

gestellt. (Metal Ind. [New York] **23**. 426. 1925. Brown Instrument Co., Philadelphia, Pa.) Wilke.

William Gordon, *Über die Änderung der Duktilität mit der Breite der Probe.* (Übersetzt von L. Descroix.) Die Summe der beiden wichtigsten Handelskriterien der Duktilität ist beinahe unabhängig von der Breite der Proben. (Rev. de Métallurgie **22**. 686—93. 1925.) Wilke.

Charles C. Waite, *Snead's elektrische Wärmebehandlung und Anlaßverfahren.* Das Verf. ist nicht neu, aber erst künstlich so vervollkommnet worden, daß es in der Praxis angewandt werden kann. Es besteht in einem Durchschicken von elektr. Strom durch das Material, das erwärmt werden soll. Durch den elektr. Widerstand dieses Materials wird es selbst erwärmt u. die Temp. an der Ausdehnung gemessen. Es können natürlich nur Stücke nach diesem Verf. behandelt werden, die einen prakt. gleichmäßigen Querschnitt haben. Einige Beispiele werden nebst Kostenvergleichung gegeben. (Metal Ind. [New York] **23**. 441—43. 1925. Snead & Company, Jersey City, N. J.) Wilke.

Robert Stumper, *Die Roststäbe und ihr Verhalten im Feuer.* Die Lebensdauer der Roststäbe hängt ab von der chem. Natur des Wasserstoffes, seiner metallograph. Beschaffenheit, von der chem. Zus. des Brennstoffes, der Feuerführung u. vom Kesselsystem. P macht das Eisen in hohen Tempp. brüchig u. vermindert den Schmelzpunkt; vor allem beginnt ein P-haltiges Eisen bei niedrigeren Tempp. weich zu werden. Es ergibt sich daraus die nachteilige Folgerung des Anhaftens von Aschenteilen am Rost u. ferner die Möglichkeit chem. Rk. zwischen Guß- u. Aschenbestandteilen. P kommt als Eisenphosphid vor u. bildet das ternäre Eutektikum FeCP (Steadit). Beim Brennstoff ist zwischen den Einflüssen des brennbaren Teiles u. denen des Mineralrückstandes zu unterscheiden. Das schädlichste Element im Brennstoff ist S. Verss. an Graugußroststäben haben ergeben, daß der Graphit das Eisen porös macht, so daß die Luft leicht in das Metallinnere eindringen kann. Auf der anderen Seite widersteht der Zementit im weißen Eisen besser dem Wärmeeinfluß u. den chem. Wrkgg. im Feuer u. ferner verhindert der dichtere Charakter dieser Eisensorte die Ausbreitung von Gasen im Metall, sodaß weißes Eisen sich für Roststäbe besser eignet als graues. Selbst die sekundäre B. von freiem C. durch therm. Zers. des Zementits zeigt nicht die Nachteile des Graphits, da das Gefüge des Metalles dichter bleibt. (Chaleur et Ind. **6**. 549—54. 1925.) Kalpers.

M. S. Clawson, *Metallgußformen mittelst eines neuen Verfahrens.* Das neue Verf., unter dem Namen „Plastic-Prozeß", soll ermöglichen, Gußstücke mit genauer Größe u. Form herzustellen. Dazu wurde ein neuer elektr. Widerstandsofen geschaffen u. besondere Legierungen für die Fertigfabrikate eingeführt. Das neue Verf. beschäftigt sich also mit dem Gießen von Stahl- u. Ni-Legierungen, die nach dem Guß nur noch einer kurzen Überarbeitung bedürfen, um als Prägestempel oder als langlebige Gußform zu dienen. Nähere Einzelheiten dieses Verf. sind nicht angegeben, nur einige Beispiele der Anwendung kann man finden. (Iron Age **116**. 1310—13. 1925. Upper Montclais, N. J.) Wilke.

Joseph Haas und **Elmer R. Unruh**, *Niederschläge von Metallen auf rostbeständigem Eisen.* Von allen versuchten Verff. gibt das Ätzen der Oberfläche des rostbeständigen Fe mit konz. HCl bei 60° u. direktem elektr. Strom die besten Resultate. Beim Gebrauch von Beizbädern wurde eine Gasentw. nach einigen Sek. beobachtet. Diese B. war am stärksten bei 20%ig. H_2SO_4 u. 60° u. gab die besten Ergebnisse nach diesem Verf. Ein Grund, warum es beim rostbeständigen Stahl schwieriger ist, einen gut haftenden Überzug zu bekommen als beim gewöhnlichen C-Stahl, konnte noch nicht beantwortet werden. Es scheint aber,

daß man die Passivität der Stahloberfläche zerstören muß, um einen guten Nd. zu erhalten u. sofort, wenn die Oberflächenkrystalle noch im nichtpassiven Zustand sich befinden, in einer sauren Lsg. elektroplattieren muß. Die saure Lsg. scheint diese Oberflächenpassivität besser zurückzuhalten als die alkal. (Metal Ind. [New York] **23**. 451—52; Metal Ind. [London] **27**. 533—34. 1925.) WILKE.

S. W. Miller, *Schweißung von Kesseln.* Angabe von Richtlinien für Schweißung u. Prüfung der Schweißstelle. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1169. 1925.) GRIMME.

C. T. Thomas und **W. Blum**, *Der schützende Wert der Nickelplattierung.* Vernickelung schützt Fe nicht. Eisenbleche wurden unter den verschiedensten Bedingungen vernickelt u. dann verschiedenen Korrosionsverss. unterworfen, wobei sich zeigte, daß alle Ni-Überzüge porös waren. Jedes vernickelte Stück sogar manchmal in einer Schichtstärke von 0,05 mm, zeigte bei den Verss. Porosität. Nach unseren augenblicklichen Kenntnissen scheint der einzige prakt. Weg zwecks Verbesserung der schützenden Wrkg. der Vernickelung im Verstärken der durchschnittlichen Stärke der Schicht auf mindestens 0,025 mm zu liegen. Gute Resultate können beim alleinigen Gebrauch von Ni erzielt werden, aber ein relativ dicker Cu-Überzug vorher oder zwischen Ni-Schichten scheint vorteilhaft zu sein. Kein einziger Schritt bei der Behandlung der Platten hat so großen Einfluß wie die Stärke der Ni-Schicht auf die Güte der Vernickelung. Die ökonom. Bedingungen zwecks Erlangung geeigneter Ndd. werden dann angegeben. (Metal Ind. [London] **27**. 461—62. 1925.) WILKE.

E. A. Ollard, *Haftung des niedergeschlagenen Nickels auf dem Grundmetall.* (Trans. Faraday Soc. **21**. 81—87, 1925. — C. **1925**. II. 496.) WILKE.

H. Sutton, *Die Brüchigkeit von verzinktem Eisen.* (Trans. Faraday Soc. **21**. 91 bis 101. 1925. — C. **1925**. II. 1385.) WILKE.

Heinz Bablik, *Blechverzinkmaschinen.* (Metallbörse **15**. 1966—67. [1925].) BE.

Heinz Lange, *Die Bedeutung der Anoden in der Galvanotechnik.* Es werden kurz die Unterschiede der gegossenen, gewalzten u. auf elektrolyt. Wege hergestellten Anoden in bezug auf die Badlsg. erläutert. Die an den Messing-, Cu-, Zn-, Sn-, Ag-, Au- u. Kohlenanoden öfters auftretenden Erscheinungen u. Veränderungen u. ihre Abhilfe werden ebenfalls besprochen u. darauf hingewiesen, daß die Anodenoberfläche dem Flächeninhalt der Wasseroberfläche anzupassen sei u. die Anode möglichst so gebogen werden muß, daß sie die Form des zu galvanisierenden Gegenstandes bekommt. (Metall **1925**. 197—98.) WILKE.

O. Bauer, *Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei Rostungen und Korrosionen.* Nach kurzer Erklärung der elektrolyt. Theorie des Rostvorganges werden folgenden Faktoren, als den Rostvorgang beeinflußend behandelt: 1. Art des Elektrolyten, 2. Temp. des Elektrolyten, 3. Bewegung des W., 4. Art des Fe, 5. Berührung des Fe mit anderen Metallen, 6. Betriebsverhältnisse bezw. die Versuchsbedingungen. Die Mittel, die den Rostangriff verhindern können, sind: Zusätze gewisser Salze u. Salzlsgg. zum W., die eine rosthindernde Wrkg. bedingen; Mittel, die den in W. gelösten O_2 austreiben oder chem. binden; Schutzüberzüge auf dem Fe, die eine unmittelbare Berührung des Fe mit dem W. verhindern u. Schutzmittel elektrolyt. Art, die ein Inlösunggehen der Fe-Ionen verhindern. Anschließend wird die rege Aussprache an diesen Vortrag wiedergegeben. (Gas- u. Wasserfach **68** 683—87. 704—07. 715—19. 1925. Berlin-Dahlem.) WILKE.

Marzahn, *Über Korrosionserscheinungen an Kondensatorrohren.* Übersicht. (Metallbörse **15**. 2549—50. 2577—78. 2773—74. 2801—02. [1925].) BEHRLE.

—, *Korrosion durch Kraftstoffe.* Die bisher bekannt gewordenen Tatsachen der Korrosion von *Bzn.* u. *Bzl.* an Kupferrohren u. von *Spiritus* u. Spiritusgemischen werden besprochen. Besonders, wenn Spiritus in größeren Mengen im

Kraftfahrbetrieb verwandt werden soll, müssen noch gerade hier viele Korrosionsprobleme gelöst werden. (Auto-Technik **14**. Nr. 23. 8—9. 1925.) Wilke.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Carl Pierce Lewis**, Burlingame, Calif., V. St. A., *Konzentration von Erzen.* Die Erze werden in Form eines mit Schwefelsäure angesäuerten Breies, dem eine Schwefelverbindung der CO_2, z. B. Kaliumxanthat zugesetzt ist, dem Schaumschwimmverfahren unterworfen. — Durch den Zusatz des Xanthats sollen die Ergebnisse des Prozesses verbessert werden. (**A. P. 1560170** vom 31/3. 1924, ausg. 3/11. 1925. Oelker.

H. T. Durant, Crawley, und **P. W. Rhodes**, London, *Aufbereitung sulfidischer Erze.* Die Erze werden, gegebenenfalls nach vorangehendem Erhitzen oder teilweisem Rösten, mit wss. Lsgg. von CrO_3 behandelt, wobei alle oder die meisten der als Sulfide vorhandenen Metalle als Sulfate gel. werden. Die Lsgg. werden, gegebenenfalls nach Ausfällen des Cu mittels Fe u. des Fe u. überschüssiger H_2SO_4 mittels $CaCO_3$ oder CaO unter Anwendung von Diaphragmen elektrolysiert, zweckmäßig derart, daß sie zunächst im Kathodenraum von den aus den Erzen gel. Metallen befreit u. daß dann im Anodenraum das bei der Oxydation der Sulfide entstandene $Cr_2(SO_4)_3$ wieder zu CrO_3 oxydiert wird. (**E. P. 240888** vom 8/5. 1924, ausg. 5/11. 1925.) Kühling.

Chemical and Metallurgical Corp. Ltd. und **Stanley Cochran Smith**, England, *Aufbereitung blei- und zinkhaltiger sulfidischer Erze, Konzentrate u. dgl.* Die zerkleinerten Erze usw. werden bis zum Aufhören der Entw. von H_2S mit einer wss. Lsg. gekocht, welche bei 60° an $PbCl_2$ gesätt. ist u. außerdem HCl, Zn u. Fe enthält. Nach Abtrennung des Ungelösten wird abgekühlt, vom auskrystallisierten $PbCl_2$ geschieden u. das Auskochen des Erzes usw. bis zur Erschöpfung wiederholt. Die eingedampfte, abgekühlte u. gefilterte Lsg. wird nun mittels metall. Zn vom Pb befreit, oxydiert, Fe durch Kochen mit ZnO entfernt, das Filtrat neutralisiert, mit frisch gefälltem $BaCO_3$ in der dem vorhandenen Zn äquivalenten Menge gekocht, das entstandene $ZnCO_3$ abgetrennt, gewaschen u. zu Zinkweiß verglüht, u. das Filtrat auf $BaSO_4$ u. HCl verarbeitet. (**F. P. 595416** vom 29/1. 1925, ausg. 2/10. 1925. E. Prior. 29/1. 1924.) Kühling.

William Somerville Millar, England, *Aufarbeiten sulfidischer Eisenerze.* Die zerkleinerten Erze werden mit SO_2, geringen Mengen Dampf u. gegebenenfalls inerten Gasen, wie N_2, zunächst bei Tempp. behandelt, bei denen der Polysulfidschwefel verdampft, u. dann auf höhere, 950° aber nicht übersteigende Tempp. erhitzt, wobei das im ersten Teil des Verf. entstandene FeS mit dem SO_2 unter B. von elementarem S u. Fe_3O_4 reagiert. Letzteres wird dem Rückstand magnet. entzogen u. zu Stücken gepreßt. (**F. P. 594470** vom 3/3. 1925, ausg. 14/9. 1925. E. Prior. 7/3. 1924.) Kühling.

Yulee Alison Dyer, Birmingham, V. St. A., *Metallgewinnung aus oxydischen Erzen.* In einem Schachtofen werden abwechselnd dünne Schichten von Brennstoff u. Mischungen von zerkleinertem Erz u. Kalkstein übereinander gelagert u. h., durch Vergasen von Brennstoff mit überschüssiger Luft gewonnenes CO_2 in der Richtung von unten nach oben zugeleitet. Beim Durchtritt durch die unterste, aus Brennstoff bestehende Schicht wird das CO_2 zu CO reduziert, welches das darüberliegende Erz unter Verschlackung der nicht metall. Teile reduziert. Metall u. Schlacke schmelzen u. fließen ab, die darüber liegenden Schichten von Brennstoff u. kalksteinhaltigem Erz sinken nach, reagieren in gleicher Weise mit CO usw. (**A. P. 1556316** vom 10/3. 1924, ausg. 6/10. 1925.) Kühling.

Trent Process Corp., übert. von: **Walter Edwin Trent**, Washington, V. St. A., *Reduktion von Erzen.* (**A. P. 1557107** vom 4/10. 1920, ausg. 13/10. 1925. — C. **1922.** IV. 41.) KÜHLING.

Soc. an. John Cockerill, Seraing, übert. von: **Arthur Jules François Joseph Cousin**, Jemeppe sur Meuse, Belgien, *Reduktion von Erzen.* (**Can. P. 247366** vom 16/3. 1923, ausg. 3/3. 1925. — C. **1923.** IV. 876 [F. P. 557668].) KÜHLING.

P. Gredt, Luxemburg, *Reduktion oolithischer Erze.* Die zerkleinerten Erze werden in der Richtung von oben nach unten mittels gedrehter Arme durch Öfen geführt, welche eine Anzahl übereinander u. versetzt angeordneter Zwischenböden besitzen. Es strömen ihnen reduzierende Gase mit einer Temp. entgegen, bei welcher das Erz noch nicht sintert. Die Erhitzung der Gase erfolgt in unter den vorher erwähnten angeordneten Schmelzöfen; zwischen diesen u. den Reduktionsöfen können sich Wärmeaustauschvorr. befinden. (**E. P. 240165** vom 16/9. 1925. Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 16/9. 1924.) KÜHLING.

Lucien Paul Basset, Frankreich, *Metallgewinnung im Drehrohrofen.* Zerkleinertes, mit Kohle gemischtes Erz durchläuft den geneigt angeordneten Drehrohrofen. Dieser wird mit Staubkohle geheizt, wobei die Größe der Kohleteilchen u. die Menge der Verbrennungsluft so gegeneinander abgestimmt sind, daß in dem unteren Flammenteil nur ein Teil der Kohle, aber vollständig, d. h. zu CO_2 verbrennt, während im oberen Flammenteil die unverbrannte Kohle sich mit der CO_2 zu CO umsetzt. In dem Teil des Ofens, in dem sich CO bildet, findet die Red. des Erzes zu Metall, in dem Teil, in welchem CO_2 entsteht, Schmelzen des Metalls statt. (**F. P. 594704** vom 2/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.) KÜHLING.

Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abteilung Schalke, Gelsenkirchen, *Reduktion von oxydischen Eisenerzen durch Methan oder methanhaltige Gase* bei erhöhter Temp., jedoch nicht über 700°, 1. dad. gek., daß man den Eisenoxyden eine gewisse Menge metall. Fe beimischt oder vorlegt. — 2. dad. gek., daß das zur Einleitung der Rk. erforderliche metall. Fe im Reduktionsgute selbst erzeugt wird, u. zwar dadurch, daß, wie an sich bekannt, zunächst ein wasserstoffhaltiges Reduktionsgas verwendet wird. — Wird kein metall. Fe mitverwendet bezw. vorgeschaltet, so tritt die Red. der oxyd. Eisenerze durch CH_4 erst bei Tempp. oberhalb 700° ein. (**D. R. P. 421462** Kl. 18a vom 25/1. 1924, ausg. 12/11. 1925.) KÜ.

Max Schmidt, Frankfurt a. M.-Fechenheim, *Entzinkung von chlorierend gerösteten Kiesabbränden* u. dgl. durch Laugung u. nachfolgende Fällung des Zn, dad. gek., daß die entstehenden Laugen nach ihrem Sulfatgehalt getrennt werden u. die sulfatreichsten Laugen zum Laugen von frischem Röstgut genommen werden, wodurch die resultierende Lauge sich mit Zn anreichert, während der Sulfatgehalt wesentlich zurückgeht. Aus den zinkreichsten Laugen wird dann durch Zusatz von $CaCl_2$ Gips gefällt, während aus den Laugen mit geringerem Gehalt an Zn durch Fällen mit Kalkmilch das Zn mit der äquivalenten Menge Gips erhalten wird. — Das frische Röstgut wird möglichst h. der ersten Laugung unterworfen. (**D. R. P. 422044** Kl. 40a vom 15/7. 1924, ausg. 23/11. 1925.) KÜHLING.

John P. Scott, übert. von: **Frederick Duncan Struan Robertson**, Toronto, Kanada, *Behandlung sulfidischer Erze u. dgl.* (**A. P. 1555078** vom 29/8. 1919, ausg. 29/9. 1925. — C. **1924.** I. 704. [Can. P. 230596.)] KÜHLING.

Continuous Reaction Comp. Ltd., London, *Herstellung von Ferrowolfram oder Ferromolybdän.* (**D. R. P. 421153** Kl. 18b vom 30/5. 1922, ausg. 6/11. 1925. — C. **1923.** II. 136 [E. P. 184843].) KÜHLING.

C. H. Thompson, Battenhall Mount, und **N. Martin**, Finchfield, England, *Eisenlegierungen*, enthaltend 0,06—0.12% C, 0,4—0,8% Si, 10—14% Cr, 2—3,1% Ni u. 0,15—0,24% W. Die Bestandteile werden, zweckmäßig im elektr. Ofen, zu-

sammengeschmolzen. Cr u. W werden in Form von Ferrochrom u. Ferrowolfram zugefügt. (**E. P. 240068** vom 6/3. 1925, ausg. 15/10. 1925.) Kühling.

Union de Consommateurs de Produits Métallurgiques et Industriels, Paris, *Herstellung von Hämatitroheisen.* (**D. R. P. 421991** Kl. 18b vom 3/6. 1923, ausg. 21/11. 1925. — C. **1925**. I. 1799 [F. P. 577661].] Kühling.

Heinrich Lanz, Mannheim, *Edelgußeisen.* Gußeisen wird mit einem der bekannten Veredelungszusätze für Stahl, wie Ni, Cr u. dgl., versetzt, u. durch Arbeiten im Sinne der Abkühlungskurve 2 des Schwz. P. 108752 (C. **1925**. II. 1310) ein Erzeugnis von rein perlit. Natur hergestellt. (**Schwz. P. 111597** vom 10/4. 1924, ausg. 1/9. 1925. D. Prior. 23/6. 1923.) Kühling.

Rudolf Eberhard, München, *Behandeln von Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen mit Metallverbindungen*, insbesondere des O_2 oder Cl_2, gek. durch die Anwendung derselben in Form von in Kohlenstoff- bezw. Kohlenwasserstoffverbb. l., von Alkalien u. Erdalkalien freien Verbb. — Als Metallverbb. kommen z. B. CrO_2Cl_2, CrO_3, $HMnO_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $HgCl_2$ u. dgl., als Kohlenstoffverbb. z. B. CCl_4, C_2HCl_3 usw. in Betracht. Man trägt z. B. in fl. Roheisen eine CrO_2Cl_2 u. $HMnO_4$ enthaltende Tetrachlorkohlenstofflsg. ein. (**D. R. P. 332721** Kl. 18b vom 28/1. 1916, ausg. 23/11. 1925.) Kühling.

Otto Herbert Döhner, Letmathe i. Westf., *Herstellung oberflächenhärtbarer oder oberflächengehärteter Massenartikel aus Eisen oder Stahl oder Eisen- oder Stahllegierungen*, dad. gek., daß nicht die fertig geformten Massenartikel, sondern das Ausgangswerkstück (Bleche, Bänder, Streifen), aus denen die Artikel hergestellt werden, durch Zuführung von C oder sonstigen Härtemitteln oberflächenhärtbar gemacht oder gehärtet werden, während der Kern zähweich zurückgefeint ist oder durch besondere Bearbeitung durch Kaltwalzen, Kaltziehen u. dgl. in Verb. mit richtig geleitetem Glühen rückgefeint wird. — Den oberflächenhärtbar gemachten Gegenständen wird durch das übliche Abschreckungsverf. die gewünschte Oberflächenhärte gegeben. (**D. R. P. 421435** Kl. 18c vom 29/5. 1923, ausg. 12/11. 1925.) Kühling.

Percy Albert Ernest Armstrong, Loudonville, V. St. A., *Stahllegierung.* (**D. R. P. 421830** Kl. 18c vom 26/3. 1920, ausg. 19/11. 1925. A. Prior. 24/5. 1919. — C. **1921**. IV. 867.) Kühling.

Alfred Brüninghaus, Dortmund, *Stahlerzeugung.* Ein Drehrohrofen ist am oberen Ende mit einem Füllschacht, am unteren Ende durch ein Verbindungsstück mit einem Konverter verbunden. Letzterer ist mit fl. Fe beschickt u. wird mit überschüssigen O_2 enthaltender Luft verblasen, während gleichzeitig durch den Drehrohrofen hindurch eine Mischung von Eisenerz, Kohle u. einem Flußmittel, CaO, zugeleitet wird. Diese Mischung unterliegt im Drehrohrofen einer mehr oder minder weitgehenden Vorred. (**A. P. 1551465** vom 12/1. 1925, ausg. 25/8. 1925.) Kühling.

Adolph A. Rackoff, Wilkinsburgh, und **James Louis Sharkey**, New York, *Stahlbereitung.* Der in einem Ofen erschmolzene Stahl fließt im oberen Teil eines luftdicht verschließbaren Kessels durch einen mit Widerständen ausgestatteten, sich allmählich vertiefenden Kanal, in welchem die Schmelze durchrührt u. der Luftleere ausgesetzt wird. Hierbei sammeln sich schlackenförmige Verunreinigungen an der Oberfläche u. werden abgetrennt, gel. Gase entweichen. Der so gereinigte Stahl fließt in den unteren Kesselraum u. wird von dort abgezogen. (**A. P. 1554368** vom 1/3. 1923, ausg. 22/9. 1925.) Kühling.

Watson M. Shoppart, Geneva, V. St. A., *Hitzebehandlung von Stahl.* Der Stahl wird in an der Luft freiwillig abgelöschtem CaO verpackt, die M. in einem abgedichteten Behälter verschlossen u. in diesem etwa 12 Stdn. bei etwa 800° erhitzt. (**A. P. 1555523** vom 11/12. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kühling.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Behandlung siliciumhaltiger Stähle.* Die gewalzten Stähle bezw. aus ihnen hergestellte Werkstücke werden, z. B. mittels 10—20%ig. H_2SO_4, gebeizt u. dann etwa 1 Stde. lang in einer Atm. von H_2 oder im Vakuum auf 800—850° erhitzt. Hierbei erhöht sich die magnet. Leitfähigkeit um etwa 15°, die Verluste durch Hysterese vermindern sich um etwa 20%. Das Verf. ist besonders zur Behandlung von Magnetkernen geeignet. (**F. P. 592726** vom 19/1. 1925, ausg. 8/8. 1925. A. Prior. 23/1. 1924.) KÜHLING.

Ludlum Steel Co., Watervliet, übert. von: **Percy A. E. Armstrong**, Loudonville, V. St. A., *Kohlenstoffarme Chromstähle.* Kohlenstoffarmes Fe wird beträchtlich über seinen F. erhitzt, durch Al reduziert u. dann Cr oder Ferrochrom zugegeben, welches vorher bis dicht unter seinem F. erhitzt worden war. Das Cr bezw. Ferrochrom legiert sich unter diesen Bedingungen mit großer Schnelligkeit mit dem Fe u. wird unmittelbar danach gegossen. Es wird so der großen Neigung niedrig %ig. Chromstähle vorgebeugt, bei längerem Erhitzen aus beliebigen Quellen, z. B. auch aus der Luft, Feuerungsgasen u. dgl. C aufzunehmen. Durch Nachbehandlung mit PbO kann in die Schlacke gegangenes Cr in das Bad zurückgeführt werden. (**A. P. 1557132** vom 17/11. 1923, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

Henry T. Chandler, Detroit, V. St. A., *Stahllegierungen.* Die Legierungen enthalten neben den üblichen Bestandteilen der Stähle 0,04—1%, gegebenenfalls auch wenig mehr, Zr. Sie sind vorzugsweise zur Herst. von Gewehrläufen brauchbar. (**A. P. 1552401** vom 19/8. 1918, ausg. 1/9. 1925.) KÜHLING.

Mathias Peters, Duisburg, *Stahllegierungen*, welche neben Fe enthalten 1,5—2,2% Cr, 1,0—1,65% W, 1,0—1,65% Ni u. gegebenenfalls 0,6—0,8% C, 0,4—0,7% Mn, 0,015—0,2% Si u. weniger als 0,03% P u. Schwefel. (**A. P. 1558918** vom 19/3. 1925, ausg. 27/10. 1925.) KÜHLING.

J. E. Gee und **F. S. Gee**, London, *Permanente Magnete.* Die gegossenen Metalle werden vor dem Magnetisieren durch abwechselndes Erhitzen u. Abkühlen gehärtet. Co enthaltender Stahl wird z. B. zunächst ½ Stde. auf etwa 650° erhitzt, dann abgekühlt, auf etwa 1200° erhitzt, abgekühlt, nach 18 Stdn. auf 750° erhitzt, wieder abgekühlt, schließlich 10 Min. bei 1000° erhitzt, abgekühlt u. 12 Stdn. später magnetisiert. (**E. P. 235947** vom 25/3. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KÜHLING.

P. F. Summers, Leeds, *Metallische Überzüge auf Metallen oder Legierungen.* Die zu überziehenden Metalle oder Legierungen werden in einer aus gepulverter Chromaluminiumlegierung, Al_2O_3 oder Cr_2O_3 bezw. Al_2O_3 u. Cr_2O_3 bestehenden Mischung verpackt u. die M. innerhalb eines geschlossenen mit sauerstoffreiem Gas gefüllten, zweckmäßig gedrehten Behälters auf eine Temp. erhitzt, welche den F. der Chromaluminiumlegierung nicht übersteigt. Als Beschleuniger kann NH_4Cl zugefügt werden. Die Chromaluminiumlegierung legiert sich mit den Oberflächenteilchen des zu überziehenden Metalles. (**E. P. 236033** vom 17/6. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KÜHLING.

Ferdinand Dietzsch, Valparaiso, Chile, *Behandlung kupferhaltiger Erze.* Oxyd. oder geröstete Kupfererze werden fein gemahlen u. mit sowohl an NaCl, wie an SO_2 gesätt. wss. Lsgg. ausgelaugt. Hierbei geht der größte Teil des Cu in Lsg. u. wird dieser, nach Verjagung von unverändertem SO_2 mittels metall. Fe oder Na_2S-Lsg. o. dgl. entzogen. Das Verf. ist besonders zur Aufbereitung Edelmetalle führender Kupfererze geeignet, welche gegebenenfalls vor der Behandlung mit der NaCl u. SO_2 enthaltenden Lsg. mit einem Oxydationsmittel, wie $KMnO_4$, MnO_2 o. dgl. gemischt werden. Die Entziehung des Cu gemäß der Erfindung führt zu weitgehender Ersparnis an Alkalicyanid beim anschließenden Ausziehen der Edelmetalle. (**A. P. 1553223** vom 16/1. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

William H. Rideout, Porthill, Idaho, *Abscheidung des Molybdäns aus seinen Erzen.* Das Erz wird fein zerkleinert u. mit einem Gemisch von W., Paraffin, Na_2CO_3 u. Lauge verrührt. Dann läßt man das Gemisch stehen, bis das Gemisch sich mit dem Molybdän an der Oberfläche abgesetzt hat. (**A. P. 1562125** vom 13/3. 1924, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

Friedrich W. Weber, Hackensack, V. St. A., *Gewinnung von reinem Silber.* Aus fein verteiltem-Erz erhaltene, Ag neben anderen Metallen enthaltende Cyanidlaugen werden unter Vermeidung eines Überschusses mit Lsgg. von Na_2S gefällt, der Nd. gewaschen u. bis zum Auftreten nitroser Gase mit 28%ig. HNO_3 gekocht. Das Filtrat vom Ungel. wird mit NaCl-Lsg. gefällt, das ausgeschiedene AgCl mit dem von der HNO_3 nicht Gel. vermischt u. die Mischung mit einem Gemisch von Na_2CO_3 u. $NaNO_3$ verschmolzen. (**A. P. 1555615** vom 13/10. 1924, ausg. 29/9. 1925.) Kühling.

Fertigguß- und Metallwerk A.-G., Berlin-Tempelhof, *Vergießen von Zinklegierungen mittels Spritzguß oder Kokillenguß*, 1. dad. gek., daß man das Gießmetall in dem Schmelztiegel unter Hinzufügen eines Salzgemisches schm., das bei der Schmelztemp. der verwandten Metallegierung eine Schutzdecke aus fl. Salzen bildet, welche eine Oxydbildung der Legierung verhindert. — 2. gek. durch die Verwendung eines Salzgemisches aus KCl, NaCl, $BaCl_2$ u. $CaCl_2$. — Außer diesen Salzen kann noch $ZnCl_2$ oder LiCl oder beide verwendet werden. (**D. R. P. 422043** Kl. 40a vom 4/3. 1924, ausg. 23/11. 1925.) Kühling.

Electro Metallurgical Company, übert. von: **Frederick M. Beckett**, New York, *Zirkonhaltige Legierungen.* Die Legierungen enthalten Zr, Si u. Mn, gegebenenfalls neben Fe, Pb u. sehr geringen Mengen C. Sie können durch Zusammenschmelzen der Bestandteile oder Red. geeigneter Mischungen mittels Kohle erhalten werden. Das Mn kann ganz oder teilweise durch Ca oder B ersetzt werden; außerdem können die Legierungen B_2O_3 enthalten. Die Erzeugnisse sind vorzugsweise zur Behandlung geschmolzenen Stahls bestimmt. Der Gehalt des mit ihnen behandelten Stahls an Zr ist wesentlich größer als derjenige von mit manganfreien Zr-Si-Legierungen behandeltem Stahl. (**A. P. 1553020** vom 22/5. 1922, ausg. 8/9. 1925.) Kühling.

Rudolph F. Flintermann, Detroit, V. St. A., *Legierungen*, enthaltend neben Fe üblicher Reinheit 20—60% Ni oder Co, 3—9% Si u. bis zu 3% Ti, Mo, V, W, U oder Ca. Die Legierungen sind auch bei hohen Tempp. gegen oxydierende Einflüsse sehr beständig. (**A. P. 1556776** vom 14/2. 1921, ausg. 13/10. 1925.) Kü.

Samuel W. Parr, Urbana, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Ni, Cu, Al, Mn u. Ta, vorzugsweise 64 Teilen Ni, 31 Teilen Cu, 2—6 Teilen Al, bis 1 Teil Mn u. bis 1 Teil Ta. Die Legierungen sind durch große Beständigkeit gegen zerstörende Einflüsse ausgezeichnet. (**A. P. 1556953** vom 22/12. 1924, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

U. S. Industrial Alcohol Co, übert. von: **William F. Cochrane**, Baltimore, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus mit 25—40% Ni, 1—15, vorzugsweise aber 1—5% Cr, 0—5% Fe u. 0,5—2½% Mn legiertem Cu. Die Legierungen sind durch Beständigkeit gegen hohe Tempp., überhitzten Dampf, Säuren u. mechan. Einflüsse ausgezeichnet. (**A. P. 1557025** vom 17/7. 1924, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

U. S. Industrial Alcohol Co., übert. von: **Walter F. Graham**, Baltimore, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus mit Ni u. Fe legiertem Cu, z. B. 30—35% Ni u. 5—7% Fe, 30—45% Ni u. 3—7% Fe, z. B. 35% Ni u. 3—5% Fe enthaltendem Cu. Zweckmäßig werden — als Reduktionsmittel — geringe Mengen, weniger als 1%, Si, Mn oder Zr beigefügt. Die Legierungen sind gegen überhitzten Dampf sehr beständig u. deshalb besonders zur Herst. von Dampfröhren, -hähnen u. dgl. geeignet. (**A. P. 1557044** vom 28/8. 1923, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

Victor D. Davignon, Attleboro, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Au, Cu u. Al. Die Menge des Au soll 25—85%, die des Al 1—10% betragen. Eine zweckmäßige Zusammensetzung ist: 58% Au, 5% Al u. 37% Cu. Zur Herst. werden die Metalle z. B. in einem Graphittiegel, unter einer Decke von $CaCl_2$ u. KHF_2, die auch noch Kryolith, KCl, NaCl u. NaF enthalten kann, unter Verrühren zusammengeschmolzen u. die Schmelze in eiserne Formen gegossen. Die Legierungen besitzen die für Goldschmiedearbeiten erforderliche Hämmerbarkeit u. Duktilität. (**A. P. 1557431** vom 4/9. 1925, ausg. 13/10. 1925.) KÜHLING.

Monroe S. Clawson, Upper Montclair, V. St. A., *Nicht rostende Legierungen*, bestehend aus 82—96% Ni, 3—10% Si, 1—5% Mn, 0,5—4% Cu, 1—5% Cr, 0,85 bis 3,5% C, 1—10% Fe u. kleinen Mengen desoxydierender u. denitrificierender Mittel, wie Ti, Al, U, Ce o. dgl. (**A. P. 1557981** vom 27/2. 1924, ausg. 20/10. 1925.) KÜHLING.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **William R. Veazey**, Cleveland, und **Edward C. Burdick**, Midland, V. St. A., *Magnesiumlegierungen*. Die Legierungen sollen 80% u. mehr Mg neben Al, Sn, Zn, Cu, Cd oder mehreren dieser Metalle enthalten. Zur Herst. wird ein verhältnismäßig geringer Teil des Mg unter Anwendung eines Flußmittels mit dem mit ihm zu legierenden Metall verschmolzen u. diese hochprozentige Legierung in fl. Zustand mit der ebenfalls geschmolzenen Hauptmenge des Mg vermischt. Sollen aus Cu, Al u. Mg bestehende Legierungen hergestellt werden, so wird zunächst Cu u. Al zusammengeschmolzen, die Schmelze, wie vorher, mit einer geringen Menge Mg legiert u. das Erzeugnis in die geschmolzene Hauptmenge des Mg eingetragen. (**A. P. 1558066** vom 26/11. 1921, ausg. 20/10. 1925.) KÜHLING.

H. G. Flodin, Näsby, und **E. G. T. Gustafsson**, Stockholm, *Legierungen*. Zur Herst. von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Chrom oder anderen Metallen werden oxyd. Erze dieser Metalle fein gemahlen, mit der erforderlichen Menge kohlenstoffhaltiger Reduktionsmittel u. gegebenenfalls CaO gemischt, brikettiert, gemeinschaftlich oder einzeln verschmolzen u. im letzteren Fall die Schmelzen gemischt. Kurz vor dem Gießen wird mittels Briketts desoxydiert, welche Manganerz u. Reduktionsmittel enthalten. (**E. P. 240473** vom 24/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 24/9. 1924.) KÜHLING.

Western Electric Co., Ltd., London, und **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Legierungen für elektrische Kontakte*, bestehend aus Phosphorbronze u. Pb, z. B. aus einer 4—5,5% Sn, 1—4% Pb u. 0,05—0,25% P enthaltenden Kupferlegierung. (**E. P. 240895** vom 11/6. 1924, ausg. 5/11. 1925.) KÜHLING.

Hüttenwerke Tempelhof A. Meyer, Berlin-Tempelhof, *Legierungen*. Zur Zerlegung von Legierungen in ihre Bestandteile oder Umwandlung in andere Legierungen werden sie geschmolzen u. die Schmelzen so langsam abgekühlt, daß Bestandteile von ihnen sich krystallin. abscheiden, während der Rest fl. bleibt u. von den Krystallen getrennt wird. Eine aus 70% Sn, 13% Pb, 5% Cu u. 12% Sb bestehende Legierung kann z. B. zerlegt werden in eine aus 55% Sn, 41,4% Pb, 0,1% Cu u. 3,5% Sb u. eine aus 76% Sn, 16% Sb, 7% Cu u. 1% Pb bestehende Legierung. (**E. P. 241224** vom 10/10. 1925. Auszug veröff. 9/12. 1925. Prior. 11/10. 1924.) KÜHLING.

Pierre Agathon Jules Henri Demeyer, Frankreich, *Legierungen*, bestehend aus 15—64% Zn u. 85—36% Cd. Die Legierungen werden gewonnen durch Lösen des Cd in dem geschmolzenen chem. reinen Zn; sie dienen zum Verlöten von Al mit Al selbst sowie mit Fe, Cu, Pb, Stahl, Messing, Bronze u. dgl. (**F. P. 594836** vom 6/3. 1925, ausg. 9/9. 1925.) KÜHLING.

Guillaume Kroll, Luxemburg, *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al 20—35% Si, gegebenenfalls auch bis 5% Ag, Ti, Zr oder B oder

mehrere dieser Elemente; auch im letzteren Falle soll der Gesamtgehalt an ihnen 5% nicht wesentlich überschreiten. Die Legierungen zeichnen sich vor Aluminiumlegierungen mit kleinerem Gehalt an Si durch geringere Ausdehnungskoeffizienten u. größere Härte aus; letztere ist besonders groß bei den Ag, Ti, Zr u. B enthaltenden Erzeugnissen. (**F. P. 594851** vom 7/3. 1925, ausg. 22/9. 1925. D. Prior. 8/3. 1924.) Kühling.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Legierungen*. Die Legierungen bestehen aus 50—75 Teilen Ni, 25—40 Teilen Cu, 0,5—5 Teilen Al, 0,03—0,4 Teilen C u. gegebenenfalls 0,1% Mg. Sie werden einer, besser mehreren mechan. Behandlungen, z. B. Hämmern bei zwischen 600 u. 1000° liegenden Tempp. unterzogen u. zwar zweckmäßig zunächst bei höherer Temp., z. B. bei 1000°, dann bei niedrigerer Temp., z. B. 750°. Die Erzeugnisse sind durch hohe Zugfestigkeit. u. Elastizität ausgezeichnet. (**F. P. 595181** vom 16/3. 1925, ausg. 28/9. 1925. A. Priorr. 17/3. 1924 u. 16/2. 1925.) Kühling.

Matériel Téléphonique (Soc. an.), Frankreich, *Harte Legierungen*. Die zu legierenden Metalle, vorzugsweise Pb einerseits u. Sb, Sn, Al oder Zn andererseits werden anhaltend bei einer zweckmäßig etwas unterhalb des F. der Mischung liegenden Temp. erhitzt, eine Mischung von 97,5 Teilen Pb u. 2,5 Teilen Sb, z. B. 72 Stdn. lang bei 240°. Die Massen werden dann rasch abgekühlt u. dann noch längere Zeit bei etwas unterhalb 100° liegenden Tempp. einer Alterung unterworfen. Die erwähnte Legierung von 97,5 Teilen Pb u. 2,5 Teilen Sb zeigt nach dieser Behandlung eine Zugfestigkeit von etwa 770 kg je qdm. (**F. P. 595419** vom 3/2. 1925, ausg. 2/10. 1925.) Kühling.

Bohumil Jirotka und **Franz Consten**, Deutschland, *Metallbeläge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die zu überziehenden Gegenstände werden eingebracht in h. wss. Lsgg., welche neben Alkalicarbonat u. -bicarbonat Salze des Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Fe, Cr, Pb, Bi, Ag, Au, Sn o. dgl. u., zweckmäßig, eine sauerstoffreiche Verb., wie Bichromat, u. Glycerin enthalten. (**F. P. 595422** vom 18/2. 1925, ausg. 2/10. 1925.) Kühling.

General Motors Research Corp., übert. von: **Harry M. Williams**, Dayton, V. St. A., *Lagermetall*. Mischungen sehr feiner Pulver von mehreren Metallen u. Graphit, vorzugsweise von 96 Teilen Cu, 10 Teilen Sn u. 6 Teilen Graphit werden einem Druck von 40000—100000 Pfund je Quadratzoll ausgesetzt, die Formstücke in Ruß verpackt, 5—7 Stdn. lang auf etwa 600—800° erhitzt, nach dem Abkühlen die Rußpackung entfernt, die M. zerkleinert, mit einem Schmiermittel getränkt u. am Gebrauchsort angebracht. (**A. P. 1556658** vom 24/3. 1922, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

N. Küchen, Aachen, *Lagermetall*, bestehend aus 58—64% Cu, 32—38% Zn, 0,5—2,5 % Mn, 0,5—2% Fe u. 0,01—2% Al. (**E. P. 235473** vom 8/12. 1924, ausg. 9/7. 1925.) Kühling.

Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik, Düsseldorf-Derendorf, *Schmelzen von Leichtmetallen, z. B. Aluminium oder Magnesium oder von Legierungen von Leichtmetallen, z. B. Elektron, in Induktionsöfen*, unter Verwendung von unter Druck stehendem indifferentem Gas über dem Schmelzbade, 1. dad. gek., daß der Druck des fl. Metalls, vermehrt um den auf die Badoberfläche einwirkenden Gasdruck, einen Gesamtdruck in dem Schmelzgut des sekundären Stromkreises von solcher Höhe ergibt, daß der Pincheffekt in dem Schmelzgut des sekundären Stromkreises verhindert oder auf ein unschädliches Maß zurückgeführt wird. — 2. Induktionsschmelzofen zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Ofen allseitig von einem überall gasdicht schließenden Mantel umgeben u. mit Zuführungsventilen für das Druckgas versehen ist, die zwangläufig mit den Türen des Ofens so verbunden sind, daß sie erst geöffnet werden, wenn die Ventile in

solcher Stellung sind, daß das Gas ins Freie abgeblasen ist. (**D. R. P. 421281** Kl. 21h vom 6/2. 1924, ausg. 9/11. 1925.) KÜHLING.

Thomas Metzger, Düsseldorf, *Schmelzen von Leichtmetallen in Induktionsöfen.* Das Schmelzen erfolgt unter dem Druck eines neutralen Gases. Es wird der Pinch-Effekt vermieden oder stark verringert. (**A. P. 1552865** vom 22/4. 1924, ausg. 8/9. 1925.) KÜHLING.

Earl Holley, Detroit, übert. von: **Daniel H. Meloche**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Schutzüberzug für Metallgußformen*, welcher aus einer Lsg. von 5 Tln. Natriumsilicat in 7 Tln. W. besteht, in der 25 Tle. pulverisierte Chamotte suspendiert sind. (**A. P. 1560838** vom 10/1. 1925, ausg. 10/11. 1925.) OELKER.

International Metal Products Co., Middletown, V. St. A., *Herstellung von Eisengußstücken.* 35—45% Roh- u. 55—65% Abfalleisen werden unter Zusatz von Kalkstein o. dgl. zusammengeschmolzen, so viel Eisenerz zugegeben, daß die M. noch fl. bleibt, mit Entkohlungs-, Entgasungs- u. Reduktionsmitteln behandelt u. bei Tempp. von etwa 1600° in vorerhitzte Formen gegossen. Ausgangsstoffe, Reinigungsmittel u. sonstige Bedingungen werden so gehalten, daß die Erzeugnisse nicht mehr als 0,14% an C, Si, Mn, P u. Schwefel enthalten. Bei Formen üblicher Größe ist die Oberfläche der erhaltenen Gußstücke schalenförmig vertieft, bei größeren Formen befindet sich in der Mitte eine Erhöhung. (**E. PP. 236273** u. **236274** vom 1/4. 1924, ausg. 30/7. 1925.) KÜHLING.

W. J. Beck und **J. A. Aupperle**, Middletown, V. St. A., *Eisengußstücke.* Die Gußstücke sollen zu mit glasiger Emaille überzogenen Gegenständen verarbeitet werden. Das verwendete Fe soll beim Gießen nicht mehr als 0,04% Mn enthalten. Es wird in geschmolzenem Zustande mit so viel Al oder eines anderen Reduktionsmittels behandelt, daß die Oberflächenschichten nur sehr geringe Mengen Oxyd enthalten. Gegossen wird bei beträchtlich oberhalb des F. liegender Temp. (**E. P. 239902** vom 14/7. 1924, ausg. 15/10. 1925.) KÜHLING.

Chemical Treatment Co., Inc., übert. von: **C. G. Fink**, New York, und **C. H. Eldridge**, Metuchen, V. St. A., *Metallüberzüge.* Reliefs, Druckplatten o. dgl. aus Cu o. dgl. werden als Kathoden bei der Elektrolyse von wss. Lsgg. verwendet, welche CrO_3 u. $Cr_2(SO_4)_3$ enthalten, von letzterem nur soviel, daß die Menge der SO_4-Ionen nicht mehr als 2 g je Liter beträgt. Die Badtemp. soll 28—32°, die Stromdichte 1/4 Amp. je □-Zoll Kathodenfläche betragen. Den chromhaltigen Lsgg. können auch Mo- oder andere Metallverbb. beigefügt werden, welche sich mit dem Cr zusammen niederschlagen. (**E. P. 240490** vom 28/9. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 27/9. 1924.) KÜHLING.

Ezechiel Weintraub und **Soc. Alsacienne de Constructions Mécaniques**, Frankreich, *Schutzüberzüge und Dichtungen für metallische Flächen.* Die zu schützenden bezw. dichtenden Flächen werden mit Aluminiumborat oder einem anderen feuerfesten Borat bedeckt. Die Überzüge lösen Oxydschichten bezw. verhindern die Entstehung von Oxyden. Von besonderem Vorteil ist es, daß sie weder bei hohen Tempp. noch im hohen Vakuum Gase entwickeln. Sie sind deshalb für elektr. Vakuumgefäße sehr geeignet. (**F. P. 592986** vom 22/4. 1924, ausg. 13/8. 1925.) KÜ.

„Subox" A.-G., Elektro-Chemische Fabrik Metall- & Hüttenprodukte, Schweiz, *Überzüge auf eisernen und anderen Gegenständen.* Mischungen von amorphem Cu_2O u. fein verteiltem metall. Cu werden mit einem Bindemittel, wie Leinöl, Casein, Collodium o. dgl. gemischt u. die Mischung mittels Bürsten auf die zu überziehenden Gegenstände aufgetragen. (**F. P. 594969** vom 12/3. 1925, ausg. 24/9. 1925. D. Prior. 13/3. 1924.) KÜHLING.

Joseph A. Smith, Hornell, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus Borax, gepulverter Kohle, Graphit, Si, Calciumphosphat u. H_3PO_4. Das Mittel wird zum Löten von

Gußeisen im Lichtbogen benutzt. (A. P. 1556968 vom 14/5. 1925, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

John C. Shotton, Lakewood, V. St. A., *Lötmittel für Edelmetalle*, bestehend aus einer oder mehreren Metallverbindungen, welche unterhalb des F. des bezw. der zu lötenden Metalle unter Metallb. dissoziieren, einem Fluß- u. einem Verdünnungsmittel bezw. Träger. Zum Löten von Au wird z. B. eine Mischung von $AuCl_3$, Borax u. Glycerin, zum Löten von Pt eine Mischung von $PtCl_4$ u. denselben Fluß- u. Verdünnungsmitteln gebraucht. In geeigneten Fällen können auch $PtCl_4$ u. $AuCl_3$ enthaltende Mischungen benutzt werden. (A. P. 1557348 vom 8/12. 1922, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

T. Gutteridge, Carlton, England, *Lötmittel*, bestehend aus 2 Teilen wasserfreiem $ZnCl_2$, 16 Teilen NH_4Cl, 2,5 Teilen NaF u. 2 Teilen Waschblau. (E. P. 235503 vom 27/2. 1925, ausg. 9/7. 1925.) Kühling.

A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus 5—15% Si enthaltende Aluminiumsiliciumlegierungen. (E. P. 240411 vom 13/6. 1925, Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 24/9. 1924.) Kühling.

Aciéries de Gennevilliers, Frankreich, *Verlöten von leichter schmelzenden Metallen mit Eisen oder Stahl auf aluminothermischem Wege.* Das einzulötende, leichter schm. Metall, z. B. eine Kupferschiene oder -draht, wird mit einer kon. metall. Schutzschicht umgeben, welche von der eingegossenen aluminotherm. Schmelze teilweise oder ganz geschmolzen wird. Das einzulötende Stück kommt erst dann mit der Schmelze in Berührung, wenn diese schon etwas erkaltet ist. (F. P. 594717 vom 3/6. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Kühling.

Frederick M. Crapo, Muncie, V. St. A., *Verzinken von Eisendrähten u. dgl.* Die zu verzinkenden Drähte usw. werden in glühendem Zustande durch einen mit NH_3-Gas gefüllten Behälter geführt. Diese Behandlung bewirkt, daß ein nachträglich, z. B. durch Ziehen der Drähte usw. durch geschmolzenes Zn aufgebrachter Zinküberzug fester haftet als auf nicht mit NH_3 behandeltem Draht. (A. P. 1552041 vom 9/5. 1924, ausg. 1/9. 1925.) Kühling.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Trüben von Email.* (D. R. P. 421955 Kl. 48c vom 17/5. 1922, ausg. 21/11. 1925. — C. 1924. I. 2630 [F. P. 566042].) Kühling.

E. de Haën A.-G., Seelze b. Hannover, *Auftragen dünner Schichten* unter Verwendung von schichtbildenden Stoffen in hoch- oder kolloiddisperser Form als Suspensionen oder Sole, dad. gek., daß diesen oberflächenakt. benetzungsfördernde Zusätze beigegeben werden, worauf sie in bekannter Weise auf die zu überziehenden Gegenstände aufgebracht werden u. danach das Dispersionsmittel entfernt wird. — Das Verf. kann zum Überziehen von Nichtleitern mit leitenden Schichten zwecks Erzeugung galvan. Beläge verwendet werden. (D. R. P. 419029 Kl. 48a vom 15/2. 1924, ausg. 18/9. 1925.) Kühling.

Hans Wolff, Berlin, *Elektrolytische Abscheidung von Chrommetall*, gek. durch die Verwendung von durch Pressen u. Sintern aus Chrompulver hergestellten Chromanoden. — Die Anoden werden beim Stromdurchgang nicht passiv. Verarmung des Elektrolyten tritt deshalb nicht ein. Gezogene Drähte können mit einer gleichmäßig festhaftenden Schicht von Cr überzogen werden. (D. R. P. 422461 Kl. 48a vom 28/3. 1923, ausg. 1/12. 1925.) Kühling.

Stanley Martin Udale und **Daniel Harvey Meloche**, V. St. A., *Schutzüberzüge für Metallgußformen.* Gegen die zu schützenden Wände der metall., zum Gießen von Metallen bestimmten Form wird der Strahl eines Sauerstoff-Acetylengebläses gerichtet, der aus einem Vorratsbehälter feinpulveriges SnO_2 oder MgO mitreißt. Letztere bilden infolge ihrer eigenen u. der hohen Temp., welche die Formwände angenommen haben, einen festhaftenden Überzug auf diesen, dessen Widerstands-

fähigkeit noch durch einen in üblicher Weise aufgebrachten Rußbelag erhöht wird. (F. P. **593832** vom 25/2. 1925, ausg. 1/9. 1925.) Kühling.

American Magnesium Corp., übert. von: **Andrew M. Hunt**, Niagara Falls, V. St. A., *Metallreinigungsmittel.* 10—20 Teile gepulverten Magnesiums werden mit 90—80 Teilen Ferrosilicium oder einer Mischung von Ferrosilicium u. -mangan innig gemischt u. die Mischung unter hohem Druck u. gegebenenfalls Erwärmen zu Stücken gepreßt. Bei der Verwendung als Desoxydationsmittel für geschmolzenes Fe, Stahl, Ni o. dgl. treten nicht wie bei Verwendung von unverdünntem Mg explosionsartige Erscheinungen auf, die Metalle werden zudem, was für die Herst. von Nickelanoden besonders wichtig ist, von Gaseinschlüssen frei erhalten. (A. P. **1555978** vom 26/8. 1920, ausg. 6/10. 1925.) Kühling.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, übert. von: **Hermann Kändler**, Berlin-Friedenau, *Erhöhung der Festigkeit von Metallkörpern.* Die Erhöhung der Festigkeit erfolgt durch Beseitigung von Ungleichmäßigkeiten der Oberflächen der Körper. Diese Beseitigung wird bewirkt durch chem. Einflüsse, z. B. Behandlung mit Mitteln, welche auf die Oberflächenteile lösend wirken, durch Erhitzen bis zur Schmelztemp. oder durch Einw. von Kathodenstrahlen. (A. P. **1557367** vom 20/12. 1923, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

Royal Mattice, Bethlehem, Pennsylvanien, *Mittel zur Erzeugung von Rost*, der insbesondere zum Schließen von Poren u. kleinen Öffnungen in Rohren, Kesseln usw. dient, aus magnetisierten Fe-Spänen, NH_4Cl u. NH_3. (A. P. **1559341** vom 25/10. 1924, ausg. 27/10. 1925.) Kausch.

Madsenell Corp., übert. von: **F. V. Knauss**, Portsmouth, V. St. A., *Metallbehandlung.* Eisen- oder Stahlgegenstände werden mittels Alkalien von Fett, mittels Säuren vom Alkali befreit u. dann in mindestens 84,5%ig. H_2SO_4 als Anode eines Gleichstroms von etwa 20 Amp. je □-Fuß verwendet. Als Kathode dient Fe, Stahl oder Pb. Die Temp. des Elektrolyten soll etwa 38° betragen. Nach Beendigung der elektrolyt. Behandlung wird gewaschen, mit alkal. Lsg. behandelt, gespült, getrocknet, u. durch Aufschmelzen, Tauchen, Spritzverf. o. dgl. ein Überzug von Metall, Farbe, Emaille o. dgl. aufgebracht. (E. PP. **236241** u. **236242** vom 29/6. 1925, Auszug veröff. 26/8. 1925. Prior. 27/6. 1924.) Kühling.

A. Pomp, Letmathe, Westfalen, *Metallbearbeitung.* Eisenlegierungen von hohem Gehalt an Si werden durch Walzen, Ziehen o. dgl. zu Blechen, Drähten, Stäben o. dgl. verarbeitet, während die Legierungen je nach dem Siliciumgehalt auf Tempp. von 50—250° gehalten werden. (E. P. **240082** vom 7/4. 1925, ausg. 15/10. 1925 u. F. P. **596449** vom 7/4. 1925, ausg. 23/10. 1925.) Kühling.

IX. Organische Präparate.

G. E. Miller, *Herstellung von Hexachloräthan durch Chlorierung von Äthylen.* Äthylen läßt sich direkt zu Hexachloräthan chlorieren unter Verwendung von aktivierter Kohle als Katalysator gemäß der Gleichung: $C_2H_4 + 5Cl_2 = C_2Cl_6 + 4HCl$. Die Vereinigung findet bereits bei 300—350° statt, Ausbeute ca. 90%. Im Original Abbildung des sehr einfachen App. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1182 bis 1183. 1925. Edgewood Arsenal [Md.]) Grimme.

F. B. Arentz, *Verwendungsmöglichkeiten des Äthylens.* Kurze Übersicht über die Verwendung während des Kriegs zur Herst. von Senfgas (β,β'-Dichlordiäthylsulfid), weiterhin zum Schneiden u. Schweißen, für chem. Substanzen, zum Färben von Orangen u. Citronen u. schließlich als Anästheticum (seit März 1923). (Journ. Chem. Education **2**. 459—62. 1925. Baltimore [Md.], U. S. Industr. Alcohol Co.) Behrle.

Joh. Mc Lang, *Synthetischer Campher.* Allgemeine Beobachtungen über seine Herst. Von den verschiedenen Verff. für die Campherherst. besitzen drei techn.

Bedeutung. Alle 3 Verff. haben als Ausgangsprod. *Terpen* aus Terpentinöl. Nach Beschreibung der Verff. werden die Bäume beschrieben, die ein geeignetes Terpentinöl liefern. Zum Schluß folgt eine wirtschaftliche Betrachtung über die Camphergewinnung. (Chem. Trade Journ. **77**. 327—28. 1925.) Bark.

J. D., *Fabrikation des Hexamethylentetramins.* Beschreibung einer Apparatur und des Arbeitsganges. (Rev. des produits chim. **28**. 761. 1925.) Jung.

N. V. Internationale Oxygenium Maatschappij „Novadel", Deventer, Niederlande, übert. von: **Thilo Kroeber**, Berlin-Westend, *Organische Superoxyde in fein verteiltem Zustande.* (A. P. **1555805** vom 29/6. 1923, ausg. 29/9. 1925. — C. **1925**. I. 1369 [E. P. 200508 usw.].) Schottländer.

Elektrizitätswerk Lonza, übert. von: **Emil Lüscher** und **Theodor Lichtenhahn**, Basel, Schweiz, *Metaldehyd.* (A. P. **1555223** vom 8/8. 1922, ausg. 29/9. 1925. — C. **1924**. I. 1445.) Schottländer.

The Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Carl Stuart Williams**, Woodbridge, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Acetaldehyd.* Man leitet A. in Dampfform über einen aus Cu-Zn-Legierung bestehenden Katalysator bei Tempp. von 400—450°. — Die Zus. der Cu-Zn-Legierung kann in weiten Grenzen schwanken. Zweckmäßig verwendet man eine solche aus gleichen Teilen Cu u. Zn, wie reine Handelsbronze, in Form von Draht, Drahtnetz oder Granalien. Gegenüber der Verwendung von reinem Cu bildet die Legierung den Vorteil der längeren Wirkungsdauer des aus ihr bestehenden Katalysators. Man leitet z. B. den Alkoholdampf durch einen mit dem Katalysator in Form von Granalien beschickten u. auf 425° beheizten Reaktionsraum. Die austretenden Reaktionsprodd. bestehen aus einem Gemisch von CH_3CHO, H_2, unzers. A. u. wenig CO, CO_2 u. CH_4. Man kühlt u. kondensiert das Gasgemisch u. dest. den CH_3CHO ab. Der unzers. A. wird in einem neuen Arbeitsgang verwendet. (A. P. **1555539** vom 29/6. 1922, ausg. 29/9. 1925.) Schottländer.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, (Erfinder: **Anton Weindel**, Essen, Ruhr und **Hugo Kiemstedt**, Karnap), *Gewinnung von Aceton* aus Benzolvorlauf u. vorlaufhaltigen Prodd., dad. gek., daß diese Stoffe zwecks Gewinnung des wertvollen Acetons zunächst mit W. gewaschen werden u. daß dieses Waschwasser nach genügender Anreicherung mit Aceton infolge wiederholter Benutzung zum gleichen Zweck mit Hilfe von Wasserdampf abgetrieben u. das Dest. mit Bisulfitlsg. in Rk. gebracht wird, wobei durch die Reaktionswärme die vorhandenen übelriechenden Stoffe von selbst abdest., worauf dann die Bisulfit-Aceton-Doppelverb. in an sich bekannter Weise weiterverarbeitet wird. (D. R. P. **421910** Kl. 12r vom 7/2. 1924, ausg. 20/11. 1925.) Oelker.

Rudolph Koepp & Co., übert. von: **Max Enderli**, Oestrich, Rheingau, *Natriumformiat.* (A. P. **1555796** vom 24/2. 1921, ausg. 29/9. 1925. — C. **1922**. II. 1134.) Schottländer.

H. J. Baker & Bro., New York, übert. von: **Theodore Jefferson Brewster**, Perth Amboy, New Jersey, und **Julius P. Carter**, Greenwich, Connecticut, V. St. A., *Konzentrieren verdünnter Essigsäure.* Man läßt die verd. CH_3CO_2H in einer Kolonne herunterfließen u. führt gleichzeitig im Gegenstrom nach oben Ä. entgegen, wobei sich beide Fll. innig mischen, zieht den äth. Auszug am Boden der Kolonne ab u. trennt die CH_3CO_2H u. den Ä. durch Erhitzen. Letzterer wird erneut in das untere Ende der Kolonne eingeführt. (Can. P. **247385** vom 7/3. 1924, ausg. 3/3. 1925.) Schottländer.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Mortimer Jay Brown**, Niagara Falls, N. Y., *Gassynthese in elektrischen Öfen*, die einen Widerstand aus zerkleinertem Material aufweisen. Man fügt soviel Widerstands-

material hierzu mit dem Reaktionsgas zu, daß der elektr. Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen bleibt. Das Verf. wird z. B. bei der *HCN*-Synthese verwendet. (**A. P. 1562684** vom 2/10. 1922, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Ernst Eichwald, Deutschland, *Herstellung von Blausäure* aus Gemischen gasförmiger Stickstoff- u. Kohlenstoffverbb., vorzugsweise NH_3 u. CO. Als Katalysatoren werden fein verteilte, zweckmäßig auf Stoffen von großer Oberflächenentw., wie Bimsstein, Asbest, Holzkohle usw., niedergeschlagene sauerstoffhaltige Metallverbb. gebraucht, vorzugsweise unter den Bedingungen der Synthese nicht oder nur teilweise reduzierbare, z. B. solche Gemische, welche neben Fe_2O_3 Oxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten. (**F. P. 595399** vom 18/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) Kühling.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler und **O. Liebknecht**, Frankfurt a. M., *Blausäure*. (**E. P. 232834** vom 1/8. 1924, ausg. 21/5. 1925. — C. **1925**. II. 93.) Kühling.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, (Erfinder: **H. G. A. Ramsay**), *Herstellung von Alkalicyaniden*. Kalkstickstoff wird mit Alkalichlorid, Alkalicarbonat oder Gemischen von beiden geschmolzen u. die Schmelze mit der zweckmäßig w. ziemlich konz. Lsg. einer Menge Alkalihydrat behandelt, welche wenigstens ausreicht, um alle Kalkverbb. in das in der M. schwerl. $Ca(OH)_2$ überzuführen. Hierauf wird gefiltert u. das cyanidhaltige Filtrat gegebenenfalls eingedampft. (**Schwed. P. 58030** vom 23/2. 1924, ausg. 30/12. 1924.) Kühling.

Western Industries Company, Agnew, übert. von: **Russell B. Crowell**, Agnew, und **Gerald F. Breckenridge**, San José, California, *Alkalimetallxanthogenate*. Fein pulverisiertes wasserfreies NaOH oder KOH wird in einer indifferenten Fl., wie KW-Stoffe, suspendiert u. dann unter lebhaftem Rühren mit der berechneten Menge A. versetzt, hierzu läßt man unter Kühlen die berechnete Menge CS_2 laufen, das Alkalixanthogenat scheidet sich in guter Ausbeute in reinem Zustande ab. (**A. P. 1559504** vom 18/5. 1925, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

Eberhard Legeler, Deutschland, *Kontinuierliche Reinigung von Schwefelkohlenstoff*. Man befreit den rohen fl. CS_2 von seinem H_2S durch entgegengeführte CS_2-Dämpfe, worauf man ihn gegebenenfalls nach einer chem. Reinigung verdampft u. rektifiziert. (**F. P. 596526** vom 10/4. 1925, ausg. 26/10. 1925. D. Prior. 3/9. 1924.) Kausch.

Richard C. Tolman, Trustee, übert. von: **Norman W. Krase**, Clarendon, Virginia, und **Vernie Lesessne Gaddy**, Dillon, South Carolina, V. St. A., *Herstellung von Harnstoff aus Ammoniumcarbaminat*. Das Ammoniumcarbaminat oder ein Gemisch dieses mit $(NH_4)_2CO_3$ wird in geeigneten Pressen brikettiert oder zu Blöcken geformt u. alsdann in einem Autoklaven erhitzt. — Das Verf. vermeidet das sonst erforderliche abwechselnde Erhitzen u. Abkühlen des Autoklaven (hierzu vgl. auch Krase u. Gaddy, Journ. Ind. and Engin. Chem. **14**. 611; C. **1922**. IV. 635). (**A. P. 1558185** vom 25/3. 1921, ausg. 20/10. 1925.) Schottländer.

Société d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, Schweiz, *Harnstoffsalze, insbesondere Harnstoffnitrat, aus Cyanamiden*. (**D. R. P. 422074** Kl. 12o vom 30/4. 1922, ausg. 23/11. 1925. Schwz. Prior. 3/5. 1921. — C. **1922**. IV. 491.) Schottl.

Société des Produits Azotés, Paris, *Harnstoff aus schwefelsauren Lösungen*. (**D. R. P. 422075** Kl. 12o vom 14/11. 1922, ausg. 27/11. 1925. F. Priorr. 29/11. 1921 u. 3/11. 1922. — C. **1923**. II. 808. **1925**. I. 1131.) Schottländer.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M., und **Robert Schmitt**, Darmstadt), *Darstellung von Diacylessigsäurearyliden*. Zu dem Ref. nach F.P. 567284 usw.; C. **1925**. I. 1531 ist folgendes nachzutragen: Das *s. 4,4'-Bisacetoacetyldiaminobenzophenon* schm. nicht, wie dort angegeben, bei 175—176°, sondern bei 180—181°. — *4,4'-Bisacetoacetyl-*

diaminodiphenyläther, aus Acetonitril spießige Blättchen, F. 202° unter Zers., l. in A., Acetonitril u. Acetessigester, unl. in Ä. — *Bisacetoacetyl-4-aminophenyl-α,β-dioxyäthan* aus *Acetessigester* u. *Bis-4-aminophenyl-α,β-dioxyäthan* erhalten, krystallisiert aus Acetonitril in Blättchen, F. 218—220° unter Zers., l. in Acetonitril, wl. in A. u. Eg., unl. in Ä. — *4,4'-Bisacetoacetyldiaminodiphenylamin*, aus verd. CH_3CO_2H Schüppchen, F. 245° unter Zers., l. in Eg., wl. in A., unl. in Ä. — *1,4'-Aminobenzoylamino-4-aminobenzol* u. *Acetessigester* (2 Moll.) geben das *N-Bisacetoacetyl-1,4'-aminobenzoylamino-4-aminobenzol*, aus verd. CH_3CO_2H Blättchen, F. 245—247° unter Zers., unl. in Ä. u. PAe., wl. in A., ll. in Eg. — *4,4'-Bisacetoacetyldiaminodiphenylsulfid*, aus 2 Moll. *Acetessigester* u. *4,4'-Diaminodiphenylsulfid* (*Thioanilin*) gewonnen, krystallisiert aus A. in verfilzten Nadelbüscheln, F. 191—192° unter Zers., l. in A., Eg. u. Acetonitril, unl. in Ä. u. PAe. — *4,4'-Bisbenzoylacetyldiaminodiphenylsulfid* wird aus 2 Moll. *Benzoylessigester* u. *4,4'-Diaminodiphenylsulfid* erhalten u. krystallisiert aus Acetonitril in Nadeln, F. 167—168° unter Zers., l. in A., Xylol, Eg. u. Acetonitril, unl. in Ä. (**D. R. P. 419813** Kl. 12o vom 17/9. 1922, ausg. 14/10. 1925. **Zus. zu D.R.P. 415023; C. 1925. II. 1093.**) Schottländer.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Chlorsubstituierte aromatische Amine*. (**D. R. P. 420754** Kl. 12q vom 4/6. 1922, ausg. 31/10. 1925. **Schwz. P. 110417** vom 30/7. 1924, ausg. 1/9. 1925. **Zus. zu Schwz. P. 107393; C. 1925. I. 3049.** — **C. 1925.** I. 301.) Schottländer.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Hyym E. Buc**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von N,i-propylierten aromatischen Aminen*. Primäre aromat. Amine werden mit *i-Propylchlorid* unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. — Z. B. werden äquimolekulare Mengen *Anilin* u. *i-Propylchlorid* im Autoklaven langsam auf 125—128° u. dann auf 130—145° erhitzt bis der Druck gefallen ist. Das Reaktionsprod. wird nach Zugabe von NaOH oder $Ca(OH)_2$ mit Wasserdampf dest. Analog verläuft das Verf. bei Verwendung von *o-* oder *p-Toluidin*. Man erhält ohne B. von tert. Aminen oder quart. Ammoniumverbb. ein Gemisch von 87—90% des *sec.* mit unverändertem *prim. aromat. Amin*. Die im reinen Zustand farblosen, öligen Prodd., *N,i-Propylanilin* $D.^{22}$ 0,943, — *N,i-Propyl-o-toluidin* $D.^{20}$ 0,925, — *N,i-Propyl-p-toluidin* $D.^{21,5}$ 0,926, finden zur Herst. von *Rhodaminfarbstoffen*, als *Stabilisatoren für Sprengstoffe*, sowie für *chem. Synthesen* Verwendung. (**A. P. 1555451** vom 3/8. 1921, ausg. 29/9. 1925.) Schottländer.

The Abbott Laboratories, Chicago, Illinois, übert. von: **George W. Raiziss**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung eines Diacetoxymercuri-4-nitro-2-oxy-1-methylbenzols*. *4-Nitro-2-oxy-1-methylbenzol* wird in wss. alkal. Lsg. mit einer Lsg. von Hg-Acetat in der Wärme behandelt. — Z. B. wird das durch Nitrieren von *o-Toluidin* in konz. schwefelsaurer Lsg. erhältliche *4-Nitro-2-amino-1-methylbenzol* in verd. schwefelsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ bei 90—100° diazotiert, unter starkem Rühren u. gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf. Hierbei scheidet sich *Nitroindazol* größtenteils als schwarze teerige M. ab u. wird entfernt. Die gelbe Fl. scheidet beim Abkühlen gelbe Krystalle von rohem, Nitroindazol enthaltendem *4-Nitro-2-oxy-1-methylbenzol* ab. Die mit k. W. gewaschenen u. an der Luft getrockneten Krystalle werden in h. wss. NaOH gel. u. in dünnem Strahl mit einer Lsg. von Hg-Acetat in sd. W. u. etwas Eg. versetzt. Unter Rühren hält man das Gemisch 2 Stdn. bei 100°, gibt dann tropfenweise eine 40%ig. NaOH-Lsg. hinzu, um die anwesende CH_3CO_2H zu neutralisieren. Der dicke Nd., enthaltend die *mercurierten Derivv.* des *4-Nitro-2-oxy-1-methylbenzols* u. des *Nitroindazols*, wird h. abfiltriert u. mit sd. W. gewaschen. Hierauf extrahiert man ihn mehrmals mit einer 75° w. NaOH- oder KOH-Lsg. in W. u. kühlt die vereinigten Auszüge auf 15° ab. Die von geringen Mengen ausgefallener Verunreinigungen abfiltrierte Lsg. wird mit CH_3CO_2H bis zur neutralen Rk. auf Lackmus versetzt, wobei sich ein

Nd. von *3,5-Diacetoxymercuri-4-nitro-2-oxy-1-methylbenzol*, $C_6H(CH_3)^1 \cdot (OH)^2 \cdot (NO_2)^4 \cdot (HgO \cdot COCH_3)_2^{3,5}$, abscheidet. Das mit h. W., CH_3OH u. Ä. gewaschene u. auf dem Dampfbad getrocknete Prod., bräunlich gelbes, in W. unl., in verd. wss. Alkalihydroxyden l., in CH_3OH u. Ä. unl. Pulver von stark keimtötender Wrkg. findet, wie seine Alkalisalze, *therapeut. Verwendung*. Gießt man die Lsg. des Prod. in h. wss. NaOH in CH_3OH u. gibt Ä. hinzu, so fällt das *Na-Salz* des *Diacetoxymercurinitrooxymethylbenzols* aus, das nach Auswaschen mit Ä. u. Trocknen im Vakuum ein rötlich braunes in W. l., in CH_3OH wl., in Ä. unl. Pulver bildet. (**A. P. 1554293** vom 2/7. 1924, ausg. 22/9. 1925.) Schottländer.

Chemosan Akt.-Ges., Wien, *Darstellung von therapeutisch verwendbaren Lösungen von Quecksilberderivaten der Oxybenzoesulfosäuren und ihrer Homologen* nach D. R. P. 399394, 1. dad. gek., daß das Gel der mercurierten Oxybenzoesulfosäure durch ganz genaue Neutralisation dissolviert, d. h. in eine molekulardisperse Lsg. übergeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Neutralisation unter Anwendung von Phenolphthalein bezw. eines Indicators mit gleichem Umschlagspunkt vorgenommen wird. — 3. dad. gek., daß eine genau bestimmte Gewichtsmenge des Gels in Lsg. gebracht u. mit zwei Äquivalenten Lauge versetzt wird (vgl. auch D. R. P. 409136; C. **1925**. I. 2024). — Diese Arbeitsweise macht den Zusatz von Neutralsalzen zur Dissolvierung des *mercurierten 2-Oxy-5-sulfobenzol-1-carbonsäuregels* entbehrlich. Z. B. wird das Gel unter vorsichtigem Erwärmen (nicht über 70—75°) in soviel W. gel., daß eine ca. 1,5%ig. Lsg. entsteht. Nach Zusatz von 2 Äquivalenten Lauge wird die Lsg. dünnfl. u. kann durch Eindampfen bis zu einer Konz. von 5—6% metall. Hg gebracht werden. (**D. R. P. 419609** Kl. 30h vom 30/9. 1924, ausg. 3/10. 1925. Oe. Prior. 23/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 399394; C. **1924**. II. 1485.) Schottl.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Julius Hallensleben**, Gersthofen b. Augsburg, und **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von komplexen Metallarsenobenzolverbindungen*. Zu dem Ref. nach Oe. P. 99684 u. Schwz. P. 107299; C. **1925**. II. 770 ist nachzutragen, daß die aus *Ag(OH)* u. *4,4'-Bismethylamino-3,3',5,5'-tetraminoarsenobenzolglycid* (vgl. D. R. P. 412171; C. **1925**. II. 327) erhältliche *komplexe Ag-Verb.* ein dunkelbraunes, in W. l. Pulver ist. (**D. R. P. 421846** Kl. 12q vom 10/4. 1923, ausg. 19/11. 1925.) Scho.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Wilhelm Kolle**, Frankfurt a. M.), *Arsenverbindungen*. (**Can. P. 247556** vom 8/2. 1922, ausg. 10/3. 1925. — C. **1924**. I. 445 [N. P. 36901].) Kausch.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Hyym E. Buc**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von p,N,i-Propylaminophenol*. Man erhitzt *p-Aminophenol* mit *i-Propylchlorid* in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. unter Druck auf höhere Tempp. — Z. B. wird ein Gemisch äquimolekularer Mengen *p-Aminophenol* u. *i-Propylchlorid* in Ggw. von i-Propylalkohol oder Aceton 6 bis 10 Stdn. unter Druck auf 150—200° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit $^1/_2$ Mol. konz. 37%ig. HCl u. Entfärbungskohle oder Fullererde versetzt u. filtriert. Die mit Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. versetzte Lsg. wird mit Ä. extrahiert. Man erhält ein farbloses, krystallin. Reaktionsprod. enthaltend *p-Aminophenol* u. 50% oder mehr *p,N,i-Propylaminophenol*, das als solches in der *Pelzfärberei* oder als *photograph. Entwickler* Verwendung finden kann. Zur Reingewinnung des p,N,i-Propylaminophenols wird die filtrierte saure Lsg. des Gemisches mit p-Aminophenol mit ca. 1 Mol. HNO_2 versetzt, wobei die *N-Nitrosoverb.* des *p,N,i-Propylaminophenols* sich als in W. wl. krystallin. feste M. abscheidet, von der Mutterlauge befreit u. ausgewaschen wird. Hierauf behandelt man die N-Nitrosoverb. mit konz. HCl u. $SnCl_2$, macht die Lsg. mit Na_2CO_3 alkal. u. extrahiert mit Ä. Das reine *p,N,i-Propylaminophenol*, farblose Krystalle, F. 148—152° unter geringer Verkohlung, bildet in W. ll. Salze, wie das Sulfat oder Hydrochlorid, die als *photo-*

graph. Entwickler Verwendung finden. (**A. P. 1555452** vom 12/10. 1921, ausg. 29/9. 1925.) Schottländer.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Hochchlorierte stickstoffhaltige hydroaromatische Produkte.* (**D. R. P. 419814** Kl. 12o vom 1/6. 1922, ausg. 8/10. 1925. Zus. zu **D. R. P. 400254**; **C. 1925. I. 300.**) — **C. 1925.** I. 300 [F. P. 562566 u. E. P. 198676].) Schottländer.

C. Mannich, Frankfurt a. M., *Darstellung von Aminoketonen*, dad. gek., daß man auf *cycl. Ketone Mono-* oder *Dialkylamine* bezw. deren Salze u. CH_2O oder die aus den Alkylaminen u. CH_2O entstehenden Kondensationsprodd., gegebenenfalls bei Ggw. von Katalysatoren, einwirken läßt. — Die Aminoketone selbst u. die aromat. Säureester ihrer Reduktionsprodd. finden therapeut. Verwendung als *Leitungsanästhetica.* Das durch mehrstd. Erhitzen von *4-Methylcyclohexanon* mit *Dimethylaminchlorhydrat* u. 30%ig. CH_2O-Lsg. erhältliche *Aminoketon* der Zus. $(CH_3 \cdot C_6H_8O) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ ist ein farbloses Öl, $Kp._{20}$ 104° (hierzu vgl. auch Mannich u. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53.** 1874; C. **1920.** III. 922). (**D. R. P. 422098** Kl. 12q vom 30/11. 1919, ausg. 24/11. 1925.) Schottländer.

Joseph Ebert, Hillside, New Jersey, **John C. Dehls**, Newark, New Jersey, und **Leo Stein**, East Orange, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von i-Bornylestern.* Ein Gemisch von *Pinenchlorhydrat* u. *Dipentenchlorhydraten* wird mit einer *Fettsäure* u. zwei verschiedenen Metallen, von denen das eine HCl bindend, das andere umlagernd auf das Dipentenchlorhydrat wirkt, bei den Kp. der Fettsäure nicht übersteigenden Tempp. erhitzt. — Geeignete Metalle sind einerseits Sn oder Zn, andererseits Cu oder Fe. Letztere wandeln das Dipentenchlorhydrat intermediär ebenfalls in Pinenchlorhydrat um, so daß die Endausbeute an i-Bornylestern um 13—16% auf 85—90% der Theorie gesteigert wird. Sn oder Zn spalten HCl aus dem Pinenchlorhydrat ab unter B. von *Camphen*, das sofort in den entsprechenden i-Bornylester übergeht. Z. B. wird das durch Sättigung von *Pinen* mit trockenem HCl-Gas erhältliche Gemisch in *Eg.* gel. u. fein verteiltes metall. Sn, sowie metall. Cu zugegeben. Hierauf erhitzt man das Gemisch unter ständigem Rühren am Rückflußkühler auf 80—119°, bis eine Probe nach Zugabe von NaOH bis zur alkal. Rk. frei von Chloriden ist, was ca. 15—20 Stdn. erfordert. Der überschüssige Eg. wird unter 15—16 mm Druck bei 40—50° abdest., der Rückstand in W. gegossen u. bis zur Schichtenbildung stehen gelassen. Die obere, rohes *i-Bornylacetat* enthaltende Schicht wird abgetrennt, entwässert u. durch Dest. im Vakuum von 15—18 mm bei 105—120° der reine Ester gewonnen. Die verwendeten Metalle werden in üblicher Weise regeneriert. (**A. P. 1555947** vom 13/5. 1920, ausg. 6/10. 1925.) Schottl.

M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, *Herstellung von d,l-Nerolidol.* Man kondensiert *α,β-Dihydro-ps-ionon* mit *Acetylen* u. behandelt das so gewonnene *Methyläthinylhomogeranylcarbinol* mit reduzierenden Mitteln. — Z. B. wird *Dihydro-ps-ionon* bei Temp. unterhalb 0° in eine äth. Suspension von feingepulvertem $NH_2 \cdot Na$ eingetragen u. das Reaktionsprod. mit C_2H_2 gesätt. Nach Zers. mit Eiswasser wird die organ. Lsg. dest., wobei reines *Methyläthinylhomogeranylcarbinol*, farbloses Öl, $Kp._{0,3}$ 100—102°, $D.^{19}_4$ 0,8908, $n_D^{19} = 1{,}4789$ gewonnen werden kann. Zur Red. ist es nicht notwendig den Alkohol abzuscheiden, sondern man trägt in die organ. Lsg. unmittelbar Na unter allmählicher Zugabe von W. ein, wobei die Acetylenbindung vollständig in eine Äthylenbindung übergeht. Nach dem Dest. der organ. Fl. hinterbleibt reines *d,l-Nerolidol*, farbloses Öl, $Kp._{12}$ 145°, $D.^{19}_4$ 0,875, $n_D^{19} = 1{,}4801$, von schwach blumigem Geruch. Bei der Kondensation kann der Ä. durch andere Lösungsmm., wie Bzl. oder Bzl. + Ä., das $Na \cdot NH_2$ durch metall. Na bezw. das C_2H_2 u. $NaNH_2$ durch *Acetylen-Na* ersetzt werden. — Ersetzt man das *Dihydro-ps-ionon* durch das *Tetrahydro-ps-ionon*, erhältlich durch katalyt. Hydrierung von *ps-Ionon*, so erhält man in analoger Weise bei der Kondensation mit C_2H_2 einen *Alkohol*

mit dreifach ungesätt. Bindung, Kp.$_{10}$ 140°, D.^{15} 0,875, u. aus diesem das *Dihydronerolidol*, Kp.$_{10}$ 135°, D.^{15} 0,866. — Die Red. der Alkohole mit C_2H_2-Bindung kann auch mit Na u. A., bezw. mit H_2 in Ggw. von feinverteiltem Ni-, Pt- oder Pd-Katalysator erfolgen. Das d,l-Nerolidol u. sein Dihydroderiv. finden zur Herst. *synthet. Riechstoffe* oder zur Verbesserung natürlicher äth. Öle, wie *Orangenblüten-* oder *Neroliöl*, Verwendung. (**E. P. 213250** vom 17/3. 1924, ausg. 14/5. 1924. Schwz. Prior. 22/3. 1923. **F. P. 578882** vom 19/3. 1924, ausg. 6/10. 1924. Schwz. Prior. 22/3. 1923. **Schwz. P. 104335** vom 22/3. 1923, ausg. 1/5. 1924.) Schottl.

M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, *Herstellung von Farnesol.* Man behandelt *Nerolidol* mit Eg. oder Essigsäureanhydrid. — Z. B. wird Nerolidol 20 Stdn. mit Essigsäureanhydrid auf 120—140° erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird der *Essigsäureester des Farnesols* mit alkoh. KOH verseift, durch Fällung mit W. das *Farnesol* abgeschieden, getrocknet u. durch 1-std. Erhitzen mit *Phthalsäureanhydrid* in den *Phthalsäureester* übergeführt. Dieser wird mit verd. NaOH behandelt, mit Ä. extrahiert u. mit alkoh. oder wss. Alkalilauge verseift, worauf das *Farnesol* abdest. wird. Das farblose Öl, Kp.$_{0,5}$ 125°, D.$^{20}_4$ 0,8908, n_D^{20} = 1,4890 hat verd. einen angenehmen u. beständigen Blumengeruch. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 in *Farnesal*; *Semicarbazon* F. 133°, über. — Dieses entsteht auch bei der Oxydation von in Eg. gel. *Nerolidol* mit einer wss. Lsg. von CrO_3 in der Kälte u. Erwärmen auf 100° bis zur Grünfärbung. Nach Fällung mit W. u. fraktionierter Dest. (Kp.$_{0,33}$ 125°) oder Extraktion mit $NaHSO_3$-Lsg., wird das *Farnesal* in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam bei 0° unter Zugabe von etwas CH_3CO_2H zu *Farnesol* reduziert u. wie oben weiter verarbeitet. — Analog gewinnt man durch Behandeln von *Dihydronerolidol* mit Eg. das *Dihydrofarnesol*, farbloses Öl, Kp.$_{16}$ 171 bis 173°, D.^{15} 0,875, von einem dem Farnesol ähnlichen Geruch. (**E. P. 213251** vom 17/3. 1924, ausg. 14/5. 1924. Schwz. Prior. 22/3. 1923. **F. P. 578883** vom 19/3. 1924, ausg. 6/10. 1924. Schwz. Prior. 22/3. 1923. **Schwz. P. 105710** vom 22/3. 1923, ausg. 1/7. 1924.) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung einer heterocyclischen Verbindung der Naphthalinreihe.* Man läßt auf *α-Thionaphthol Oxalylchlorid*, gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungs- u. Kondensationsmitteln, wie CS_2 oder Bzl., bezw. $AlCl_3$ oder H_2SO_4, einwirken. — Das so erhältliche *α-Naphthothiofuran-1,2-dion* ist ein rotes krystallin. Pulver, F. 168°. (**Schwz. P. 100851** vom 2/12. 1922, ausg. 2/1. 1924. Zus. zu Schwz. P. 92688; C. 1923. II. 573.) Scho.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Max Bockmühl** und **Kurt Windisch**), Höchst a. M., *Darstellung von N-methylschwefligsauren Salzen sekundärer aromatisch aliphatischer Amine.* Zu den Reff. nach E. P. 164002; C. **1921**. IV. 708 u. Schwz. PP. 95582 u. 96297; C. **1923**. II. 211. 823 ist folgendes nachzutragen: Das *N-methyl-p-phenetidinmethylschwefligsaure Na* unterscheidet sich von dem *p-phenetidin-N-methylschwefligsauren Na* durch folgende Rk.: Auf Zusatz von HCl zu seiner wss. Lsg. fällt keine organ. Säure aus, gibt man alsdann $NaNO_2$ zu, so tritt blutrote Färbung u. Abscheidung eines Öles ein. — Das *1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-äthylaminomethylschwefligsaure Na*, aus wss. Aceton Krystalle, die bei 80—90° in ihrem Krystallwasser schmelzen. — *ac.-tetrahydro-β-naphthylmethylaminomethylschwefligsaures Na* aus *ac.-Tetrahydro-β-naphthylmethylamin*, 40%ig. CH_2O u. 40%ig. $NaHSO_3$ durch ½-std. Erhitzen auf 50° erhältlich, aus A. sich bei 187° zers. Krystalle. Das *ac.-Tetrahydro-β-naphthylmethylamin*, gelbliches, in Säuren ll. Öl, Kp.$_{15}$ 129—131°, entsteht beim Behandeln der durch Einw. von *p-Toluolsulfochlorid* auf *β-Naphthylamin* erhältlichen *Toluolsulfamidverb.* mit *Dimethylsulfat* u. Alkali, Abspaltung des Toluolsulforestes mit ziemlich konz. H_2SO_4 u. Hydrierung des gebildeten *β-Naphthylmethylamins* mit Amylalkohol u. Na. — Läßt man *8-Äthoxy-5-methylaminochinolin* mit einer wss. 40%ig. CH_2O- u. einer 40%ig.

$NaHSO_3$-Lsg. 4—5 Stdn. stehen u. erwärmt gelinde, so geht es in das *8-äthoxy-5-methylaminochinolin-N-methylschwefligsaure Na*, aus wss. A. gelbe Blättchen, über. Die Darst. des *8-Äthoxy-5-methylaminochinolins*, F. 75—76°, erfolgt durch Methylierung von *5-Benzoylamino-8-äthoxychinolin* („Analgen") mit CH_3J u. $NaNH_2$ in Bzl. u. Spaltung des erhaltenen *5-Benzoylmethylamino-8-äthoxychinolins* mit HCl. (**D. R. P. 421505** Kl. 12q vom 1/6. 1920, ausg. 23/11. 1925.) Schottländer.

Leopold Weil und **Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Heil & Sthamer A.-G.**, Hamburg, *Hochprozentiges Anthracen.* (**D. R. P. 406819** Kl. 12o vom 28/5. 1922, ausg. 14/9. 1925. Zus. zu D. R. P. 369366; C. 1923. II. 998. — C. 1926. I. 236 [A. P. 1548920, E. P. 221999 usw.].) Schottländer.

Leopold Weil und **Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Heil & Sthamer A.-G.**, Hamburg, *Reinanthracen und Reincarbazol aus Rohanthracen.* (**D. R. P. 422573** Kl. 12o vom 31/1. 1923, ausg. 4/12. 1925. Zus. zu D. R. P. 369366; C. 1923. II. 998. — C. 1926. I. 236 [E. P. 210742 usw.].) Schottländer.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Swigel Posternak**, Chene-Bougeries b. Genf, Schweiz, *Calciumsalz der organischen, in Milchcasein enthaltenen Phosphorverbindung.* (**A. P. 1555517** vom 20/7. 1923, ausg. 29/9. 1925. — C. 1925. I. 410.) Schottländer.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Heinrich Trillich, *Die Darstellungsformen der Farbensysteme.* (Vgl. Farbe u. Lack 1925. 291; C. 1925. II. 1229.) Die einzelnen Darstellungsformen werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 506—07. 1925. München.) Süvern.

A. Nowak, *Kolloidchemie und Färberei. Bemerkung zu dem Aufsatz von G. Walter.* (Vgl. S. 503.) Unter Bedingungen, wie sie bei Färbebädern gegeben sind, tritt eine Umladung niemals ein, die Farbstoffmicellen behalten stets eine gewisse, wenn auch oft geringe negative Ladung. Der Fixierungsvorgang kann nicht einfach auf dem Ausgleich entgegengesetzter Ladungen von Farbstoffkolloid u. Fasersubstanz beruhen. (Melliands Textilber. 6. 745. 1925.) Süvern.

Siegfried Kosche, *Wie erzielt man egale Färbungen auf Baumwollstück?* Bei den einzelnen Farbstoffgruppen innezuhaltende Bedingungen werden besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 546—47. 1925.) Süvern.

P. Castan, *Das Färben der Celluloseacetatseide.* Das Färben unter Veränderung der chem. Natur der Acetatseide, die Mitverwendung von Lösungsmm. für das Celluloseacetat im Färbebade, die Verwendung von Farbstoffen in kolloidalem Zustande u. die Verwendung besonders für die Acetatseidenfärberei hergestellter Farbstoffe ist besprochen. (Moniteur scient. [5] 15. 145—48. 1925.) Süvern.

Fritz Junge, *Über Stärkeaufschließungs- und Entschlichtungsmittel.* Hinweise auf die Ermittlung des Wirkungswertes der am meisten gebräuchlichen Präparate. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 616—17. 1925.) Süvern.

E. Herzinger, *Pankreatin.* (Vgl. Zeitschr. f. ges. Textilind. 28. 97; C. 1925. I. 1914.) Es ist bekannt, daß tier. Amylasen bei Ggw. von Salzen gegen höhere Tempp. weniger empfindlich sind, daß sie durch Chloride aktiviert werden u. daß man sie bereits zum Entschlichten verwendet hat. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 591. 1925.) Süvern.

Siegfried Kosche, *Nachbehandlungsmethoden substantiver Farbstoffe.* Das Diazotieren u. Entwickeln, das Kuppeln mit Diazoverbb., das Nachchromieren u. Nachbehandeln mit Formaldehyd u. Essigsäure ist beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 590—91. 1925.) Süvern.

Percy Walmsley Cunliffe, *Die Wirkung des Lichts auf Farbstoffe auf Baumwollgeweben.* (Journ. Textile Inst. 15. T 173—94. 1925. — C. 1924. I. 598.) Süvern.

G. Daniels, *Anstriche für das Eisen gegen Korrosion.* Als Ausgangsstoff für Eisenanstriche dienen vorwiegend gekochte Öle, die auf Grund von Sonderformeln hergestellt u. auch hinsichtlich ihrer Zus. geheimgehalten werden. Gute Anstriche sind die auf Bitumenbasis, dann die aus chloriertem Kautschuk. Vf. bespricht weiter Verss. zur Feststellung der Anstrichgüte, dann die Korrosion der Behälter für Lebensmittel, Isolieranstriche für Elektrizität u. führt Beispiele aus verschiedenen Gebieten an. (Moniteur scient [5.] **15**. 254—57. 1925.) Kalpers.

E. O. Rasser, *Feuerfeste Anstriche.* Die vorgeschlagenen Mittel werden besprochen. Einzelne Vorschriften. (Kunststoffe **15**. 171—73. 199—200. 1925.) Süvern.

Frederick G. Germuth, *Bestimmung von Asbestin in Lithoponfarben.* Die Farbe wird wie üblich isoliert u. die ZnS-Komponente volumetr. nach der Kaliumferrocyanidmethode bestimmt. Dann behandelt man 1 g trockne Farbe mit angesäuerter Ammonacetatlsg., wodurch $BaSO_4$ u. Asbestin ungel. bleiben. Abfiltrieren u. Rückstand im Pt-Tiegel mit Na_2CO_3 + K_2CO_3 $^1/_2$ Stde. auf 600—700° erhitzen. $BaSO_4$ geht hierbei in $BaCO_3$ über, Asbestin wird nicht angegriffen. Tiegelinhalt mit W. lösen, $BaCO_3$ durch Ansäuern mit HCl (1 : 1) zersetzen u. Asbestin abfiltrieren durch Goochtiegel, bei 105—110° trocknen u. wägen. Im Filtrat Ba als $BaSO_4$ bestimmen. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1150. 1925. Baltimore [Md.]) Grimme.

Maschinenfabrik Kupfermühle G. m. b. H., Hersfeld, Hessen-Nassau, *Einrichtung zum Bleichen von losen Textilfasern mittels Ozon*, dad. gek., daß in eine Trockenvorr. bekannter Bauart mit Förderbändern für das lagernde Textilgut u. strömender Trockenluft künstliche Leuchtkörper für ultraviolette Strahlen zur Erzeugung von Bleichozon eingebaut sind. — Das Ozon kommt hierbei mit dem Fasergut in innigste Berührung u. kann eine schonende, aber energ. Bleichwrkg. hervorrufen. (**D. R. P. 416772** Kl. 8a vom 30/5. 1923, ausg. 28/7. 1925.) Franz.

Marion G. Donk, Washington, District of Columbia, und **William D. Marshall**, Germantown, Pennsylvania, *Bleichen von Wäsche.* Die Wäsche wird nach dem Waschen in der Waschmaschine in alkal. W. mit Cl_2 behandelt. (**A. P. 1550518** vom 1/5. 1925, ausg. 18/8. 1925.) Franz.

Joseph Curry McDowell, Manchester, New Hampshire, *Bäuchen und Bleichen von buntgewebter Rohbaumwolle.* Buntgewebe, deren Garne mit Küpenfarbstoffen gefärbt sind, werden im geschlossenen Gefäß mit einer Lsg. von Wasserglas u. Soda erhitzt, die Soda kann ganz oder teilweise durch andere gleichwirkende Alkalien oder Seife ersetzt werden, nach etwa 6—10 Stdn. wird das Gut gewaschen u. gebleicht; Färbungen, die mit chlorempfindlichen Farbstoffen hergestellt sind, haben nach dieser Behandlung ihre Chlorempfindlichkeit verloren. Beim Behandeln von ungefärbten Garnen nach diesem Verf. erhält man Garne, die infolge der darauf niedergeschlagenen Kieselsäureschicht ein vermindertes Aufnahmevermögen für Farbstoffe besitzen, das Verf. eignet sich daher auch zum Resistieren der pflanzlichen Faser. (**A. P. 1558104** vom 8/5. 1922, ausg. 20/10. 1925.) Franz.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, *Mittel zum Entfernen von Fettflecken aus Geweben.* Man verwendet ein wasser- u. säurefreies Gemisch von Trichloräthylen u. 15% Essigsäureäthylester, dem eine geringe Menge eines säurebindenden Stoffes, wie Anilin, Natriumacetat, zugesetzt ist. (**A. P. 1557520** vom 16/6. 1924, ausg. 13/10. 1925.) Franz.

Bruno Veneziani, Wien, *Bleichen von technisch verwertbaren Haaren, Borsten oder dergleichen.* Man behandelt die Borsten usw. mit Wasserstoffsuperoxydlsg., die erst in u. auf dem Bleichgut durch Einw. von h. gasförmigem NH_3 alkal. gemacht wird, die Behandlung mit dem Bleichmittel wird nach dem Trocknen des Bleichgutes wiederholt; zur Erhöhung der Bleichwrkg. werden die Borsten oder Haare vor der ersten Behandlung mit der Wasserstoffsuperoxydlsg. unter Vakuum ge-

setzt, um die Luftblasen zu entfernen. Durch das wiederholte Bleichen mit eingeschalteter Zwischentrocknung werden selbst bei diesen schwer bleichbaren Stoffen befriedigende Bleichwirkungen erzielt, (Oe. P. **100709** vom 31/3. 1924, ausg. 10/8. 1925.) Franz.

Klebstoffwerke „Collodin" vorm. Gustav Wolff, Mainkur b. Frankfurt a. M., *Verhinderung der Klumpenbildung von Klebpulvern, Schlichte- und Appreturmitteln* gek. durch die Vermischung mit Substanzen, welche bei Zusatz von W. unter Gasbildung in Rk. treten. — 2. dad. gek., daß man die gasbildende Substanz während des Herst.-Ganges des Klebstoffes, Schlichte- oder Appreturmittels erzeugt. — 3. gek. durch das Pressen des Pulvers in Formen oder zu Stücken. (D. R. P. **420749** Kl. 22i vom 20/10. 1921, ausg. 30/10. 1925.) Röhmer.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Acetylcellulose.* (D. R. P. **418342** Kl. 8m vom 1/4. 1923, ausg. 31/8. 1925. — C. **1926**. I. 243.) Franz.

Pierre Pipereaut, André Helbronner, Paris, und **Soc. an. Comp. Générale des Produits Chimiques de Louvres**, Louvres, Frankreich, *Herstellung einer weißen, Titansäure enthaltenden Malerfarbe auf trockenem Wege.* (D. R. P. **421631** Kl. 22f vom 20/11. 1923, ausg. 14/11. 1925. F. Prior. 25/11. 1922. — C. **1924**. I. 1577.) Kühling.

Orion Rezkoho-Es Részgalicgyár Részvenytársasag, übert. von: **Henry Hocking**, Budapest, *Mennige.* (A. P. **1556820** vom 5/8. 1924, ausg. 13/10. 1925. — C. **1925**. I. 1134 [D. R. P. 406630].) Kühling.

F. Mulligan, Belfast, *Gips.* (E. P. **238949** vom 28/5. 1924, ausg. 18/9. 1925. — C. **1924**. II. 2551.) Kühling.

F. Mulligan, Belfast, *Farbstoffe.* Die gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Erzeugnisse werden als Träger für Farbstoffe benutzt, die zur Bereitung von Wasser- u. Ölfarben dienen. (E. P. **238982** vom 13/6. 1924, ausg. 18/9. 1925. Zus. zu E. P. 238949; vorst. Ref.) Kühling.

S. W. Kendall, Cowley, England, *Farbstoffe.* Sulfid., vorzugsweise Bleierze, werden in fein verteiltem Zustande auf glühenden Koks gestreut, das verdampfte Sulfid mittels Luft oxydiert, das entstandene Sulfat unmittelbar darauf durch zerstäubtes W. u. gekühlte Rahmen niedergeschlagen, u. die Dämpfe durch Filtersäcke geleitet, um mitgerissenes Sulfat zu gewinnen. (E. P. **240424** vom 26/8. 1925. Auszug veröff. 18/11. 1925. Prior. 24/9. 1924.) Kühling.

Robert Denis Lance, Frankreich, *Zinkweiß.* Durch Glühen von oxyd. oder sulfid. Erzen mit Kohle erzeugtes metall. Zn wird, ohne ihm Zeit u. Gelegenheit zur Trennung von dem mitentstandenen CO zu geben, verbrannt. Es geschieht das, indem in den Muffelhals oder an der Austrittsstelle der CO enthaltenden Zinkdämpfe aus der Muffel durch verstellbare Öffnungen Luft eingeblasen wird. Diese verbrennt sowohl das Zn wie das CO u. die Verbrennung des letzteren begünstigt diejenige des Zn in dem Maße, daß das entstehende ZnO frei von metall. Zn ist. (F. P. **595396** vom 17/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) Kühling.

G. F. Lloyd, Brighton, und **F. H. Campbell**, Melbourne, Australien, *Bleiweiß.* PbO wird zwecks Herst. von bas. $PbSO_4$ bei Ggw. einer kleinen Menge einer Säure, welche, wie Essigsäure oder HNO_3, ein leichter als Sulfat l. Bleisalz bildet, mit konz. H_2SO_4 oder Alkalibisulfat u. wenig W. bei 40—50° vermahlen. Das Erzeugnis wird mit einer gesätt. wss. Lsg. eines Alkalibicarbonates behandelt, in welcher ungel. Carbonat suspendiert sein kann. (E. P. **241329** vom 8/8. 1924, ausg. 12/11. 1925.) Kühling.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Deutschland, *Glühen von Lithopon.* Das Glühen des Rohlithopons, welches nicht vorher getrocknet zu werden braucht, erfolgt im Drehofen mittels im Gegenstrom zugeführter, staub- u. sauer-

stofffreier Verbrennungsgase, welche in einer mit dem Drehofen verbundenen Vorheizkammer auf eine Temp. erhitzt worden sind, die nur wenig oberhalb der erforderlichen Glühtemp. liegt. (F. P. 595630 vom 24/3. 1925, ausg. 6/10. 1925. A. Prior. 26/8. 1924.) Kühling.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: **Hermann Wagner**, Höchst a. M., *Azofarbstoffe*. (A. P. 1549822 vom 12/2. 1923, ausg. 18/8. 1925. — C. 1923. IV. 210.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Gérald Bonhôte**, Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe*. (A. P. 1549901 vom 28/3. 1925, ausg. 18/8. 1925. — C. 1924. I. 2307.) Franz.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: **Oskar Kaltwasser**, Berlin, **Hermann Kirchhoff**, Berlin-Lichterfelde, und **Hans Oehrn**, Berlin-Charlottenburg, *o-Oxyazofarbstoffe*. (A. P. 1556329 vom 15/5. 1925, ausg. 6/10. 1925. — C. 1925. II. 1898.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, (Erfinder: **G. de Montmollin, G. Bonhôte** und **J. Spieler**), *Azofarbstoffe und Erzeugung von Färbungen auf der Faser*. (Schwed. P. 58041 vom 25/1. 1923, ausg. 30/12. 1924. D. Prior. 16/2. 1922. Schwz. Prior. 7/7. 1922. E. Prior. 15/11. 1922. — C. 1924. II. 2423.) Franz.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, übert. von: **André Wahl**, Enghien, und **Robert Lantz**, Paris, Frankreich, *Phenylrosindulinfarbstoffe*. (A. P. 1555535 vom 22./10. 1923, ausg. 29/9. 1925. — C. 1923. IV. 949.) Franz.

Société Anonyme des Matieres Colorantes & Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, **André Wahl**, Enghien, und **Robert Lantz**, Paris, *Phenylrosindulin*. (Oe. P. 100700 vom 28/9. 1923, ausg. 10/8. 1925. F. Prior. 31/10. 1922. — C. 1923. IV. 949.) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Paul Nawiasky** und **Emil Krauch**, Ludwigshafen a. Rh., *Graue bis schwarze Küpenfarbstoffe*. (A. P. 1546859 vom 3/6. 1924, ausg. 21/7. 1925. — C. 1925. I. 1657. [F. 581966].) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer** und **Hanns Josef Emmer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Küpenfarbstoffen aus Benzanthron*. (D. R. P. 416028 Kl. 22b vom 12/1. 1924, ausg. 6/7. 1925. — C. 1926. I. 246.) Franz.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Holl**, Offenbach a. M.), *Darstellung von chlorhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 420191 Kl. 22b vom 21/6. 1924, ausg. 19/10. 1925. — C. 1926. I. 246.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen und Zwischenprodukten*. Man kondensiert α-Thionaphthol oder ein Halogensubstitutionsprod. von α- oder β-Thionaphthol mit Oxalylchlorid u. kondensiert die so erhaltenen Thionaphthisatine mit cycl. eine reaktionsfähige Methylengruppe enthaltenden Verbb. Die so erhaltenen Küpenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre Echtheitseigenschaften aus, die Echtheit kann durch Halogenieren der Farbstoffe oder durch Acidylieren der eine Aminogruppe enthaltenden Farbstoffe erhöht werden; die Halogenthionaphthole können aus den Aminonaphthalinsulfosäuren durch Diazotieren, Ersatz der Diazogruppe durch Halogen, Überführen der Halogennaphthalinsulfosäuren in das entsprechende Sulfochlorid u. Red. zum Thionaphthol erhalten werden. *1,2-Thionaphthisatin*, aus 1-Thionaphthol u. Oxalylchlorid, F. 168°, *6-Chlor-2-thionaphthol*, weiße Krystalle, F. 156°, liefert mit Oxalylchlorid *6-Chlor-2,1-thionaphthisatin*, rote Krystalle aus Bzl., F. 191°, aus *1-Brom-2-thionaphthol*, weiße Nadeln, F. 52°, erhält man *1-Brom-2,3-thionaphthisatin*, F. 216

bis 216,5°; aus *1-Chlor-2-thionaphthol*, F. 51°, entsteht *1-Chlor-2,3-thionaphthisatin*, F. 194°, aus *4-Chlor-1-thionaphthol*, F. 49—50°, entsteht *4-Chlor-1,2-thionaphthisatin*, F. 220°, aus *5-Chlor-2-thionaphthol* entsteht *5-Chlor-2,1-thionaphthisatin*, F. 210°, aus *8-Chlor-1-thionaphthol*, F. 108—109°, entsteht *8-Chlor-1,2-thionaphthisatin*, F. 238 bis 239°, aus *8-Chlor-2-thionaphthol* entsteht *8-Chlor-2,1-thionaphthisatin*, F. 207°, aus *5-Brom-2-thionaphthol* entsteht *5-Brom-2,1-thionaphthisatin*, F. 212—213°. Zur Herst. der Küpenfarbstoffe kondensiert man z. B. *1,2-Thionaphthisatin* mit *1,2-Naphthioindoxyl*, *2,1-Naphthioindoxyl*, *Oxythionaphthencarbonsäure*, *6-Aminooxythionaphthen*, *4-Chlor-1,2-thionaphthisatin* mit *Indoxyl*, *Oxythionaphthencarbonsäure*, *1,2-Naphthioindoxyl*, *8-Chlor-1,2-thionaphthisatin* mit *Oxythionaphthencarbonsäure*, *5-Brom-2,1-thionaphthisatin* mit *6-Chloroxythionaphthencarbonsäure*, *Acenaphthenon*, *5-Chlor-2,1-thionaphthisatin* mit *Acenaphthenon*, *6-Chlor-2,1-thionaphthisatin* mit *6-Aminooxythionaphthencarbonsäure*, *8-Chlor-2,1-thionaphthisatin* mit *6-Chloroxythionaphthencarbonsäure*, *1-Chlor-2,3-thionaphthisatin* mit *Oxythionaphthencarbonsäure*, *Indoxyl*, *6-Chloroxythionaphthen*, *Acenaphthenon*, *1,2-Naphthioindoxyl*. (**E. P. 214864** vom 8/6. 1923, ausg. 18/6. 1923. **Schwz. PP. 105397** vom 23/1. 1923, **106425** vom 17/5. 1923, ausg. 16/6. 1924, **106428** vom 29/3. 1923, **106429**, **106430**, **106431**, **106432**, **106433**, **106434**, **106435**, **106436** vom 7/12. 1922, **106437** vom 14/5. 1923, **106455**, **106456**, **106457** vom 17/5. 1923, ausg. 1/9. 1924.) Franz.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Thioindigofarbstoffe*. (**Schwz. P. 108706** vom 26/3. 1924, ausg. 2/2. 1925. — C. **1925**. I. 1019.) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Georg Kränzlein**, Höchst a. M., **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., **Martin Corell**, Höchst a. M., **Max Albert Kunz**, Mannheim, und **Fritz Schütz**, Höchst a. M., *Chlorechte Indanthrenfarbstoffe*. (**A. P. 1541156** vom 31/7. 1922, ausg. 9/6. 1925. — C. **1922**. IV. 1173.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Fritz Straub**, Basel, Schweiz, *Chromhaltige Farbstoffe*. (**A. P. 1551073** vom 10/3. 1925, ausg. 25/8. 1925. — C. **1925**. II. 858.) Franz.

Theodor Freundorfer und **Roman Freundorfer**, München, *Druckplatten*. In einer ammoniakal. Schellacklsg. wird ein Bichromat, zweckmäßig $(NH_4)_2Cr_2O_7$, gel. u. sorgfältig gereinigte u. mittels stark verd. HNO_3 leicht aufgerauhte Zinkplatten mit der Lsg. sehr gleichmäßig überzogen. Diese Platten werden belichtet u. mittels alkoh. Lsgg. von Methylviolett BB. entwickelt. (**A. P. 1552428** vom 22/11. 1921, ausg. 8/9. 1925.) Kühling.

Charles L. Cunningham, Baltimore, Maryland, *Druckfarbe*, bestehend aus (absol.) A., einem Äthylester (Äthyllactat, Äthyloxalat), einem die Verdampfung verzögernden Lösungsm. u. einem Farbstoff. (**A. P. 1562544** vom 14/8. 1924, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Otto Heinrich, Leipzig-Schönefeld, *Herstellung gerauhter Flächen mittels Spritzverfahrens*, dad. gek., 1. daß man geeignete Fll., wie Klebstoff, Farben, Lack usw., mit zerkleinerten, festen, aufsaugfähigen Körpern vermengt u. mittels Spritzverf. auf den zu dekorierenden Gegenstand aufspritzt. — 2. daß man mittels Deckschablonen, welche man auf den zu dekorierenden Gegenstand auflegt, oder mittels Durchbruchschablonen, die mit zerkleinerten, festen, aufsaugefähigen Körpern angesetzte Fl. aufspritzt, wodurch vertiefte bezw. erhöhte Dekorationen entstehen. — Nach dem Abnehmen der Abdeckschablone läßt man die aufgespritzte Klebmasse hart trocknen; nach dem Trocknen kann man mittels eines Spritzapp. Bronze oder eine andere fl. Farbe oder Lack auftragen. Nach diesem Verf. kann man Gegenstände aus beliebigem Material mit einer Lederimitation versehen. (**D. R. P. 420740** Kl. 75c vom 31/1. 1924, ausg. 30/1. 1925.) Franz.

Joseph Gallian, San Francisco, *Wasserfester Anstrich* bestehend aus Bleiweiß, Terpentin, Dammargummi, Bienenwachs u. Salpeter. (**A. P. 1560075** vom 13/12. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

W. T. Lattey, *Über Preußisch Blau.* Bei der Herst. des Lederlackes spielt Preußisch Blau eine dreifache Rolle: 1. Es gibt beim Erhitzen unter Braunfärbung sein Eisen an das Leinöl als Trockenmittel ab. 2. Mit den freien Fettsäuren des Leinöls bildet es feste Verbb., die das Trocknen beschleunigen; 3. dient es als Pigmentfarbe. Verss. des Vf. die braune Farbe des Lackes durch Zusätze von blauen u. schwarzen Teerfarbstoffen zu kompensieren führten nicht zum Ziel. Geringe Zusätze von Indisch Schwarz verzögerten die Trockenzeit bedeutend. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9**. 148. 1925.) Riess.

D. B. Keyes, *Zweitypenlösungsmittel für Lacke.* Ausgehend von der Beobachtung, daß Mischungen von Ä. u. A., sowie von A. u. Essigäther bessere Lösungskraft zeigen als die Einzelkomponenten, hat Vf. eine ganze Reihe von organ. Verbb. auf ihr Lösungsvermögen unters., welche nach ihrer chem. Zus. sowohl die Eigenschaften von Alkohol als auch von Estern, Äthern u. Ketonen zeigen. Außerdem wurden Ketonester u. Esteräther geprüft. Alle erwiesen sich als gute Lösungsmittel für die Lackfabrikation. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1120—22. 1925. Baltimore [Md.]) Grimme.

A. C. Hopper, *Phenol-Formaldehydharze als Bestandteile von Lacken und Firnissen.* Besprechung der verwendbaren Lösungsmm., der Beeinflussung der Löslichkeiten. Angaben über die Wichtigkeit der Farbe u. über die für die Beurteilung wichtigen Punkte. (Chem. Age **13**. 370—71. 1925.) Süvern.

Alfred R. Autrey, Port Arthur, Texas, *Entfärben und Reinigen von Coniferenharzen.* Man behandelt geschmolzenes Terpentinharz unter Rühren mit *Fullererde*, das filtrierte Harz wird dann mit Wasserdampf destilliert, das zurückbleibende Kolophonium filtriert u. erstarren lassen, da die Dest. ohne Zers. verläuft, so erhält man ein sehr helles Kolophonium in guter Ausbeute, auch das abdest. Terpentinöl ist wasserhell. (**A. P. 1559399** vom 13/8. 1924, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

Louis Blumer, Chemische Fabrik, Zwickau i. Sa., *Reinigung von spritlöslichem Manila-Kopal*, dad. gek., daß man den zweckmäßig zuvor zerkleinerten Kopal mit geringen Lösungsm.-Mengen zunächst unter Rückfluß so lange erhitzt, bis eine gute Verquellung stattgefunden hat, worauf man das Lösungsm. abdest., die Temp. auf etwa 200° steigert u. endlich die erhaltene dünnfl. Schmelze filtriert. — 2. dad. gek., daß man dem Kopal noch andere Harze zusetzt. (**D. R. P. 420918** Kl. 22h vom 29/7. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Röhmer.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Otto Schmidt** u. **Karl Seydel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Kunstharzen und deren Lösungen*, dad. gek., daß man Harze aus cykl. Ketonen zusammen mit anderen künstlichen oder natürlichen Harzen oder Cellulosederivv. verarbeitet. (**D. R. P. 420414** Kl. 22h vom 31/7. 1924, ausg. 24/10. 1925.) Röhmer.

Barrett Co., New York, V. St. A., *Herstellung von Harzen aus Naphtha durch Einwirkung polymerisierender Mittel, wie Schwefelsäure und wasserfreies Aluminiumchlorid*, dad. gek., daß die Einw. bei unterhalb 20° liegenden Tempp. stattfindet. — Die so erhaltenen Harze haben hellere Farbe u. höheren F. als die nach den üblichen Darst.-Methoden erhaltenen. (**D. R. P. 420465** Kl. 22h vom 14/9. 1920, ausg. 24/10. 1925. A. Prior. 8/3. 1920.) Röhmer.

Johann Karl Wirth, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung widerstandsfähiger Überzüge auf Eisen oder sonstigen Flächen*, dad. gek., daß man zur festen Verb.

der Kautschukschicht mit der Unterlage mit Hilfe von Kondensationsprodd. aus Phenolen u. Aldehyden auf der Unterlage befestigte Gewebe bezw. Faserschichten verwendet. (D. R. P. 420413 Kl. 22g vom 4/10. 1924, ausg. 24/10. 1925.) Schall.

Mills Novelty Company, Chicago, übert. von: **Herbert S. Mills**, Oak Park, Illinois, *Harzmischung.* Man löst Kolophonium u. Sandarac in einem flüchtigen Lösungsm., A., dest. das Lösungsm. ab, versetzt mit geringen Mengen Leinöl u. läßt in Formen erstarren. (A. P. 1556237 vom 23/5. 1924, ausg. 6/10. 1925.) Fr.

John Stogdeall Stokes, Huntingdon Valley Post Office, übert. von: **Emile E. Novotny**, Logan, und **Charles J. Romieux**, Philadelphia, Pennsylvania, *Kunstharzmassen.* Man setzt den Kunstharzen, z. B. den Phenolformaldehydkondensationsprodd., Füllstoffe zu, die mit schmierend wirkenden Stoffen imprägniert worden sind, man tränkt z. B. Papier, Gewebe oder andere Füllstoffe mit einer Lsg. von Paraffin, Mineralöl, Lanolin. Die so erhaltenen Gegenstände lassen sich schneiden, bohren usw. (A. P. 1557318 vom 1/10. 1923, ausg. 13/10. 1925.) Fr.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, *Öllacke.* Man verwendet eine Lsg. eines in Ölen l. schwefelhaltigen Phenolharzes in einem trocknenden Öl; das schwefelhaltige Phenolharz erhält man durch Behandeln von Phenolen mit Schwefelchlorid unter Rühren, die erhaltene plastische M. wird mit Wasserdampf zur Entfernung der schlecht riechenden Stoffe behandelt u. in dünnen Schichten $6^1/_2$ Stdn. auf etwa 125° erhitzt, das so erhaltene Phenolharz wird mit der gleichen Menge Leinöl erhitzt u. dann mit Terpentinöl verd. (A. P. 1557519 vom 7/2. 1921, ausg. 13/10. 1925.) Franz.

Taubmans Limited, Sidney, New South Wales, *Lacke und Anstrichmassen.* Man erhitzt chines. Holzöl unter Zusatz einer Borsäure, wie Borsäure, Metaborsäure, Orthoborsäure oder Pyroborsäuren, auf etwa 240°, u. läßt abkühlen, bis die gewünschte Viscosität erreicht ist, dann gibt man das gleiche Vol. eines k., in der gleichen Weise behandelten Öles zu; das erhaltene Prod. kann dann mit Terpentinöl verd. u. mit Trocknern versetzt werden. (E. P. 236928 vom 1/7. 1925, Auszug veröff. 2/9. 1925. Prior. 10/7. 1924.) Franz.

Western Electric Company, Inc., New York, übert. von: **Carl D. Hocker**, East Orange, New Jersey, *Lösungsmittel für Harze und gelatinierte pflanzliche Öle.* Man erwärmt Harze, Kopal, oder gelatiniertes Öl, wie chines. Holzöl, Leinöl, Ricinusöl, mit freien Fettsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Leinölsäure, Erucasäure usw. oder deren Gemische, auf 250—300°, die erhaltenen Prodd. können *als Lacke*, Imprägnierungsmittel usw. verwendet werden. (A. P. 1558880 vom 11/12. 1919, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

Johann Szél, Österreich, *Erzeugung von Reliefmustern.* Die mit einer Farbe bedruckten Gegenstände, Papier, werden feucht durch fein pulverisierte natürliche oder künstliche Harze geleitet u. dann während einiger Sekunden auf 100—150° erhitzt. (F. P. 594642 vom 6/3. 1925, ausg. 16/9. 1925.) Franz.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

R. Riebl, *Einiges über Trocknung und Räucherung von Kautschuk.* Zusammenhängende Darst. der Punkte, die beim Trocknen u. Räuchern zu beachten sind. Vor allem kommt es auf möglichst schnelle Beseitigung des W. an. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **9**. 794—812. 1925.) Groszfeld.

R. Riebl, *Eine Kreissäge zur Zerstückelung des Mischbecken-Koagulums bei der Crepe-Bereitung.* Beschreibung u. Abb. Die Scheibe ist nicht gezähnt sondern glatt, wirkt also eigentlich als Messer. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **9**. 789—93. 1925.) Groszfeld.

O. de Vries, *Plastizitätsbestimmungen bei Rohkautschuk.* IV. *Unterschied zwischen Smoked-sheet und Thinpale-crepe.* (III. Archief Rubbercultuur Nederland-

Ind. **9**. 446; C. **1925**. II. 358.) Das Walzen liefert an $D._{30}$ etwa 0,10 Unterschied u. macht Crepe deutlich plastischer. Wenig Plastizitätsunterschiede liefern: Aufbewahren des Koagulums über Nacht in W., wodurch es gehärtet wird ($D._{30}$ wird etwas kleiner), Wasserspülung beim Walzen, Auslaugen von Sheets durch W., Beräuchern (geringe Erweichung). Erwärmen beim Trocknen auf nicht zu hohe Temp. erhöht $D._{30}$ etwas. Erwärmen von bereits getrocknetem Kautschuk kann diesen weicher machen, besonders bei höherer Temp.; sehr starkes Erwärmen kann sehr weichen Kautschuk liefern. Frischer Smoked-sheet ist durchweg etwas härter als frischer Pale-crepe. Die bei der Herst. vorliegenden Einflüsse gleichen sich größtenteils gegenseitig aus. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **9**. 813—36. 837—43. 1925. Buitenzorg.) Groszfeld.

Mervyn Stanley Stutchbury, London, *Herstellung eines wasserlöslichen Eindampfproduktes aus Latex.* (**D. R. P. 419658** Kl. 39b vom 6/4. 1923, ausg. 7/10. 1925. — C. **1925**. I. 2413.) Franz.

Vultex Limited, St. Helier, Jersey, Channel Islands, England, *Herstellung von vulkanisierter Kautschukmilch.* (**Holl. P. 13222** vom 6/7. 1923, ausg. 15/6. 1925. E. Prior. 14/9. 1922. — C. **1924**. I. 2210. [Schidrowitz]. Franz.

The Hevea Corporation, New York, übert. von: **Chauncey C. Loomis**, Yonkers, und **Horace E. Stump**, Brooklyn, New York, *Kautschukmischungen.* Die als Füllmittel für Kautschukmischungen dienenden Stoffe werden mit W. u. ammoniakal. Kautschukmilchsaft unter Rühren vermischt, dann wird durch Zusatz eines Koagulationsmittels, Aluminiumsulfat, koaguliert, vom W. getrennt u. getrocknet; die so vorbehandelten Füllstoffe, z. B. Ton, lassen sich leichter mit dem Kautschuk vermischen. (**A. P. 1558688** vom 10/3. 1923, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

Ernest Smith, übert. von: **Egidio Romani**, Turin, Italien, *Vulkanisationsbeschleuniger.* (**A. P. 1555256** vom 28/11. 1924, ausg. 29/9. 1925. — C. **1925**. I. 2047.) Franz.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **Stuart B. Molony**, Wellesley, Hills, Massaschusetts, *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *Tetraalkylthiouramdisulfide*, die Verbb. sind unl. in W., nicht giftig u. entwickeln beim Vulkanisieren keine Gase. (**A. P. 1558707** vom 20/12. 1919, ausg. 27/10. 1925.] Franz.

George H. Stevens, Newark, New Jersey. *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man das *Tetratolyltricarbodiimid*, $C_{31}H_{30}N_6=C_3H_2(C_7H_7)_4N_6$, das man durch Vereinigen von 2 Moll. Carbotolylimid mit 1 Mol. Carboditolylimid erhalten kann; man kann auch das durch Entschwefeln von Ditolylthioharnstoff gegebenfalls in Ggw. von Tolylsenföl u. NH_3, erhältliche Prod. verwenden. (**A. P. 1559196** vom 25/6. 1923, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

George H. Stevens, Newark, New Jersey, *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man das *Tetraxylyltricarbodiimid*, $C_{35}H_{38}N_6 = C_3H_2(C_8H_9)_4N_6$, das man durch Vereinigen von 2 Moll. Carboxylylimid mit 1 Mol. Carbodixylylimid erhalten kann; man kann auch das Prod. verwenden, das man durch Entschwefeln von Dixylylthioharnstoff, gegebenenfalls in Ggw. von Xylylsenföl u. NH_3 erhält. (**A. P. 1559197** vom 25/6. 1923, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

George H. Stevens, Newark, New Jersey, *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man das *Tetraphenyltricarbodiimid*, $C_{27}H_{22}N_6 = C_3H_2(C_6H_5)_4N_6$, man kann auch das durch Entschwefeln von Diphenylharnstoff in Ggw. von Phenylsenföl u. NH_3 erhältliche Prod. verwenden. (**A. P. 1559198** vom 25/6. 1923, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

The Naugatuck Chemical Company, Connecticut, übert. von: **Theodore Whittelsey**, Upper Montclair, und **Charles E. Bradley**, Montclair, New Jersey, *Vulkanisieren von Kautschuk.* Als Vulkanisiermittel verwendet man an Stelle des Schwefels die halogenfreien Einwirkungsprodd. von Halogenschwefel auf Amine. Man läßt 3 Moll. Anilin auf 1 Mol. Schwefelmonochlorid in einem nichtwässerigen Lösungsm., Bzl., einwirken, nach dem Filtrieren vom ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat u. dem Verdampfen des Bzl. erhält man die *phenylimidothioschweflige Säure*, $C_6H_5N{=}S{=}S$; aus NH_3 u. Schwefelchlorid erhält man I.; p-Nitroanilin liefert

I. $N:S\cdot N:\overset{\overset{S}{\|}}{S}:N\cdot S:N$ II. $C_2H_5O\cdot\overset{\overset{S}{\|}}{S}\cdot OH_5C_2$

p-Nitrophenylimidoschweflige Säure, $O_2N\cdot C_6H_4NS{=}S$, in analoger Weise reagieren *o-Toluidin*, *p-Toluidin*, *Hexamethylentetramin*, *Dimethylamin*; aus Natriumalkoholat u. Schwefelchlorid entsteht der *Äthylester* der *Thioschwefligensäure* (II.). Man vermischt z. B. Kautschuk mit etwa 2% Phenylimidothioschweflige Säure u. erhitzt auf Vulkanisationstemp., die Vulkanisation ist in 20 Min. beendet; dem Kautschuk kann man Füllstoffe, Vulkanisationsbeschleuniger usw. zusetzen. (**A. P. 1559393** vom 19/2. 1920, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

Société Ricard-Allenet et Co., Deux-Sèvres, Frankreich, *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk.* Man vermischt Kautschuk mit nur 0,2—1% *Furfuramid* oder anderen stickstoffhaltigen Furfurolderivv. u. vulkanisiert bei 5—6 at. Druck 9—18 Min. (**F. P. 29785** vom 31/5. 1924, ausg. 7/11. 1925; **Zus. zu F. P. 523417**; **C. 1921. IV. 1233.**) Franz.

Amédée Louis Marchal, Meurthe-et-Moselle, Frankreich, *Wiedergewinnung von Kautschuk und Geweben aus Altkautschuk.* Gewebehaltige Kautschukgegenstände, wie Reifen, werden in einem geschlossenen Gefäß mit einem Kautschuklösungsm., Bzn., Petroleum, u. Kupferdrehspänen unter Druck auf 180—200° erhitzt; die dem Gewebe noch anhaftenden Kautschukmengen können durch Waschen mit Bzn. entfernt werden. Die so erhaltenen Gewebe können nach dem Bleichen wieder verwendet werden; der Kautschuk wird hierbei zu einem großen Teil entschwefelt. (**F. P. 593602** vom 26/11. 1924, ausg. 28/8. 1925.) Franz.

Vultex Limited, St. Helier, Kanal-Insel, *Herstellung vulkanisierter Kautschukmassen.* (**D. R. P. 420040** Kl. 39b vom 1/8. 1923, ausg. 15/10. 1925. **Zus. zu D. R. P. 391635**; **C. 1924. I. 2211.** — C. **1924.** I. 2210 [E. P. 208235].) Franz.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Belagstoffen*, dad. gek., daß man ein Gemisch aus *Cumaronharz* u. einem Zusatz von Füll- u. Farbstoffen, dem eine kleine Menge Weichmachungsmittel, wie Öle, Wachs u. dgl., zugesetzt werden kann, herstellt u. das Gemisch unter Wärme u. Druck formt. — Bei dem Verf. vermeidet man die Verwendung flüchtiger Lösungsmm., eine Gewebeunterlage ist nicht erforderlich. (**D. R. P. 419277** Kl. 39b vom 1/4. 1922, ausg. 24/9. 1925.) Franz.

Belinde-Werke Akt.-Ges., Wandsbek, *Desinfektion von Schwammgummiwaren*, dad. gek., daß der Schwammgummi mit Lsgg. von *Aldehydammoniak* oder dessen Homologen getränkt, ausgedrückt u. nötigenfalls getrocknet wird. — Das Aldehydammoniak wirkt außerdem konservierend auf Schwammgummi, indem es der Oxydation entgegenwirkt. (**D. R. P. 420993** Kl. 30i vom 28/10. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Franz.

J. Houdry & Fils, Paris, übert. von: **Eugène Jules Houdry**, Paris, *Mittel zum selbsttätigen Schließen von Löchern in Fahrradschläuchen.* (**A. P. 1556834** vom 12/10. 1922, ausg. 13/10. 1925. — C. **1924.** II. 2615.) Kausch.

The New York Belting & Packing Company, New York, übert. von: **Thomas V. Binmore**, Long Island City, New York. *Verzieren und Bedrucken von Kautschukgegenständen.* Die auf die Kautschukgegenstände zu übertragende Farbe

enthält depolymerisierten Kautschuk, ZnO u. Schwefel, nach dem Auftragen der Farbe wird vulkanisiert. (**A. P. 1552907** vom 7/1. 1925, ausg. 8/9. 1925.) Oe.

Morgan & Wright, übert. von: **Erwin E. A. G. Meyer**, Detroit, Michigan. *Herstellung von Kautschukmassen.* Man stellt zunächst eine Kautschukmischung her, die den erforderlichen Kautschuk noch nicht vollständig enthält, beim Mischen auf Walzen oder in der Knetvorr. setzt man den fehlenden Anteil an Kautschuk in Form von Kautschukmilch zu. (**A. P. 1558701** vom 13/3. 1925, ausg. 27/10. 1925.) Franz.

American Rubber Company, Boston, übert. von: **M. C. Teague**, New York, V. St. A., *Kautschukmassen.* Man versetzt die Kautschukmilch mit Stoffen, die mit den wasserlöslichen Bestandteilen der Kautschukmilch, insbesondere mit den Zuckerarten reagieren, die Eiweißstoffe aber nicht verändern; solche Stoffe sind Pb-Thiosulfat, bas. Pb-Acetat, Pb-Acetat, Bleiglätte, Pb-Hydroxyde, die Einwirkungsprodd. von Bleiverbb. auf Mono-, Di- oder Polysaccharosen, $PbCl_2$, Wismuthydroxyde, Eisenoxyde, Eisenlactat, -acetate, -oxalate usw. Beim Vermischen von Kautschukmilch mit Kreide, Bleiglätte, Spindelöl, Leim, Schwefel, Acetaldehydanilinkondensationsprod. erhält man eine zum Überziehen von Gewebe geeignete Mischung; zum Verdicken der Kautschukmilch kann man auch NH_4-Seifen verwenden; die so erhaltene verdickte haltbar gemachte Kautschukmilch kann zur Herst. von Tauchkautschukwaren, zum Überziehen von Geweben usw. dienen. (**E. P. 235232** vom 8/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 9/6. 1924.) Franz.

American Rubber Company, Boston, übert. von: **M. C. Teague**, New York, V. St. A., *Kautschukklebmittel.* Man vermischt Kautschukmilch mit Stoffen, die die Klebfähigkeit erhöhen, z. B. Destillationsrückständen von schweren KW-stoffen, Holzteer, Steinkohlenteer usw., die durch NH_3 in eine wasserlösliche Form übergeführt werden; man vermischt z. B. Kautschukmilch mit harzsaurem NH_4, Bleiglätte u. Schwefel, die Mischung eignet sich besonders zum Kleben von Schuhen. (**E. P. 235233** vom 8/6. 1925, Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 9/6. 1924.) Franz.

Berjonneau, Jacqueau & Cie., Seine-Inférieure, Frankreich, *Mit Kautschuk überzogene Gewebe.* Die in der üblichen Weise mit Kautschuk überzogenen Gewebe werden mit der Lsg. eines Wachses in Bzn. überzogen, nach dem Verdampfen des Bzn. kann das Gewebe mit Hilfe eines Narbenkalanders mit Verzierungen versehen werden; die Vulkanisation kann vor oder nach dem Aufbringen der Wachslsg. erfolgen; die so behandelten Gewebe haben ein mattes Aussehen, auch bleiben sie lange weich u. biegsam. (**F. P. 593578** vom 30/4. 1924, ausg. 26/8. 1925.) Franz.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

B. Rutowski, *Wildwachsende Duftpflanzen der Krim.* Übersicht über die wildwachsenden Duftpflanzen der Krim mit Literaturangaben betreffend ihre äth. Öle. (Arbeiten d. Chemisch-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 5—31. 1925.) Bikerman.

B. Rutowski, *Über die Duftpflanzen des Suchumgebiets (Kaukasus).* Übersicht der einschlägigen Pflanzenarten mit Literaturangaben betreffend ihre äth. Öle. (Arbeiten d. Chemisch-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 32—58. 1925.) Bikerman.

B. Rutowski, I. Winogradowa und **A. Kondratski**, *Die ätherischen Öle der Krim.* Öl aus den Blättern von *Laurus nobilis* L. (0,67% der Trockensubstanz im Juli, weniger im Frühjahr): $D._4^{20}$ 0,9136, α_D = — 16,37°, n_D^{20} = 1,4705, SZ. 1,65, EZ. 30,57, EZ. nach Acetylierung 51,86. — Öl aus den Blättern u. Blüten von *Rhus Cotinus* L. Ausbeute: 0,15% der frischen Substanz (Juni), 0,08% (August); $D._4^{20}$ 0,8393 bezw. 8390; α_D = — 12,02° bezw. + 12,59°; n_D^{20} = 1,4835 bezw. 1,4837, SZ. 0,47 bezw. 0,25; EZ. 3,33 bezw. 7,33; EZ. nach Acetylierung 21,67 bezw. 21,66; unl. in 90%ig. A. — *Dictamnus Fraxinella* Pers., Öl aus Blättern, Ausbeute 0,085%, $D._4^{20}$ 0,9744,

α_D = + 1,04°, SZ. 1,89, EZ. 36,04, EZ. nach Acetylierung 43,33; l. in 3,7 Teilen 90%ig. A.; Öl aus Blüten: $D._4^{20}$ 0,9006, $[\alpha]_D$ = + 29,97°. — Öl aus blühenden Wipfeln von *Cistus creticus* L., Ausbeute 0,007%, citronengelb, $D._4^{20}$ 0,9540, α_D = + 31,5°, n_D^{20} = 1,5130. — *Cachrys alpina* (Blätter, feinere Zweige u. junge Früchte) enthält (Ende Juni) 0,98% Öl, $D._4^{20}$ 0,8472, α_D = + 4,04°, n_D = 1,4868, SZ. 0,26, EZ. 2,90, EZ. nach der Acetylierung 15,23, unl. in 90%ig. A. — *Thymus Serpillum* L. Öl aus der wildwachsenden Pflanze; Ausbeute 0,27% (Juni), $D._4^{20}$ 0,9131, α_D = — 8,8°, n_D^{20} = 1,4941, SZ. 3,6, EZ. 21,72, EZ. nach Acetylierung 140,3, l. in 0,4 Teilen 90%ig. A. Zwei Ölproben aus der Kulturpflanze ergaben: $D._4^{20}$ 0,8734 bezw. 0,9448, α_D = — 1,44° bezw. — 4,35°, n_D^{20} = 1,4865 bezw. 1,5035, SZ. 1,09 bezw. 10,3, EZ. 15,25 bezw. 31,46, EZ. nach Acetylierung 59,44 bezw. 212, l. in 0,5 bezw. 0,1 Teil 90%ig. A. — *Salvia sclarea* L. enthielt Ende Juni 0,04% Öl. — Die blühenden Wipfeln von *Salvia grandiflora Ettl.* enthielten im Juni 0,19% Öl, $D._4^{20}$ 0,9002, α_D = — 11°; n_D^{20} = 1,4833, SZ. 0,45, EZ. 9,56, EZ. nach der Acetylierung 46,61, l. in 4,1 Teilen 90%ig. A. — Aus *Teucrium Polium* L. bezw. *Teucrium Chamaedris* L. wurden Ende Juni 0,04 bezw. 0,06% Öl gewonnen, aus *Calamintha Nepeta* Clairv. 0,24% Öl. — Öl aus abgeblühten Dolden u. unreifen Früchten von *Siler trilobum* Scop. (Ausbeute 0,7—0,9%) $D._4^{20}$ 0,9217, α_D = + 120,76°, n_D^{20} = 1,4940, SZ. 1,9, EZ. 51,07, EZ. nach der Acetylierung 98,54, l. in 0,2 Teilen 90%ig. A. — Bei der Dest. der Blüten u. Blätter von Clematis vitalba L. wurde kein äth. Öl erhalten. — Öl der *Mentha silvestris* L.: Ausbeute (Juli) 0,21% der frischen Pflanze, $D._4^{20}$ 0,9466, α_D = — 28,48°, n_D^{20} = 1,4780, SZ. 1,05, EZ. 77,69, EZ. nach der Acetylierung 119,07, l. in 0,1 Teil 90%ig. A. — Öl aus *Artemisia Absinthium* L., Ausbeute 0,08% der frischen Pflanze, $D._4^{20}$ 0,8896, n_D^{20} = 1,4800, SZ. 0,85, EZ. 21,58, EZ. nach der Acetylierung 155,43, l. in 0,1 Teil 90%ig. A. — Öl aus blühendem *Bupleurum fruticosum* L., $D._4^{20}$ 0,8611, α_D = — 22,18°, n_D^{20} = 1,4748, SZ. 0,7, EZ. 20, EZ. nach der Acetylierung 33. — Aus Sideritis taurica u. Nepeta catria L. konnte kein äth. Öl gewonnen werden. — Öl aus abgeblühten Dolden (aus Früchten) von *Heracleum villosum* Fisch.: Ausbeute 0,46% (0,67%) des frischen Materials; $D._4^{20}$ 0,8713, α_D = + 0,35°, n_D^{20} = 1,4205, SZ. 0,62, EZ. 266,15, EZ. nach der Acetylierung 290,47. — Pistacia mutica lieferte nur sehr wenig, Ailanthus glandulosa gar kein Öl. — Öl aus Nadeln (u. einer geringen Beimengung grüner Früchte) von *Juniperus excelsa*, Ausbeute 0,53% des frischen Materials, $D._4^{20}$ 0,8714, α_D = + 28,43°, n_D^{20} = 1,4720, SZ. 1,52, EZ. 23,28, EZ. nach der Acetylierung 71,13. — Öl aus Nadeln von *Cedrus Deodara* Loud., Ausbeute (September) 0,056% des frischen Materials, $D._4^{20}$ 0,8614, α_D = — 24,20°, n_D^{20} = 1,4773, SZ. 0,81, EZ. 8,70, EZ. nach der Acetylierung 35,68, unl. in 90%ig. A. — Öl aus Nadeln u. Zapfen von *Cupressus torulesa*: Ausbeute (September) 0,054% des frischen Materials, $D._4^{20}$ 0,8615, α_D = + 47,75°, n_D^{20} = 1,4780, SZ. 0,79, EZ. 28,21, EZ. nach der Acetylierung 45,26, l. in 3,1 Teilen 90%ig. A. — Öl aus Zapfen von *Cupressus goweniana* Gord.: Ausbeute (September) 1,62% des frischen Materials, Citronengeruch, $D._4^{20}$ 0,8586, α_D = + 25,38°, n_D^{20} = 1,4678, SZ. 0,38, EZ. 0,76, EZ. nach der Acetylierung 3,52, unl. in 90%ig. A. — Öl aus unreifen Zapfen von *Cupressus aromatica*; Ausbeute (September) 0,85% des frischen Materials, $D._4^{20}$ 0,8655, α_D = — 25,14°, n_D^{20} = 1,4685, SZ. 0,18, EZ. 0,15, EZ. nach der Acetylierung 3,60, unl. in 90%ig. A. — Öl aus unreifen Zapfen von *Cupressus sempervirens horyzontalis*: Ausbeute (September) 0,07%, $D._4^{20}$ 0,8586, α_D = + 22,32°, n_D^{20} = 1,4727, SZ. 0,29, EZ. 11,64, EZ. nach der Acetylierung 33,18, unl. in 90%ig. A. — Öl aus den Zapfen von *Thuja occidentalis* L.: Ausbeute (September) 0,39%, $D._4^{20}$ 0,8617, α_D = + 21,73°, n_D^{20} = 1,4700, SZ. 0,33, EZ. 3,66, EZ. nach Acetylierung 11,24, l. in 5,7 Teilen 90%ig. A. — Aus einem ganzen Baum von *Cupressus sempervirens pyramidalis* wurde im Jahre 1921 ein Öl durch Wasserdampfdestillation des nach

einer Trockendestillation erhaltenen Teers gewonnen; die Konstanten der Öle im Jahre 1924 waren: $D._4^{20}$ 0,9296, 0,9222, $\alpha_D = +4,70°$, $= -5,24°$, $n_D^{20} = 1,4955$, 1,4967, SZ. 0,35, 5,86, EZ. 17,54, 18,51, EZ. nach der Acetylierung 31,02, 54,23, l. in 0,9 bezw. 0,3 Teilen 90%ig. A. — Öl von *Rosmarinus officinalis* L. (1920): $D._4^{20}$ 0,9000, $\alpha_D = -9,73°$, $n_D^{20} = 1,4720$, SZ. 0,48, EZ. 2,2, EZ. nach der Acetylierung 39,87. — Öl von *Hyssopus officinalis* L. (1920): $D._4^{20}$ 0,9781, $\alpha_D = -18,87°$, $n_D^{20} = 1,4826$, SZ. 13,0, EZ. 26,70, EZ. nach der Acetylierung 87,5. — Öl von *Santolina Chamaecyparis* L. (1920): $D._4^{20}$ 0,8651, $\alpha_D = -4,35°$, $n_D^{20} = 1,4795$, SZ. 3,13, EZ. 14,23, EZ. nach der Acetylierung 58,68. — Öl von *Melissa officinalis* L.: $D._4^{20}$ 0,967, $\alpha_D = -30,08°$, $n_D^{20} = 1,4890$, SZ. 3,75, EZ. 12,08, EZ. nach der Acetylierung 152,32. — *Terpentinöl* (aus Fichtenbaumstumeln): $D._4^{20}$ 0,8662, $\alpha_D = -7,55°$, $n_D^{20} = 1,4655$, SZ. 0,3, EZ. 5,32, EZ. nach der Acetylierung 17,14, bis 160° geht 89% über. — Zum Schluß werden Beobachtungen über den Einfluß der vorherigen Zerkleinerung der Pflanze auf die Ölausbeute bei der Dest. mitgeteilt. (Arbeiten d. Chemisch-Pharmazeut. Inst. Moskaus Lief. **11**. 59—86. 1925.) Bikerman.

A. Kondratski und **M. Gerassimow**, *Über die Gewinnung der Duftstoffe in der Krim durch Enfleurage.* Die Blumen wurden in geschlossenen Kästchen über einem Gemisch aus 1 Teil Rindertalg u. 2 Teilen Schweinefett aufbewahrt. Man erhielt verwendungsfähige Pomaden aus Glycine chinensis, Robinia pseudoacacia, Rosa damascena, Philadelphus coronarius, Jasminium officinale, Lonicera Caprifolium, Elaeagnus angustifolia, Siringa vulgaris, Siringa persica u. Convalaria majalis. (Arbeiten d. Chemisch-Pharmazeut. Instituts Moskau. Lief. **11**. 87—91. 1925.) Bikerman.

B. Rutowski, I. Winogradowa und **W. Koslow**, *Die ätherischen Öle aus dem Ssuchum-Gebiet.* Öl vom *Thymus vulgaris L.*, Ausbeute im September 0,25%, $D.^{20}_4$ 0,9158, $\alpha_D = -0,84°$, $n^{20}_D = 1,4955$, SZ. 1,91, EZ. 11,28, EZ. nach der Acetylierung 111,86,l. in 0,4 Teilen 90%ig. A. — Öl von *Lavandula vera*, Ausbeute im Jahre 1922 1,985%, im Jahre 1924 wegen Dürre nur 0,7%, $D.^{20}_4$ 0,9111, $\alpha_D = +2,02°$, $n^{20}_D = 1,4675$, SZ. 0,88, EZ. 3,78, EZ. nach Acetylierung 108,32, l. in 0,1 Teil 90%ig. A. — *Rosmarinus officinalis L.* lieferte (1924) 0,088% Öl, $D.^{20}_4$ 0,9364, $\alpha_D = +3,05°$, $n^{20}_D = 1,4735$, SZ. 7,76, EZ. 17,45, EZ. nach Acetylierung 77,77, l. in 0,1 Teil 90%ig. A. — *Ruta graveolens L.*, Ausbeute 0,011% Öl, $D.^{20}_4$ 0,8808, $\alpha_D = \pm 0°$, $n^{20}_D = 1,4479$, SZ. 4,80, EZ. 28,59, EZ. nach Acetylierung 73,88, l. in 0,1 Teil 90%ig. A. — Öl aus Blättern von „Unschiu"-*Mandarinen*: Ausbeute 0,142%, $D.^{20}_4$ 0,8839, $\alpha_D = -1,97°$, $n^{20}_D = 1,4877$, SZ. 3,26, EZ. 9,8, EZ. nach Acetylierung 29,15, l. in 3,5 Teilen 90%ig. A. — Öl aus *Citronen*blättern u. -ästen, Ausbeute 0,24% (Januar), $D.^{20}_4$ 0,8729, $\alpha_D = +25,40°$, $n^{20}_D = 1,4739$, SZ. 3,71, EZ. 39,24, EZ. nach der Acetylierung 91,38, l. in 0,3 Teilen 90%ig. A. — Öl aus den Nadeln von *Cupressus sempervirens pyramidalis*, Ausbeute 0,12%, $D.^{20}_4$ 0,8735, $\alpha_D = +20,24°$, $n^{20}_D = 1,4785$, SZ. 0,29, EZ. 5,79, EZ. nach der Acetylierung 16,30, unl. in 90%ig. A. — Öl aus den Nadeln von *Cuppressus sempervirens horyzontalis*, grüne Rasse, Ausbeute 0,21% (August), $D.^{20}_4$ 0,8817, $\alpha_D = +32,12°$, $n^{20}_D = 1,4758$, SZ. 0,84, EZ. 26,1, EZ. nach der Acetylierung 46,46; dasselbe aus den bläulichen Nadeln: Ausbeute 0,16%, $D.^{20}_4$ 0,8815, $\alpha_D = +7,65°$, $n^{20}_D = 1,4740$, SZ. 0,72, EZ. 21,03, EZ. nach der Acetylierung 37,77. — Öl aus Nadeln von *Cupressus funebris*, Ausbeute 0,185% (Juli), $D.^{20}_4$ 0,8662, $\alpha_D = +41,69°$, $n^{20}_D = 1,4750$, SZ. 0,35, EZ. 3,0, EZ. nach Acetylierung 29,14, l. in 4,4 Teilen 90%ig. A. Für Cupressus funebris aus der Krim wurden gefunden: $D.^{20}_4$ 0,8801, $\alpha_D = +34,22°$ $n^{20}_D = 1,4788$, SZ. 2,26, EZ. 15,55, EZ. nach der Acetylierung 53,4, l. in 3,2 Teilen 90%ig. A. — Öl aus *Thuja occidentalis* var. *Warreana* (Nadeln): Ausbeute 0,46% (August-September), $D.^{20}_4$ 0,9203, $\alpha_D = -7,58°$, $n^{20}_D = 1,4605$, SZ. 1,05, EZ. 25,46, EZ. nach der Acetylierung 39,43. — Öl aus den Zapfen von *Thuja orientalis*: Aus-

beute 0,41% (September), $D.^{20}_4$ 0,8508, α_D = +21,63°, n^{20}_D = 1,4722, SZ. 0,30, EZ. 4,72, EZ. nach der Acetylierung 14,82, l. in 5,6 Teilen 90%ig. A. — Öl aus den Nadeln *Pseudotsuga Duglasii* Carr.: Ausbeute 0,16% (August-September), $D.^{20}_4$ 0,8700, α_D = —17,15°, n^{20}_D = 1,4770, SZ. 0,24, EZ. 8,49, EZ. nach der Acetylierung 33,58, l. in 3,15 Teilen 90%ig. A. — Öl aus den Nadeln (Zapfen) von *Pinus excelsa* Wall.: Ausbeute im Juli 0,31% (0,615%), D^{20}_4 0,8672 (0,8676), α_D = —13,76° (—30,84°) n^{20}_D = 1,4727 (1,4689), SZ. 1,0 (0,57), EZ. 10,73 (7,59), EZ. nach der Acetylierung 24,66 (22,76) — *Terpentinöl* von *Pinus Pithyusa*: $D.^{20}_4$ 0,8650, α_D = +13,25°, n^{20}_D = 1,4746, SZ. 1,52, EZ. 8,99, EZ. nach der Acetylierung 23,32; bis 160° geht 11,6% über, zwischen 160 u. 170° 59,8%. — Öl aus Blättern *Xantoxylum Bungei*: Ausbeute 0,095% (Oktober), D^{20}_4 0,8884, α_D = —10,79°, n^{20}_D = 1,4684, SZ. 1,13, EZ. 6,7, EZ. nach der Acetylierung 30,6. — Öl aus *Artemisia annua L.*: Ausbeute vor der Blütezeit 0,065% (in der Blütezeit 0,31%); $D.^{20}_4$ 0,9084 (0,8907), α_D = —1° (—5,48°), n^{20}_D = 1,4800 (1,4745), SZ. 4,25 (0,87), EZ. 22,08 (10,30), EZ. nach der Acetylierung 29,56 (39,64). — Öl aus *Cinnamomum Camphora* Nees.: Ausbeute (Juni) 0,25%, $D.^{20}_4$ 0,9403, α_D = +30,17°, n^{20}_D = 1,4790, SZ. 2,68, EZ. 11,96, EZ. nach der Acetylierung 53,92. — Öl aus Blättern von *Eucalyptus Globulus* Labil.: Ausbeute (Dezember) 1,05%, $D.^{20}_4$ 0,9181, α_D = +4,17°, n^{20}_D = 1,4630, SZ. 2,15, EZ. 5,42, EZ. nach der Acetylierung 19,73. — Öl aus Blättern von *Eucalyptus viminalis* Labil.: Ausbeute (Dezember) 0,39%, D^{20}_4 0,9157, α_D = +7,70°, n^{20}_D = 1,4687, SZ. 3,7, EZ. 5,3, EZ. nach der Acetylierung 40,62, enthält ca. 65% *Cineol*. — Öl aus Blättern von *Eucalyptus pulverulenta* Sims.: Ausbeute ca. 1% $D.^{20}_4$ 0,9182, α_D = +2,68°, n^{20}_D = 1,4625, SZ. 2,03, EZ. 27,29, EZ. nach der Acetylierung 47,03. — Öl aus Blättern von *Eucalyptus Maideni* F. v. M.: Ausbeute 0,65 bis 1%, $D.^{20}_4$ 0,9078, α_D = +4,5°, n^{20}_D = 1,4665, SZ. 0,88, EZ. 3,92, EZ. nach der Acetylierung 29,26. — Öl aus Blättern von *Laurus nobilis*: Ausbeute ca. 1,1% (Dezember-Januar), $D.^{20}_4$ 0,9128, α_D = —17,87°, n^{20}_D = 1,4641, SZ. 0,66, EZ. 36,6, EZ. nach der Acetylierung 51,4. (Arbeiten d. Chemisch-Pharmazeut. Instituts Moskau. Lief. **11**: 93—117. 1925.) Bikerman.

B. Rutowski, I. Winogradowa und G. Kolotow, *Zur Kenntnis der ätherischen Öle aus dem Ssotschigebiet (Kaukasus)*. Öl aus blühenden Zweigen von *Lavandula vera* DC.(?): Ausbeute 0,76%, $D.^{20}_4$ 0,9197, α_D = +7,35°, n_D^{20} = 1,4695, SZ. 0,80, EZ. 4,21, EZ. nach der Acetylierung 87,84. — Öl aus Blättern von *Laurus nobilis* L.: Ausbeute (Februar) 0,56%, $D.^{20}_4$ 0,9332, α_D = —18,06°, n_D^{20} = 1,4682, SZ. 0,44, EZ. 42,90, EZ. nach der Acetylierung 63,37. — *Mandarinenschalenöl*: Ausbeute 0,56%, $D.^{20}_4$ 0,8458, α_D = +93,10°, n_D^{20} = 1,4735, SZ. 0,37, EZ. 0,0, EZ. nach der Acetylierung 6,74, l. in 4,9 Teilen 90%ig. A. — Öl von *Artemisia annua* L. (ganze Pflanze): Ausbeute (Oktober) 0,54%, $D.^{20}_4$ 0,8975, α_D = —11,88°, n_D^{20} = 1,4717, SZ. 1,14, EZ. 9,46, EZ. nach der Acetylierung 39,56. — Aus Blättern u. jungen Zweigen von *Cinnamomum Camphora* Nees. wurde ca. 0,75% *Campher* isoliert. — Öl aus Blättern u. jungen Zweigen von *Cinnamomum glanduliferum* Meissn.: Ausbeute (Januar): 0,85%, $D.^{20}_4$ 0,9217, α_D = —25,78°, n_D^{20} = 1,4705, SZ. 1,32, EZ. 26,55, EZ. nach der Acetylierung 75,25. — Öl aus Nadeln von *Thuja gigantea* Nutt.: Ausbeute 0,67% (Februar), $D.^{20}_4$ 0,9253, α_D = —7,63°, n_D^{20} = 1,4543, SZ. 4,91, EZ. 14,73, EZ. nach der Acetylierung 43,45. — Öl aus Nadeln u. jungen Zweigen von *Chamaecyparis Lawsoniana* L.: Ausbeute (Mai) 0,3%, $D.^{20}_4$ 0,8882, α_D = +42,48°, n_D^{20} = 1,4800, SZ. 2,09, EZ. 51,01, EZ. nach der Acetylierung 72,97. — Es wurden noch Öle mit folgenden Ausbeuten gewonnen: *Cupressus sempervirens horyzontalis* (Februar) 0,11%, *Cedrus Deodara* Loud. (Juni) 0,03%; *Eucalyptus viminalis* Labil. (Februar) 0,25%; *Eucalyptus rostrata* Schlecht. (Februar) 0,24%; *Santolina glauca* (Februar), ganze Pflanze, 0,09%; *Thymus Serpillum* L. (März), ganze Pflanze, 0,12%; *Mellisa officinalis* L., wildwachsendes

Kraut: 0,03% (Juli), kultivierte Pflanze: 0,01% (Juli); *Mentha sativa* f. *arvensis*, frisches Kraut, 0,4% (August); *Liquidambar styraciflua*(?), Blätter u. junge Zweige: 0,1% (August). (Arbeiten d. Chem.-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 118—26. 1925.) Bikerman.

W. Koslow, *Die Bedeutung des Campherbaumes für die Schwarzmeerküste des Kaukasus.* Die mittlere Ausbeute an *Campher* aus frischen Blättern von Cinnamomum Camphora Nees. betrug im Ssuchumgebiet 0,92%. Am höchsten ist die Ausbeute aus dem Baumstummel. Beim Trocknen der Blätter ist kein Verlust von Campher zu befürchten. — Zum Schluß werden Berechnungen angeführt, die die Möglichkeit der techn. Gewinnung von Campher im Ssuchumgebiet dartun. (Arbeiten d. Chem.-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 129—57. 1925.) Bikerman.

W. Krastelewski, *Die Ausbeuten des ätherischen Öles aus Andropogon citratus DC. in Ssuchum.* Aus *Andropogon citratus DC.* wurde in Ssuchum im Oktober das *Lemongrasöl* abdest. Ausbeute: 0,19—0,35% oder 75—100 kg pro 1 Hektar. (Arbeiten d. Chem.-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 159—61. 1925.) Bikerman.

W. Krastelewski, *Über die Ausbeuten an einigen ätherischen Ölen in Ssuchum.* Öl aus *Mentha pulegium* L., Ausbeute aus dem frischen Kraut 0,63%, $D.^{15}$ 0,930, $\alpha_D = +12{,}3°$. — Öl aus *Mentha crispa* L., Ausbeute aus dem frischen Kraut 0,84%, $D.^{15}$ 0,8813. — Öl aus *Mentha piperita* L., Ausbeute (auf das Trockengewicht bezogen): 2,49%. — Öl aus grünen Früchten von *Liquidambar orientalis*: Ausbeute 0,26%. — Trockene Pflanze von *Satureja hortensis* gab 0,37% Öl, getrocknete Pflanze von *Thymus vulgaris* L. 0,28—0,36% Öl, Wurzeln von *Valeriana officinalis* lieferten 0,36% Öl. (Arbeiten d. Chem.-Pharmazeut. Inst. Moskaus. Lief. **11**. 163—66. 1925.) Bikerman.

Peter George Carter und **John Read**, *Eine Untersuchung einiger rhodesischer Eucalyptusöle.* Es wurden 3 Öle untersucht, die vorher mit Na_2SO_4 getrocknet u. filtriert wurden; zum Vergleich dienten austral. Öle je derselben Herkunft. 1. Eucalyptus Macarthuri, 2. E. citriodora u. 3. E. globulus. Das Öl Nr. 1 war fast farblos; es enthielt Ester (als Geranylacetat) 57,1% (gegen 60—70% im austral. Öle) u. freien Alkohol (als Geraniol) 5,0%; beim Aufbewahren wurde es allmählich fest, so daß es reicher an Eudesmol zu sein scheint als das austral. Öl. Das Öl Nr. 2 war fast farblos; es enthielt an Aldehyd 95,0% (austral. Öl 90—95%). Das Öl Nr. 3 war prakt. farblos; es enthielt 65,0% Cineol wie das entsprechende austral. Öl. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T 525—26. 1925. St. Andrews, Univ.) Rühle.

Roland E. Kremers, *Studien im Genus Mentha.* VII. *Prüfung eines Öls von Mentha Piperita L., gezüchtet 1922 von der Wisconsin pharmazeutischen Versuchsstation zu Madison.* (VI. vgl. Amer. Journ. Pharm. **14**. 495; C. **1925**. II. 1716.) Die Zus. des Pfefferminzöls, Sommer 1922, ist noch nicht vollständig ermittelt. Identifiziert wurden bisher *Cineol*, *l-Menthol* u. *l-Menthon*. Methyl-1-cyclohexanon-3 u. Pulegon wurden im Öl dieses Jahres nicht gefunden. Pinen, Phellandren u. Limonen sind nicht sicher nachgewiesen; doch besteht die Möglichkeit, daß andere Terpene von niedrigerem Kp. vorhanden sind. Die beiden ersten Fraktionen enthalten *d-Piperiton*. In den Menthol-Menthon-Fraktionen sind auch noch andere Alkohole als l-Menthol enthalten; dies dürfte der Hauptgrund für die fehlende Krystallisationsfähigkeit des l-Menthols sein. (Amer. Journ. Pharm. **97**. 658—64. 1925.) Haevecker.

Lehn und **Fink**, *Studium eines Öls von Mentha Citrata.* Öl von *Mentha Citrata* war gelb u. besaß einen dem Lavendelöl ähnlichen Geruch. $\alpha_D = -7{,}8°$, $D.^{25}$ 0,9234, $n_D = 1{,}4598$, l. in $^1/_2$ Vol. A. 70% u. 5 Vol. A. 60%, Verdampfungsrückstand 23%, Ester berechnet als Linalylacetat 57,5%, A. berechnet als Linalool 14,6%. Weiter werden die Konstanten der Fraktionen einer Vakuumdest. u. zum Vergleich

die von Lavendelöl angegeben. Das untersuchte Öl unterscheidet sich bemerkenswert von dem, das Gildemeister-Hoffmann beschreiben. (La Parfumerie moderne **18**. 205—06. 1925.) Bark.

W. H. Simmons, *Japanisches Minzeöl.* Vf. berichtet über Verfälschungen von *japanischem Minzeöl* u. führt als besonders auffällig folgende Konstanten eines verfälschten Öles an: $D.^{15}$ 0,873, $\alpha = -13^0\,0'$, $n^{25} = 1{,}4614$, ges. Menthol 24,8%, freies Menthol 19,7%, unl. in 90% A., nichtflüchtiger Rückstand 47%. 45% des Öls bestanden anscheinend aus Petroleum. (Perfumery Essent. Oil Record **16**. 378. 1925.) Bark.

Niilbem, *Vetiveröl.* Vf. beschreibt die Kultur von *Vetivergras* auf Java, die Dest. u. Ausbeute, die 2—3% beträgt, auf trockene Wurzeln bezogen. Pro Hektar werden im Jahr 20—30 kg Öl gewonnen. In Java dest. Vetiveröl zeigte $D.^{15}_{15}$ 1,017, $\alpha = +42$, $n_{20} = 1{,}524$, SZ. 16, EZ. 14, l. im 1 Vol. A. 80%. (Perfumery Essent. Oil Record **16**. 371—72. 1925.) Bark.

Peppino Liotta, *Über Öl aus Blättern und Zweigen des Citronenbaums.* Vf. fand bei einem aus Zweigen u. Blättern des Petitgrain-Citronenbaums selbst gewonnenen Öl $D.^{15}$ 0,8668, $\alpha_D^{20} = 24^0\,15'$, l. in 19 Vol. A. 80°, SZ. 0,97, Säure berechnet als $C_3H \cdot CO_2H$ 0,11%, EZ. 51,7, Ester berechnet als Linalylacetat 18,10%, Citral (Methode Romeo) 13,27%. (Riv. It. delle essenze e profumi **7**. 107—08. 1925.) Bark.

„Florodora", *Akazienparfüm.* Ein solches ahmt nicht den Duft der echten Akazienblüten, sondern den der Blüten von *Robinia Pseudacacia* nach. Eine Tabelle zeigt zahlreiche hierfür in Betracht kommende Zusammenstellungen für Parfümeriezwecke u. für Seifen. (Seifensieder-Ztg. **52**. 911—12. 1925.) Heller.

W. H. Simmons, *Rosenöl vom Analytikerstandpunkt.* Für die Beurteilung des *Rosenöls* sind maßgebend das Rohmaterial, die Destillierart u. das Destilliergerät. Nach einer Aufzählung der in den einzelnen Ländern verwendeten Rosen wird weiter berichtet, daß die im Rosenöl enthaltene Menge *Phenyläthylalkohol* abhängig ist von der zur Dest. gebrauchten Wassermenge, da Phenyläthylalkohol beträchtlich wasserlöslich ist. Das neuerdings an einigen Stellen mit Vakuumdampfblasen gewonnene Rosenöl zeigt ein höheres spezif. Gewicht u. Brechungsindex, höheren Phenyläthylalkohol- u. niedrigeren Stearoptengehalt, wie das mit direkter Feuerung gewonnene Öl. Rosenöl besteht zu 40—50% aus Geraniol, zu 30—40% aus Citronellol, Rest Rhodinol, Phenyläthylalkohol, Nerol, zus. mit kleinen Estermengen, Linalool, Citral, Nonylaldehyd, Eugenol u. einem Sesquiterpenalkohol. Die wachsartigen Bestandteile, die Stearoptene, sind Paraffine. Der charakterist. Honiggeruch rührt von Spuren Phenylessigsäure her. Die Konstanten von Rosenölen, die von zuverlässigen Exporteuren herrühren, sind wie folgt: $D.^{30}$ 0,850—60, $\alpha = -1^0\,30'$ bis -4^0, $n = 1{,}458$—65, F. 19—24,5°, VZ. 7—18, ges. A. als Geraniol 70—75%, Citronellol 30—40%, Stearoptene 14—20%, F. der Stearoptene etwa 32°. Die Konstanten weichen von den in der englischen Pharmakopoe angegebenen ab. Die chem. Analyse allein erlaubt kein abschließendes Urteil über ein Rosenöl, es muß auch der Duft geprüft werden. (Perfumery Essent. Oil Record **16**. 341—44. 1925.) Ba.

L. Guy Radcliffe und **E. H. Sharples**, *Vanillin, Piperonal und Cumarin.* (Forts. u. Schluß von Perfumery Essent. Oil Record **16**. 197; C. **1925**. II. 1816.) Titanchlorid u. ebenso die Rk. von Hydroxylamin mit Cumarin ließen sich beide zur Best. des letzteren nicht verwerten. Ebenso war die Methode von Dodge mit $NaHSO_3$ unbrauchbar. Eine Ripper ähnliche Methode, Zugabe eines bekannten Überschusses von $NaHSO_3$ u. Titration des Überschusses, führte auch zu keinem Ergebnis. Nach Dey u. Row, Einw. von Na_2SO_3 auf Cumarin u. Substitutionsprodukte, wurden 96,0—98,52% Cumarin gefunden. Ggw. von Vanillin beeinträchtigt das Ergebnis wesentlich, Ggw. von Piperonal unwesentlich. Zusammen-

fassend sind die Autoren der Ansicht, daß für die Best. von Vanillin in Ggw. von Piperonal u. Cumarin Philips Methode die genaueste u. zuverlässigste ist. Cumarin wird in Ggw. von Vanillin am besten nach Winton u. Bailey, in Ggw. von Piperonal u. Vanillin nach Doherty bestimmt. (Perfumery Essent. Oil Record **16**. 271. 353—55. 387—90. 1925.) Bark.

L. Reti, *Neues Verfahren zur Bestimmung von Phenolen in ätherischen Ölen.* Die Best. wird in einem Gerber-Rohre von ca. 20 ccm Fassungsraum ausgeführt, dessen Skala 11 cm lang ist u. 3,5 mm Durchmesser hat. Skala 1 ccm in Hundertsteln. Zur Best. gibt man 1 ccm äther. Öl in den App. u. versetzt bei Ggw. von Thymol u. Carvarrol mit 5%ig., bei Ggw. von Eugenol mit 3%ig. NaOH, verschließt, schüttelt gut durch u. zentrifugiert 3 Minuten lang. Ablesen des nicht in Lauge gel. Anteils. (1 — Ablesung) × 100 = % Phenol. (Annali Chim Appl. **15**. 317—20. 1925. Fiume.) Grimme.

W. Zimmermann, *Über Anisöl und Sternanisöl.* Bei Unters. von echtem Anisöl, Sternanisöl u. Verschnitten von Anisöl mit Sternanisöl gab die Salzsäureprobe (Schütteln von 1 ccm Öl mit 5 ccm rauchender HCl) keine einwandfreien Ergebnisse. Dagegen lieferte die Rk. mit *Vanillinsalzsäure* gute Ergebnisse. Diese Rk. wird folgendermaßen ausgeführt. 5 Tropfen einer Vanillinlsg. (0,4 g Vanillin, Spiritus, Aqua dest. ana 5,0 g) werden zu 2—3 Tropfen des zu untersuchenden Öles gegeben u. mit rauchender HCl auf 1 ccm aufgefüllt. Die Färbung wird zunächst 5 Min. in der Kälte, dann in einem Wasserbad von 50° beobachtet, welches langsam zum Sieden erhitzt wird. Frisch dest. Anisöl: in der Kälte opal, in der Wärme langsam in blaßrötlich übergehend, worauf nach vorübergehendem Auslöschen der Farbe, die sich nur als leicht rötliches Band um den Meniskus erhält, Übergang in bräunlichrötlich eintritt; diese Farbe bleibt auch nach Erkalten. Sternanisöl: kalt opal, wird warm allmählich blaßgrünlich, dann schneller über rheingrün in grasgrün, beim Sieden in bräunlichgrün übergehend; nach Erkalten hellolivgrün. Schon bei Zusatz von 10% Sternanisöl zu Anisöl findet man ein Auslöschen des rötlichen Tones u. man erhält ein schmutziges blasses Grün. Bei 30% Sternanisöl überwiegt dessen Färbung vollständig. (Apoth.-Ztg. **40**. 1344—45. 1925. Illenau, Laborat. d. Anstaltsapotheke.) Hesse.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hoechst a. M., *Ölreinigung.* Bei der Herst. von synthet. Campher erzeugtes *Terpentinöl* wird mit einer Säure (z. B. H_2SO_4), Alkali, Halogen, Luft oder einem anderen Oxydationsmittel behandelt, wobei süß riechende trocknende Öle von höherem oder niedrigeren Kp. entstehen. **E. P. 239878** vom 12/9. 1925. Auszug veröff. 11/11. 1925. Prior. 12/9. 1924.) Kausch.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Ludwell Owen, *Die Verschlechterung von Rohzucker beim Lagern.* Eingehende Erörterung unter Berücksichtigung des Schrifttums. Für die Zuckerverschlechterung sind in erster Linie die Veränderungen bedingend, die in dem Melassehäutchen vor sich gehen. Trotzdem übt die Gestalt u. Größe der Krystalle einen großen Einfluß auf die Verschlechterung der Hüllen aus. Diese ist um so geringer je geringer die Reinheit der die Krystalle umgebenden Melasse ist. Ein Kriterium für die Haltbarkeit eines Rohzuckers ist der „Sicherheitsfaktor", nach dem das Verhältnis von Nichtzucker zu Feuchtigkeit wie 3 zu 1, oder nach neueren Feststellungen wie 4 zu 1 sein muß. — Es werden die Kleinlebewesen (Schimmelpilze, Hefen, Bakterien), die im Zucker vorkommen u. ihre Rolle bei den Veränderungen, die der Zucker beim Lagern erleidet, besprochen. Der Grad des Befallenseins mit Schimmelpilzen ist von grundlegender Wichtigkeit für die Beaufsichtigung der Zuckerverschlechterung; er kann sehr schnell, durch leicht anwendbare Verff. be-

stimmt werden. (Facts about Sugar **1925**. Nr. 8; Dtsch. Zuckerind. **50**. 1392 bis 1394, 1442—45. 1925.) Rühle.

Franz Nosek, *Spodium-Carboraffin-Norit.* Aus Anlaß der Äußerungen Neumanns hierzu (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **49**. 257; C. **1925**. II. 433) erörtert Vf. seine bisherigen Erfahrungen über den Ersatz der Knochenkohlen-(Spodium)-arbeit durch vegetabil. Kohle, ohne sich zunächst für eine der beiden oben genannten Kohlen zu entscheiden. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 93—96. 1925.) Rühle.

Fried. Neumann, *Kritische Bemerkungen zur Erzeugung von Krystallzucker.* Vorläufige Mitteilung über die Vorstellungen des Vfs. von der Anlage solcher Krystallisationsanlagen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. **50**. 87—88. 1925.) Rühle.

C. P. Lathrop, *Einige Analysen von Maissirupen des Handels.* Die Analysen von 9 Sirupen zeigten eine ziemlich gleichmäßige Zus., Mittelwerte: W. 18,94% (Vakuum bei 70°). In der Trockensubstanz: Zucker direkt 43,18, nach $2^1/_2$ Stde. mit HCl 100,43, Asche 0,396, Säure (als Weinsäure) 0,75%, Polarisation der n. Lsg. nach Inversion + 209,1°. In der Asche: Cl 22,05, Alkalität 11,5%. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**. 714—15. 1925. Washington, Food Control Lab., Bureau of Chemistry.) Groszfeld.

Parow, *Die Prüfung des Stärketrockenapparates „System Geils“.* Beschreibung des App. an Hand von Zeichnungen. Die Leistung des App. wird als gut bezeichnet. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **48**. 382—83. 1925. Forschungsinst. f. Stärkefabrikation.) Hesse.

P. Wiegleb, *Die Zuckerarten und die Feststellung der Menge des Zuckers in Lösungen.* Besprechung der verschiedenen Zuckerarten u. -sorten, Tabellen zur Berechnung aus der D. der Lsg. (Konserven-Ind. **12**. 549—50. 559—60. 1925.) Gd.

H. I. Knowles, *Temperatur und analytische Veränderungen in Zuckerlösung während der Tierkohlefiltration.* Hitze, Zeit u. pH bewirken einen Rückgang an Zucker während der Tierkohlefiltration infolge Inversionsvorgängen. Je höher die Temp. u. je länger die Kohlebehandlung, desto größer der Verlust, vor allem bei geringem pH. Man tut gut letztere auf 7,0—6,8 einzustellen. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1151—53. 1925. St. John [N. B.]) Grimme.

K. R. Lindfors, *Physikalische Prüfung von Zuckersäften.* Bestimmt wurden Oberflächenspannung, Viscosität u. Trübungsgrad. Der Einfluß eines größeren oder kleineren Gehaltes an Gummi auf die Oberflächenspannung ist tabellar mitgeteilt. An der Hand dieser Zahlen kann man nach Best. der Oberflächenspannung den Gummigehalt direkt ablesen. Viscosität u. Trübungsgrad dienen zur Best. der Wrkg. der verschiedenen Filtrationseinrichtungen. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1155—56. 1925. Saginaw [Wisc.].) Grimme.

G. Pégurier, *Vor Gebrauch zubereitetes Reagens nach Fehling.* Vf. empfiehlt, das Reagens erst vor dem Gebrauche aus 3 Lsgg. zu mischen, u. zwar aus Lsg. a.: 150 g Weinsäure (acide tartrique au tiers) in 450 ccm; b.: 52,50 g krystallisiertes Cu-Sulfat u. einige Tropfen H_2SO_4 in 250 ccm; c.: NaOH nach dem Codex. Die beiden ersten Lsgg. werden gemischt im Verhältnisse $a : b = 45 : 25$ ccm u. mit Lauge c zu 150 ccm aufgefüllt. 10 ccm des fertigen Gemisches entsprechen 0,05 g Glucose, entsprechend den meisten übrigen vorgeschlagenen Lsgg. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **7**. 289—91. Nizza. 1925.) Rühle.

Distilleries des Deux-Sèvres (Soc. anon.), Frankreich (Deux-Sèvres), *Gewinnung des gesamten Zuckers aus Äpfeln und Birnen.* Man unterwirft die Früchte zunächst einer ein- oder mehrmaligen Pressung u. behandelt darauf den Rückstand in einer Diffusionsbatterie. Die so erhaltenen Säfte werden in bekannter Weise

auf Zucker weiter verarbeitet. (**F. P. 596201** vom 12/7. 1924, ausg. 19/8. 1925.) OELKER.

Penick & Ford, Ltd., Inc., Delaware, übert. von: **Paul W. Allen**, Cedar Rapids, Iowa, V. St. A., *Stärke.* 1000 Teile Stärke werden mit 3000 Teilen W. u. 4,2 Teilen reiner HCl, D. 1,19, vermischt; die Mischung wird dann auf die äußere Fläche einer sich drehenden Metalltrommel, die von innen durch Dampf geheizt werden kann, zerstäubt u. nach einer halben bis ganzen Min. von der Trommel abgenommen; die so behandelte Stärke ist nahezu frei von wasserlöslichen Bestandteilen, sie enthält kein Zucker oder Dextrin, u. vermag die 10-fache Menge seines Gewichts W. zu absorbieren. (**A. P. 1554699** vom 17/2. 1919, ausg. 22/9. 1925.) FRANZ.

Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Ruhr, (Erfinder: **Erik Hägglund**, Åbo, Finnland, und **Eduard Färber**, Mannheim-Rheinau), *Aufarbeitung des bei der Destillation salzsäurehaltiger Kohlenhydratlösungen entstehenden Kondensats.* — Das HCl u. $CH_3 \cdot COOH$ enthaltende Kondensat wird mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. H_2SO_4, H_3PO_4 oder $CaCl_2$, bei Tempp. unterhalb des Kp. vermischt, worauf man die dabei übergehenden Dämpfe auffängt. — Der nach dem Abtreiben von HCl verbleibende Rückstand wird einer Erhitzung bis zum Sieden unterworfen, um die darin enthaltene $CH_3 \cdot COOH$ zu gewinnen. (**D. R. P. 421829** Kl. 89i vom 19/7. 1922, ausg. 19/11. 1925.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

V. Bermann, *Über die Bedeutung der „Pufferung" in den Gärindustrien.* Unter „Pufferung" oder „Nachgiebigkeit" einer Fl. versteht man das Abhängigkeitsverhältnis des p_H von der zugesetzten Lauge oder Säure; im Stoffwechsel der Tiere u. Pflanzen treten Säuren auf, deren Wrkg. bei Überschreitung einer individuellen oder generell bestimmten p_H schädlich werden würde, wenn nicht, zur Regelung dieses Vorganges, die Pufferung einträte, die verhindert, daß trotz Zunahme der Säure p_H gewisse Grenzen überschreitet. Hierin besteht die grundlegende physiolog. Bedeutung der Pufferung. Vf. beabsichtigt die Anwendung dieses Gedankens auf die techn. Gärung (reine Spiritusgärung, Hefeerzeugung, Bierbereitung). Im Verfolg dieser Unterss., deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, wurde das Wulffsche Indicatorverf. als geeignet befunden, p_H in gärenden Fll., Melasse u. Malzwürze zu messen, u. es wurde ein neues graph. Verf. ausgearbeitet, nach dem die Veränderungen der Pufferung während der Gärung, durch gleichzeitige Messung von p_H u. Titrieracidität verfolgt werden können. Die Titrationskurven von Melassen lassen bei sonst gleichen Bedingungen einen prakt. wertvollen Rückschluß auf den Verlauf der Gärung u. die Haltbarkeit der Hefe zu. Die Pufferung ist als ein neues Maß zur Beurteilung der Güte eines Malzes zu verwenden; sie ist von geschmacksphysiolog. Bedeutung u. hängt mit dem „Charakter" des Malzes oder Bieres zusammen. (Wchschr. f. Brauerei **42**. 267—68. 273—75. 1925. Olmütz.) RÜHLE.

F. A. Mason, *Werte für die Wasserstoffionenkonzentration und die Verwendung des Comparators beim Brauen.* Vf. erörtert zunächst theoret. das Wesen der p_H u. ihrer Best. immer im Zusammenhange mit den Besonderheiten des Brauereibetriebes u. in Anwendung darauf. Die Beobachtung u. Best. der p_H an den verschiedenen Stellen des Brauereibetriebes wird empfohlen, insbesondere wird zur colorimetr. Best. der p_H der „Biotec" Komparator (Contribut. from Laborat. of Murphy and Son. Bull. **3**. 55—66. 1921 u. **9**. 1—6. 1923, sowie HIND, Journ. Inst. Brewing **30**. 57) empfohlen. (Contribut. from Laborat. of Murphy & Son. Bull. **14**. 144—61. 1925. Sep.) RÜHLE.

Jean Barbaudy, *Entwässerung des wässerigen Alkohols durch Rektifikation in Gegenwart von Benzol.* Auf Grund der Messungen des Dampfdruckes u. der Dampfzus. über W.-A.-Bzl.-Gemischen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **180.** 1924; C. **1925.** II. 1136) wird das Dreieck W.-A.-Bzl. in Felder eingeteilt, die die Gemische repräsentieren, die bei Dest. unter 760 mm Hg reines W. bezw. reinen A. bezw. reines Bzl. liefern. Durch Zufügen von Bzl. können nur die mehr als 73% A. enthaltenden W.-A.-Gemische ins A.-Feld übergeführt werden; bei größeren W.-Konzz. verschiebt sich der dem Gemisch entsprechende Punkt durch Bzl.-Zusatz aus dem W.- unmittelbar ins Bzl.-Feld. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 911—13. 1925.) BIKERMAN.

F. A. Mason, *Die Wirkung von Druck auf Hefezellen mit einigen Bemerkungen dazu.* Die Drucke, denen verschiedene Hefen ohne Verlust ihrer Lebensfähigkeit ausgesetzt wurden, sind bedeutend höher, als diejenigen, die bei den techn. Vorgängen z. B. in Brauereien, Brennereien vorkommen; man braucht deshalb nicht anzunehmen, daß solche in techn. Betrieben vorkommenden Drucke die Hefe schädigten u. verantwortlich wären z. B. für eine Abnahme an Gärvermögen in Preßhefe. (Contribut. from Laborat. of Murphy and Son. Bull. **14.** 133—37. 1925. Sep.) RÜHLE.

E. Ehrich, *Die 1925er Gersten.* II. (I. vgl. S. 785.) Die Unters. der weiteren 50 Gerstenproben ergab Wassergehalte von 12,5—17,7%, Eiweiß 9,5—11,6%, Extraktgehalt 77,9—82,4%. Es wird gezeigt, daß die Extraktausbeute am höchsten ist bei Gersten mit geringem Eiweißgehalt. In vielen Fällen war die Keimfähigkeit schlecht. (Wchschr. f. Brauerei **65.** 1735. 1925. Worms, Brauer-Akad.) HESSE.

Hugo Anderson, *Die Vertikaldarre.* Gegenüber der abfälligen Beurteilung der *Vertikaldarre* durch HETZEL (Allg. Anz. f. Brauereien, Mälzereien u. Hopfenbau, Nr. 40) weist Vf. auf die Vorteile hin, die das Arbeiten mit der Vertikaldarre gegenüber dem Arbeiten mit der Horizontaldarre hinsichtlich der Leichtigkeit des Betriebes u. der Gewinnung gleichmäßigen hochwertigen Malzes hat. (Wchschr. f. Brauerei **42.** 281—82. 1925.) RÜHLE.

Karl Hessenmüller, *Gehört Bier zu den Erzeugnissen, die in ihrer natürlichen Beschaffenheit vom Boden oder Klima abhängen?* Die Frage wird vorbehaltlos bejaht. Solche Einflüsse können nicht allein auf das fertige Bier einwirken, sondern sie können sich auch über die Gerste, den Hopfen, die Hefe u. das W. für die Beschaffenheit des Bieres bereits in seinem Werdegange bemerkbar machen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **65.** 1535—36.) RÜHLE.

R. Martin, *Die Weine von Clairvaux (Aveyron). Ernte 1924.* Es wird die Zus. von 24 Rotweinen u. 11 Weißweinen gegeben. Die Ernte 1924 war ausgezeichnet nach Art u. Menge der Weine. Der Alkoholgehalt lag bei den Rotweinen zwischen 8 u. 10°, im Mittel bei 8,9°, bei den Weißweinen zwischen 8,5 u. 10,7°, im Mittel bei 9,7°; die nichtflüchtige Säure lag bei den Rotweinen zwischen 3,9 u. 6,4, bei den Weißweinen zwischen 2,3 u. 5,1. Sämtliche Weine enthalten einen Überschuß an K_2O bezogen auf Ditartrat; es enthielten die

	Rotweine	Weißweine
Gesamtweinsäure	2,4—4,1	1,6—3,7
K_2O	4,9—6,2	2,7—5,4

(Ann. des Falsifications **18.** 477—82. Rodez. 1925.) RÜHLE.

—, *Die Weine des Kantons Wallis in den Jahren 1923/24.* Durchschnittswerte u. Schwankungen in der Zus. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16.** 203—04. 1925. Sitten, Kantonallab.) GROSZFELD.

P. Balavoine, *Über die Empfindlichkeit des Geschmackes gegenüber schwefliger Säure in Weinen.* Im Geschmack deutlich wahrnehmbar sind 20—30 mg freie SO_2,

während 40—50 mg bereits unangenehm auffallen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 133—36. 1925. Genf, Labor. cantonal.) GROSZFELD.

H. Mohr, *Mitteilung über Ameisensäure in Essig.* Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Kontrolle von Essig in der letzten Zeit häufig ein Gehalt an *Ameisensäure* gefunden wurde, der über den gesetzlich erlaubten Gehalt von 0,5 g Ameisensäure auf 100 g Essigsäure hinausging. (Dtsch. Essigind. **29**. 469. 1925. Darmstadt, Chem. Prüfungsstation u. Untersuchungsamt.) HESSE.

F. Schrank, *Beiträge zur Frage der sogenannten „Großraum-Essigbildner".* Praktische Erfahrungen mit dem vom Vf. verwendeten Typ der Essigbildner. (Dtsch. Essigind. **29**. 451—53. 1925. Wiesbaden.) HESSE.

Steinmetz, *Verfahren zur künstlichen Luftkühlung in Essigbildnern.* Es werden wirtschaftliche Erwägungen über künstliche Kühlung der Essigbildner angestellt. (Dtsch. Essigind. **29**. 453—54. 1925.) HESSE.

Paul Hassack, *Ein bedeutsamer Fortschritt auf dem Gebiete der Gärungsessigindustrie.* Bericht über das von FRITZ NOLDIN (Salorno) ausgearbeitete Verf., wobei unter Abweichung von den sonst üblichen Bedingungen täglich eine Maischedurchtränkung der ganz Bildner-Packsäule u. eine starke Durchlüftung der Säule unter Druck vorgenommen wird. Die Abgase werden durch Essig durchgeleitet u. von den aufgenommenen Alkohol- u. Säuredämpfen befreit u. dann dem Essiggute zugeführt. Alle Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Dtsch. Essigind. **29**. 431—33. 1925. Weehawken [N. J.]) HESSE.

H. Wüstenfeld, *Bildnergröße und Temperaturoptimum der Essigbakterien.* (Vgl. S. 522.) Das Bestehen eines bakteriolog. Optimums der Temp. bedingt, daß die Tempp. größerer Essigbildner nach dem Innern zu nicht im gleichen Maße wie bei kleineren Essigbildnern zunehmen bei gleichbleibender Oxydationsleistung u. Wärmebildung; die Tempp. bleiben vielmehr hinter den Erwartungen zurück; weil mit dem Überschreiten der für die Bakterien günstigsten Tempp. ein mit Wärmeabfall verbundener Rückgang der Oxydationsleistung eintreten müßte, so kann es prakt. eigentlich gar nicht zu überoptimalen Tempp. kommen. (Dtsch. Essigind. **29**. 375—76. 1925.) RÜHLE.

Richard Schmitt, *Die 1924-er Traubenmoste Frankens.* Es wurden 141 Weißmoste untersucht, die sich mit wenig Ausnahmen zu kleinen Weinen, die vielfach verbessert werden mußten, ausbauten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 231—32. 1925. Würzburg.) RÜHLE.

J. Stern, *Moste des Jahres 1924 aus den Weinbaugebieten der Nahe, des Glans, des Rheintales unterhalb des Rheingaues, des Rheingaues, der Lahn, des Rheins und Mains.* Es wurden 328 Weiß- u. 11 Rotmoste untersucht. Die Weinernte 1924 war der Menge nach gut, der Güte nach recht gering (Mostgewichte um 60° herum bei auffallend hoher Säure), so daß die Moste mit sehr wenig Ausnahmen verbessert werden mußten. Die Jungweine probieren sich als sauber u. reintönig, sie stehen in der Güte über den Jahrgängen 1922 u. 1923. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 228—30. 1925.) RÜHLE.

Hans Löffler, *Der Wert der Mikrophotographie für den Brauer.* Erläuterung dieses Wertes an Hand einiger Mikrophotographien von Hefen u. Essigbakterien. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **53**. 238—39. 1925.) RÜHLE.

A. Widmer, *Die mikroanalytische Bestimmung der flüchtigen Säure in Obstwein und Wein.* Genaue Beschreibung einer Modifikation des von MALVEZIN (Bull. Soc. Chim. de France **33**. 849; C. **1923**. IV. 775) zuerst angegebenen Verf. u. zwar wird ein techn. u. ein analyt. Verf. angegeben. Substanzmenge: 2 ccm Wein. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 161—69. 1925. Wädenswil.) GROSZFELD.

G. Reif, *Über die direkte und indirekte Bestimmung des Trockenrückstandes und die Zuckerbestimmung in Essig.* Nach vergleichenden Unterss. der direkten u. in-

direkten Extraktbest. an verschiedenen Sorten von *Gärungsessig* geben beide Verff. in der Regel verschiedene Werte, u. es führt das indirekte Verf. nach LEHMANN u. GERUM (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 267 [1912]) zu einwandfreieren Werten, besonders bei Wein-, Apfel-, Himbeer- u. Malzessig. Vf. empfiehlt, sich auf die Anwendung des indirekten Verf. zu einigen. Die Best. des *Zuckers* erfolgt am besten nach dem jodometr. Verf. in der Ausarbeitung von AUERBACH u. BODLÄNDER (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 631; C. **1923**. II 758). Die Best. des Trockenrückstandes in Essig aus Essigsäure ist nur auf direktem Wege möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel. **50**. 181—92. 1925.) RÜHLE.

G. Reif, *Über ein neues Nachweismittel für Gerbsäure im Gärungsessig.* Es besteht aus 3 g Na-Wolframat (Marke KAHLBAUM „zur Analyse"), 2 g Na-Phosphat (DAB 5), 0,05 g Molybdänsäure (Marke KAHLBAUM) u. 25 g W. Das Gemisch wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gel., dann abgekühlt u. mit konz. HNO_3 genau neutralisiert (Lackmuspapier). Zur Ausführung der Prüfung gibt man zu 10 ccm Essig 0,5 ccm 10%ig. HCl u. 1 ccm des Reagenses; man erwärmt schnell bis zum Sieden u. läßt dann bei gewöhnlicher Temp. stehen. Bei Ggw. von Gerbsäure (Empfindlichkeitsgrenze bei wss. Lsg. von Gerbsäure 1 : 500000) tritt bereits während des Erhitzens Violettfärbung ein, die nach etwa 2 Stdn. ihre volle Stärke erreicht hat u. längere Zeit anhält. Die Stärke der Färbung entspricht der vorhandenen Menge Gerbsäure, so daß eine colorimetr. Best. der vorhandenen Gerbsäure möglich ist. Bei Spritessig stammt die Gerbsäure vermutlich aus dem Holze, mit dem der Sprit vor seiner Überführung in Essig in Berührung war; bei Wein-, Apfel-, u. Bieressig stammt sie wohl aus den Rohstoffen selbst. Das Eintreten einer Violettfärbung ist nicht für die Ggw. von Gärungsessig beweisend, da auch Wein, sowie Bier, starke Violettfärbung geben. Dagegen zeigt das Nichtauftreten der Färbung das Fehlen von Gärungsessig bestimmt an. Ob eine Essigessenz mit Wein oder Weinessig versetzt ist, ist einfach mit der Acetylmethylcarbinolprobe nach FARNSTEINER (vgl. Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **48**. 424; C. **1925**. I. 1920) zu erkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 192—95. 1925.) RÜHLE.

U. Pratolongo, *Einige charakteristische analytische Unterscheidungen zwischen Gärungsessig und künstlichem Essig.* (Dtsch. Essigind. **29**. 459—60. 1925. — C. **1925**. I. 2515.) HESSE.

Charles H. Caspar, Philadelphia, Pennsylvan., *Entalkoholisieren von Brauereiprodukten.* Man zerstäubt beständig diese Prodd. in einen Behälter u. läßt sie fein zerteilt durch die Gase u. Dämpfe zurücksinken, die entwickelt werden, wobei die erstgenannten eine höhere Temp. aufweisen als die Gase u. Dämpfe. (**A. P. 1553748** vom 21/2. 1920, ausg. 15/9. 1925.) KAUSCH.

Rieri-Werk Elisabeth Richter, Frankfurt a. M., *Herstellung und Verwendung eines Adsorptionsmittels zur Reinigung von Alkoholen und Ölen*, dad. gek., daß eine Mischung von SiO_2, $Al_2(OH)_3$ u. Lindenkohle geglüht wird u. daß das so erhaltene Präparat in die zu reinigenden Fll. eingetragen u. mit diesen zusammengeschüttelt wird, wonach dann eine Trennung des Adsorptionsmittels von der behandelten Fl. erfolgt. — Es wird in kürzester Zeit eine Reinigung der Fll. von empyreumatischen Stoffen, Fuselölen u. Trübstoffen erreicht u. zwar ohne Schädigung der Prodd. (**D. R. P. 422313** Kl. 6d vom 14/6. 1921, ausg. 28/11. 1925.) OELKER.

Robert Lockwood Corby, New York, *Herstellen von Trockenhefe.* (**D. R. P. 421891** Kl. 6a vom 24/3. 1921, ausg. 20/11. 1925. — C. **1922**. IV. 172.) OELKER.

Maud E. Neil, Washington, *Verhütung der Zerstörung von Hefezellen* mittels eines Mittels, das aus einem Gemisch von Kuhmilchpulver, erhitztem Arrowrootpulver u. W. besteht. (**A. P. 1557764** vom 4/10. 1921, ausg. 20/10. 1925.) KAUSCH.

Sigismund Karel Dorotheus Maurits van Lier, s'Gravenhage, Holland, *Herstellung von Preßhefe.* (**Holl. P. 12996** vom 30/3. 1922, ausg. 15/5. 1925. D. Prior. 6/4. 1920. — C. **1922**. II. 276 [E. P. 169504].) Oelker.

Emile Augustin Barbet, Paris, *Kontinuierliche Rektifikation von Spiritus, Petroleum und Benzol.* Man führt dem Ausgangsstoff soviel Wärme zu, daß die bei Atmosphärendruck niedriger sd. Bestandteile verdampfen, verdichtet die Dämpfe, unterbricht die Wärmezufuhr zur restlichen Fl. u. unterwirft diese in h. Zustande einem unter dem Atmosphärendruck stehenden Druck, fraktioniert die dabei sich bildenden Dämpfe u. unterwirft die restliche Fl. der Multipeleffektverdampfung im Vakuum unter Wärmezufuhr. (**A. P. 1559218** vom 25/6. 1918, ausg. 27/10. 1925.) Kausch.

Bernard H. Ziehler, Dayton, Ohio, *Brauextrakt* besteht aus einem fl. Extrakt der l. Anteile eines gemälzten vegetabil. Prod., der bis zur teilweisen Verkohlung erhitzt u. caramelisiert ist. (**A. P. 1557917** vom 26/10. 1920, ausg. 20/10. 1925.) Kausch.

Takamine Ferment Co., New York, übert. von: **Jokichi Takamine jr.**, Clifton, N. J., V. St. A., *Enzymhaltiges Getränk* mit diastat. u. digestiven Eigenschaften, welches dadurch erhalten wird, daß man aus geeigneten Pilzen, z. B. aus Aspergillus oryzae, extrahierte Enzyme mit einer Zuckerlsg. zu einem dicken Sirup verarbeitet. — Durch geeignete Verdünnung, evtl. unter Zusatz von Essenzen, Fruchtsäften etc. wird aus diesem Sirup ein Getränk von verdauungsfördernden Eigenschaften erhalten. (**A. P. 1561955** vom 17/11. 1919, ausg. 17/11. 1925.) Oel.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

K. Scharrer und **A. Strobel**, *Der gegenwärtige Stand der Futterkonservierung.* Kurze Übersicht über die neuere Literatur. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1034—40. 1925. Weihenstephan b. München.) Haase.

K. Fiedler, *Neukonstruktion eines Dämpfapparates.* Beschreibung u. Zeichnungsskizze eines neuartigen allgemein anwendbaren, kontinuierlich arbeitenden App. (Konserven-Ind. **12**. 569—70. 588—90. 1925.) Groszfeld.

H. Serger, *Begriffsbestimmungen Konserve, Vollkonserve, Halbkonserve, Präserve.* Für in Dosen oder Gläsern durch Erhitzen sterilisierte Konserven wird der Begriff *Vollkonserven*, für durch Einsäuern, Salzen, Einkochen mit Zucker, Vorkonservieren mit chem. Mitteln der Begriff *Halbkonserven*, für Trockenkonserven die Bezeichnung *Präserven* vorgeschlagen. (Konserven-Ind. **12**. 586—87. 1925. Braunschweig.) Groszfeld.

W. L. Davids, *Die Konservierung von Fleisch mit schwefliger Säure.* Im wesentlichen Besprechung bekannter Verhältnisse. Die Nachteile, die sich beim Auftauen von mit Bisulfit oder SO_2 konserviertem Gefrierfleisch durch Kondensation von W.-Dampf aus der Luft ergeben können, lassen sich vermeiden, wenn das Auftauen in trockenen Räumen vorgenommen wird. Verschiedene Fragen sind noch zu klären, u. a. das Verh. der vorhandenen Verbb., auch von $Na_2S_2O_3$, bei der üblichen Zubereitung des Fleisches. Auf alle Fälle wird Deklarationszwang für das konservierte Fleisch gefordert. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie **2**. 479 bis 484. 1925.) Spiegel.

A. Fornet, *Alkohol aus Mehl und Brot.* Beschreibung einer Anlage nach Andrusini, welche gestattet, den beim Backen aus dem Brot zusammen mit W. entweichenden A. zu kondensieren u. zu gewinnen. (Umschau **29**. 899—900. 1925.) Enszlin.

B. G. Hartmann, *Catawba-Traubensaft.* Analysenergebnisse von 30 Handelssäften, die bis auf einen weniger als 0,33 Vol.-% A. enthielten. Als Verfälschungen kommen Zusatz von Zucker, W. u. vereinzelt Methylanthranilat in Frage; letzteres

ist kein n. Bestandteil der Säfte. Zum Nachweise eines Wasserzusatzes dient am besten das Verf. von Tissier u. Francois (Ann. des Falsifications 7. 251; C. 1914. II. 358), darauf beruhend, daß n. Wein mit Weinstein gesättigt ist, nach Zusatz von W. aber davon bestimmte Mengen unter Erhöhung des Säuregrades aufzunehmen vermag. Eine genauere Arbeitsvorschrift u. Berechnungsweise wird angegeben. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 8. 716—25. Washington D. C., Food Control Lab., Bureau of Chemistry.) Groszfeld.

G. Pierlot, *Über die Verfälschungen des Safrans.* Seit einiger Zeit ist eine Verfälschung des *Safrans* durch Zusatz erheblicher Mengen (35—40% des Gemisches) der Staubfäden der Safranblüte bemerkt worden, während davon höchstens 3—5% als unvermeidliche Verunreinigung zuzulassen sind. Von Bedeutung ist auch noch die Verfälschung (Beschwerung) des Safrans oder von Ersatzstoffen des Safrans (wie von Cynara Cardunculus) mit Na-Glyceroborat u. KNO_3, die vom Safran u. a. bis zu 40—60% u. mehr ihres Gewichtes auf osmot. Wege aufgenommen werden. (Ann. des Falsifications 18. 464—68. 1925.) Rühle.

J. C. Maclaurin, *Nachmachung von Vanilleessenz.* Nach der Vorschrift soll *Vanilleessenz* ein Auszug fein zerschnittener Vanilleschoten mit 60—65 Vol.-%ig. A. sein u. es soll wenigstens 1 Pfd. Schoten auf eine Gallone A. genommen werden. Es wird ein Fall einer solchen Essenz erörtert, die durch Auslaugen mit 95%ig. A. erhalten wurde u. von den vorgeschriebenen ganz abweichende Kennzahlen lieferte. Die nach Vorschrift hergestellte Essenz enthielt 0,11—0,31% Vanillin u. beträchtliche Mengen Extrakt, bestehend zum Teil aus einem rotbraunen Harze, das für die Güte des Auszuges von großer Bedeutung ist, insofern es feine Geruchstoffe außer Vanillin fixiert. Kenntlich ist n. Extrakt an der Pb-Zahl (0,40 bis 0,75 auf 100 ccm Essenz) u. durch die Asche (0,22—0,33 g auf 100 ccm Essenz), an der Tiefe der Rotbraunfärbung u. an einem Gehalt an A. von nicht weniger als 55 Vol.-%. (Analyst. 50. 548—49. 1925. Wellington (Neuseeland.) Rühle.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie, des Tabakbaues und der Verarbeitung des Tabaks.* (Chem.-Ztg. 49. 965—66. 969. 1925.) Jung.

E. Escher, *Über das Hartwerden von Dauerwürsten.* Die Haltbarkeit u. die Härte der Wurstwaren richtet sich in der Hauptsache nach dem darin enthaltenen Wassergehalt. Der Wassergehalt des frischen Fleisches geht (bei Salamiwurst) von 50—70% auf 17% herab. Bei der Wasserverminderung durch längeres Hängenlassen der Rohwürste auf den Trockenräumen spielt die umgebende Luft u. deren relative Feuchtigkeit die Hauptrolle. Da die Luft im Winter relativ trockener, außerdem der Luftwechsel wegen der Temperaturunterschiede im Raume u. draußen mehrfach schneller erfolgt, liegt hierin die Erklärung, daß es schwierig ist unter natürlichen Bedingungen im Sommer haltbare harte Würste zu erzielen. Künstliches sehr schnelles Vortrocknen bewirkt leicht B. kleiner Hohlräume im Innern, nicht aber, wie Verss. des Vf. ergaben, wenn die Versuchswürste kurze Zeit in ein Vakuum gebracht werden, wodurch sogar durch nicht sorgfältiges Spritzen entstandene Hohlräume sich wieder schließen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 36. 66—68. 1925. Gliesmarode-Braunschweig.) Groszfeld.

Ch. Porcher, *Der Fettgehalt der Milch.* In sehr ausführlicher, ins einzelne gehender Weise werden die Wrkgg. verschiedener Einflüsse auf den Fettgehalt der Milch von Einzelkühen sowie von Sammelmilch, ferner die durch Verfälschungen wie Entrahmung u. Wässerung eintretenden Abweichungen u. deren analyt. Nachweis beschrieben. (Le Lait 5. 1—29. 152—200. 301—21. 367—400. 483—517. 594 bis 618. 694—724. 785—803 u. 888—906. 1925.) Groszfeld.

W. Dorner, *Zur Frage der Entstehung geblähter Milch.* Eine starke Betriebsstörung in der Versuchskäserei Liebefeld war durch Bakterien der Coliaerogenes-

Gruppe verursacht. Angestellte Verss. zeigten, daß zwar der Gasbildnergehalt des Kotes der Milchkühe nicht etwa während der Störungen besonders hoch war, wohl aber, daß einzelne Kühe wenigstens monatelang einen an genannten Bakterien armen, andere wiederum einen daran reichen Kot abscheiden. Die Milch selbst war an sich nicht verschieden beeinflußbar, sie zeigte vorher, zur Zeit der Störung u. nachher gleiches Verh. gegenüber den Bakterien. Die Ursache der Störung lag also darin, daß an Stelle des verhältnismäßig harmlosen B. coli das B. aerogenes in den Vordergrund getreten war, war also auf einen Artenwechsel in der Kotflora zurückzuführen. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **39**. 777—92. 1925. Liebefeld-Bern, Bakteriol. Anst.) Groszfeld.

—, *Über Milch euterkranker Kühe.* Die Milch einer euterkranken Kuh hatte auch in gekochtem Zustande plötzliches Erbrechen mit starkem Magen- u. Darmkatarrh bei 4 Personen hervorgerufen. Anscheinend handelt es sich um hitzebeständige Bakterientoxine als Ursache. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 201—03. 1925. St. Gallen, Kanton Lab.) Groszfeld.

J. Stern, *Über die Zusammensetzung der Milch rindernder Kühe.* Die Milch von 13 Kühen, im ganzen 27 Proben, zeigte in keinem Falle während des Rinderns oder gleich danach die Zus. gewässerter Milch oder der Wässerung verdächtiger Milch. Höchstens machte sich das Rindern im Fettgehalte u. der Menge der Milch bemerkbar. Der Fettgehalt der 27 Milche schwankte bei 23 Proben zwischen 2,80 u. 6,55%, bei 4 Proben von 1,80—2,65%. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 225—27. 1925. Kreuznach.) Rühle.

A. Adam, *Säurefettmilch. Methodisches zur künstlichen Ernährung des Säuglings, insbesondere in Anstalten.* Für eine in jedem Haushalt leicht herstellbare, künstliche *Säurefettmilch* gibt Vf. folgende Vorschrift an: ½ Milchwassergemisch mit Zusatz von 2,5% Butter, 1,5% Mehl, 5% Rohrzucker u. 0,25% Milchsäure. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 1946—47. 1925. Hamburg, Univ.) Frank.

Hermann Voß, *Lupinenverwertung.* Eine Entbitterung u. Verwertung der *Lupine* ist in einwandfreiester Form möglich; Vf. empfiehlt deshalb dringend den Anbau der Lupine u. bespricht ihre Entbitterung, Trocknung u. Vermahlung an Hand eigner u. der im Schrifttume niedergelegten Erfahrungen. (Dtsch. Zuckerind. **50**. 1449—50. 1925. Berlin NW 23.) Rühle.

C. Dusserre, *Der Leinkuchen.* Aus den Erfahrungen der landwirtschaftlichen Praxis, den Auskünften der Spezialisten u. selbst gemachten Feststellungen geht hervor, daß Vergiftungserscheinungen durch Leinkuchen trotz dessen Gehaltes an einem Glucosid, das HCN entwickeln kann, außerordentlich selten sind. Eine empfehlenswerte Vorsichtsmaßregel besteht aber darin, daß man die Kuchen mit h. W. anbrüht um das Emulsin zu töten. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **39**. 793—97. 1925. Lausanne, Agrikulturchem. Anstalt.) Groszfeld.

U. Weidmann, *Untersuchungen von Leinkuchenmehlen.* Die Menge der aus 30 Proben Leinkuchen erhaltenen HCN schwankte von 0,24—0,66 g/kg u. betrug im Mittel 0,42 g. Irgendwelche Klagen über Vergiftungsfälle bei der Verfütterung von Leinkuchen wurden nicht bekannt. (Landw. Jahrb. d. Schw. **39**. 804—05. 1925. Bern, Agrikulturchem. Anst.) Groszfeld.

A. Stettbacher, *Die Blausäurebildung in Leinkuchen unter verschiedenen Bedingungen.* Je 25 g 16 Stdn. im Brutschranke bei 39—40° gelagerte Leinkuchen lieferten an HCN: mit k. W. angerührt 0,470 g, mit sd. W. behandelt u. 2½ Min. gekocht 0,000, mit sd. W. nur angebrüht u. gut durchgeschüttelt 0,045, mit der doppelten Menge sd. W. (300 ccm) behandelt (Temp. nach dem Mischen 84°) 0,030 g HCN. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **39**. 797—802. 1925. Oerlikow, Landwirtsch. Versuchsanst.) Groszfeld.

Rezsö Vadas, *Praktische Mehluntersuchung.* Vf. bespricht die Unters. von *Mehl* mittels der Backprobe, durch Best. des Klebergehaltes u. der wasserbindenden Kraft. Diese Unterss. dienen als Anhaltspunkte für die richtige Leitung des Mühlenbetriebes u. für die Bewertung der fertigen Mehle. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **2**. 273—74. 1925.) Rühle.

A. D. Gardiner, *Nachweis von Annatto in Milch.* Die Genauigkeit des Verf. von Lowe (Analyst **50**. 335; C. **1925**. II. 1819) wird noch übertroffen (0,03 grains Annatto in 1 Gallone Milch bei Unters. von 25 ccm Milch), wenn man wie folgt verfährt: Man koaguliert 25 ccm Milch mit 0,2 ccm Eg. bei 50°, gießt die Fl. ab, preßt den Nd. aus, zerkleinert ihn möglichst durch starkes Schütteln in einer Flasche u. läßt ihn über Nacht mit 75 ccm Ä. stehen. Dann verdampft man die äth. Lsg., die das Fett u. das vorhandene Annatto enthält, zur Trockne, macht sofort alkal. mit 6 ccm 0,1-n. NaOH, mischt gut u. gibt auf ein feuchtes 9 ccm-Filter. Ist alles W. abgelaufen, wäscht man das ausgebreitete Filter zu Entfernung des Fettes mit h. W. u. läßt an der Luft trocknen. Ist Annatto zugegen, so ist das Filterpapier orange gefärbt; diese Färbung muß mit $SnCl_2$ oder mit 5%ig. Citronensäure in rosa übergehen. Zeit u. Licht sind auf diesen Nachweis ohne Einw. (Analyst **50**. 549—50. 1925.) Rühle.

E. Arbenz, *Zum Nachweis der gebleichten Mehle.* Das Bleichen der Mehle ist keine Veredelung des Prod., sondern bedeutet eine Täuschung des Verbrauchers. Zum Nachweise bewährte sich besonders das Verf. von Griess v. Ilosvay (König III. 2. 523), das näher beschrieben wird. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 200 bis 201. 1925.) Groszfeld.

C. E. Mangels, *Bericht über Aschenbestimmung in Getreideerzeugnissen.* Empfohlen wird Veraschung bei 550° im Muffelofen, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Asche an keiner Stelle schmelzen kann. Durch Zusatz von Ca-Acetat wird die Asche bedeutend schwerer schmelzbar, so daß man die Temp. auf 750 bis 1000° steigern kann u. statt in 14 Stdn. bereits in 2—3 Stdn. eine fertige Asche erhält; je nach Mehlsorte genügten 5—20 mg CaO, um das Schmelzen zu verhindern. Weitere Verss. hierüber scheinen erwünscht. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**. 671—75. 1925. Fargo, N.-Dak., Agricultural Experim. Station.) Groszf.

Hanns Eckart, *Schnellbestimmung des spezifischen Gewichtes von Tomatenmark.* Unter Hinweis auf die Unterss. von Bigelow u. Fitzgerald (Journ. Ind. and Engin. Chem. **7**. 602; C. **1915**. II. 634) wird eine Tabelle zur Berechnung von D^{20} u. Trockensubstanzgehalt aus der Lichtbrechung angegeben. Die refraktometr. Best. bietet erhebliche prakt. Vorteile. (Konserven-Ind. **12**. 597—99. 1925. München.) Groszfeld.

Wilhelm Müller, *Nachprüfung des Verfahrens von Auerbach und Bodländer zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig.* Das Verhältnis Fructose : Glucose erwies sich als sehr schwankend, war bei einigen Proben sogar kleiner als beim Kunsthonig. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 198—200. 1925. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) Groszfeld.

Hanns Eckart, *Die Refraktometrie als Hilfsmittel zur Untersuchung von Fruchtsäften.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 196—204. 1925. München. — C. **1925**. II. 1317.) Rühle.

H. A. Lepper und **H. C. Waterman**, *Eine Methode zur raschen und genauen Bestimmung des Fettes in Kakaoprodukten.* Es wird eine Behandlung mit PAe. empfohlen, die im wesentlichen der deutschen amtlichen Methode (vgl. W. Lange, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **50**. 149; C. **1915**. II. 1089) entspricht. Es wird gezeigt, daß dieses Verf. der bisherigen amtlichen Methode an Schnelligkeit, Einfachheit u. Genauigkeit überlegen ist. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**. 705—10. 1925. Washington, Food Control Lab., Bureau of Chemistry.) Groszfeld.

Walter F. Baughman, *Nachweis von Cocos- und Palmkernöl in Kakaobutter und Fett aus Milchschokolade.* 5 g der Probe werden mit 10 ccm alkoh. KOH verseift, der A. verdampft, die Seife in 5 ccm W. gel. abermals verdampft, in 100 ccm W. gel. u. bei Zimmertemp. unter Rühren 100 ccm gesätt. NaCl-Lsg. zugesetzt. Nach 15 Min. unter zeitweiligem Umrühren wird filtriert. Zu 100 ccm Filtrat setzt man unter Rühren abermals 100 ccm NaCl-Lsg. u. läßt wieder 15 Min. stehen u. filtriert von dem geringen Nd. ab. Das Filtrat wird bei Ggw. von Cocosöl oder Palmkernfett beim Ansäuern mit HCl trübe oder milchig u. bleibt bei reiner Kakaobutter (Blinder Vers.!) klar. Milchfett verhält sich ähnlich wie Cocosfett, von welchem sich noch 10% gut nachweisen ließen. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**. 703—05. 1925. Washington, D. C., Bureau of Chemistry.) Gd.

Heinrich Fincke, *Kleine Beiträge zur Untersuchung von Kakaobohnen und Kakaoerzeugnissen.* III. Mitt. (II. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **48**. 293; C. **1925**. I. 782.) Die früheren (l. c.) Angaben über verschiedene Kakaorohbohnen werden ergänzt u. um die Unters. von Kakoamassen, Kakaokeimen u. Kakaokeimfett erweitert. Weiter wird gesprochen über den Sandgehalt des Kakaopulvers als Reinheitsmerkmal, über die Fetteigenschaften der Kakaobohnen u. Kakaoerzeugnisse als Merkmale für Güte u. Reinheit u. über den Nachweis von Kakaopulververfälschungen durch chem. Unters. des Schlämmrückstandes. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 205—20. 1925. Köln.) Rühle.

A. Schmid, *Die Prüfung und Beurteilung der Eikonserven hinsichtlich Verdorbenheit.* Eine Ware mit einem Säuregrade von 40 ist nicht mehr als n. Handelsware anzusehen. Zur Best. werden nach **Sudendorf** (Privatmitt. an den Vf.) 1—2 g lufttrockne Substanz mit 30—60 ccm Ä.-A. (vorher gegen Phenolphthalein neutralisiert) einige Min. schwach erwärmt. Dann wird rasch mit 0,1-n. NaOH bis zur kräftigen Rotfärbung gegen Phenolphthalein titriert, bis diese wenigstens $^1/_2$ Min. bestehen bleibt. War ein Überschuß an NaOH zugesetzt, so wurde die Titration wiederholt. Bei langsamem Titrieren stören die sauren Phosphate. — Eine Nachprüfung ergab Brauchbarkeit u. genügende Sicherheit des Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 137—43. 1925. Frauenfeld.) Groszfeld.

Harry F. Fulton und **John J. Bowman**, Washington, Col., V. St. A., *Konservieren von frischen Früchten und anderen Vegetabilien.* Man befeuchtet die Oberfläche der Früchte etc. mit einer Lsg., welche 5 Gewichtsteile Borax u. 0,43 Gewichtsteile H_2SO_4 in 100 Gewichtsteilen W. enthält. (**A. P. 1560559** vom 14/9. 1925, ausg. 10/11. 1925.) Oelker.

Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren, um safthaltige Pflanzenstoffe haltbar zu machen.* Es werden stabförmige Heizkörper horizontal in die Pflanzenstoffe eingebettet u. dabei gleichzeitig als Elektroden verwendet, um einen elektr. Strom durch die Pflanzenstoffe senden zu können. — Die Heizkörper können ferner dazu benutzt werden, Gase oder Fll. in die Pflanzenmasse einzuführen, die sie erhitzen, sterilisieren, ihr Nährstoffe zuführen oder ihre Teile zusammenkleben. (**Schwz. P. 106486** vom 6/11. 1923, ausg. 1/12. 1924. D. Prior. 23/11. 1922.) Oelker.

Harry R. Fulton und **John J. Bowman**, Washington, Columbia, *Verhinderung des Faulens von Citrusfrüchten.* Man behandelt die frischen Früchte bei 120° mit einer wss. Lsg. von $LiCO_3$. (**A. P. 1560558** vom 11/9. 1925, ausg. 10/11. 1925.) Oel.

Rehmann & Co., Biel (Schweiz), *Sterilisieren und Konservieren von Nahrungs- und Genußmitteln.* Die zu behandelnden Stoffe, wie Früchte, Gemüse, Fleisch, werden in ein mit einem dampfdurchlässigen Deckel abgeschlossenes Konservierungsgefäß gebracht, worauf dieses in einen als Dampferzeuger wirkenden Sterilisier-

app. eingesetzt wird, so daß der Inhalt des Gefäßes unmittelbar der Wrkg. von Heißdampf ausgesetzt u. dadurch gekocht u. sterilisiert wird. — Nach genügender Sterilisation wird der durchlässige Deckel entfernt u. durch einen luftdichten Abschluß ersetzt. (Schwz. P. 107137 vom 16/2. 1924, ausg. 16/12. 1924.) Oelker.

Conrad Engel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels* aus gegebenenfalls entbitterter Hefe nach Pat. 413414, 1. dad. gek., daß die Erhitzungstemp. des Gemisches von Fett u. Hefe in den Grenzen von ungefähr 180—220° gehalten wird. — 2. dad. gek., daß in Cellulosemembranen eingeschlossene andere Pflanzenstoffe, z. B. Kleie oder Hülsenfrüchte, nach ihm behandelt werden. — Es wird ein breiiges Prod. erhalten, das streichbar ist u. daher auf Brot genossen werden kann. (D. R. P. 421707 Kl. 53i vom 18/9. 1923, ausg. 17/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 413414; C. 1925. II. 363.) Oelker.

Kellogg Co., Battle Creek, Michigan, übert. von: **John Leonard Kellogg**, Battle Creek, *Kleienahrungsmittel.* (Can. P. 248348 vom 26/2. 1923, ausg. 31/3. 1925. — C. 1924. II. 2709 [J. L. Kellogg].) Kausch.

Industrial Appliance Co., Chicago, übert. von: **Frederick L. Dunlap**, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Weizenmehl.* Die Eigenschaften des Mehles (Backfähigkeit, Farbe etc.) werden dadurch verbessert, daß man es mit sauren Agentien, z. B. Cl-Gas oder HCl-Gas behandelt u. zwar in dem Maße, daß die Aciditât des Mehles bis zu einem Punkt gesteigert wird, der zwischen $p_H = 5$ u. $p_H = 3$ liegt. Außer dem Mehl kann auch der daraus bereitete Teig mit Säuren behandelt werden. (Vergl. auch C. 1922. IV. 901. F. L. Dunlap.) A. P. 1560045 vom 25/7. 1923, ausg. 3/11. 1925.) Oelker.

William Stein, St. Louis, Missouri, *Chlorgaskontrollvorrichtung für das Bleichen des Mehles*, bestehend aus einem durchsichtigen graduierten Anzeigerohr mit offenem Oberteil, das ein Vol. einer Fl. (W.) enthält, durch die das Gas geleitet wird. Die obere Öffnung wird durch einen Deckel verschlossen, von dem aus ein durchsichtiges unten offenes Rohr in das Anzeigerohr herabreicht, durch das das Gas in die Fl. eingeführt wird. Mit diesem App. ist ein Trennapp. verbunden, der aus einem geschlossenen Behälter besteht, aus dem das Cl_2 unter Abscheidung der aufgenommenen Fl. durch ein hineinragendes unten offenes Rohr nach der Verbrauchsstelle abgeleitet wird. (A. P. 1562380 vom 22/9. 1924, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

Nicolas Navrotzky, Frankreich (Seine), *Gewinnung von Alkohol aus den beim Backen von gegorenem Teig sich entwickelnden Dämpfen.* — Die Dämpfe werden durch Kühlschlangen oder Kondensatoren o. dgl. bekannter Art geleitet, worauf das erhaltene Kondensat einer Rektifikation unterworfen wird. (F. P. 596083 vom 17/2. 1925, ausg. 15/10. 1925.) Oelker.

Klaas Polstra, Leeuwarden, *Verfahren zum Backen von lange frisch bleibendem Brot.* Dem Brotteig wird vor dem Backen Gelatine, Agar-Agar o. dgl. beigemischt. (Holl. P. 13609 vom 24/3. 1923, ausg. 17/7. 1925.) Oelker.

Ward Baking Co., New York, *Herstellung von Brot.* Man unterwirft den hefehaltigen Teig während des Durchknetens der Einw. eines oxydierenden Gases unter Druck u. überläßt ihn hierauf der Gärung. Als oxydierende Gase kommen z. B. komprimierte Luft, komprimierter O oder ein Gemisch von O u. N in Betracht. — Die Farbe u. Textur des Brotes wird verbessert. (Schwz. P. 102263 vom 2/2. 1921, ausg. 1/12. 1923. A. Prior. 21/4. 1924.) Oelker.

S. H. Perky, Batavia, N. J., *Nahrungsmittelherstellung.* Gekochter *Weizen* wird zu einem Streifen mit geriefter Oberfläche geformt. Das Ende des Streifens läßt man flach. (E. P. 239918 vom 16/6. 1924, ausg. 15/10. 1925.) Kausch.

Josef Häusler, Wien, *Erzeugung hochwertigen Mehls aus Mais*, dad. gek., daß der trocken gröblich geschrotene Mais in Schwemmvorr. von den Keimen befreit

u. einem Weichverf. unter Ansäuerung unterworfen wird, worauf nach Neutralisation das geweichte Maisschrot getrocknet u. nach Bedarf von der Kleie durch bekannte Mittel befreit u. vermahlen wird. — 2. dad. gek., daß das Weichen des geschrotenen u. von den Keimen befreiten Maises mit säurehaltigen Lsgg. bei Temp. von etwa 70—90° vorgenommen wird. — Es wird durch dieses Verf. nicht nur die exakte Scheidung zwischen nährstoffreichen u. nährstoffarmen Substanzen des Maises gewährleistet, sondern überhaupt erst die vollkommene Aufschließung der Stärkekörner ermöglicht. (**D. R. P. 421870** Kl. 53k vom 6/10. 1918, ausg. 20/11. 1925.) Oelker.

Josef Häusler, Wien, *Erzeugung hochwertiger Mehle aus Mais und anderen Getreidesorten* durch Zerstäubung der in breiiger Form aufgeschlossenen Frucht, dad. gek., daß der zerstäubte Brei mit einem Trocknungsluftstrom in einer Kammer derart zusammengeführt wird, daß sich in dieser Kammer jedes einzelne Teilchen des Breies in ein- u. derselben fortschreitenden Richtung bewegt u. die Mehl-, Kleber- u. Kleiebestandteile nach ihren spez. Gew. getrennt auf den Boden der Kammer niederfallen u. so aus der Kammer entfernt werden können. — 2. dad. gek., daß die Aufschließung der Frucht unter Zusatz von säurehaltigen, insbesondere salzsäurehaltigen Lsgg. vorgenommen wird. — Die Prodd. behalten ihre natürliche Beschaffenheit u. werden in idealer Weise sortiert. (**D. R. P. 421871** Kl. 53k vom 21/12. 1918, ausg. 20/11. 1925.) Oelker.

Industrial Waste Products Corporation, Dover, Del., übert. von: **Walter H. Dickerson**, East Orange, New-Jersey, *Konzentrieren und Trocknen von Fruchtsäften.* Man konz. die Fruchtsäfte durch Ausfrierenlassen des darin enthaltenen W. u. trocknet dann das Konzentrat durch Zerstäuben desselben in h. Gasen. (**A. P. 1562309** vom 2/8. 1922, ausg. 17/11. 1925.) Oelker.

Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon (Schweiz), *Haltbarmachung von organischen Flüssigkeiten aller Art.* — Es wird Dampf, der ev. überhitzt sein kann, unmittelbar in die Fll., z. B. *Fruchtsäfte*, eingeleitet, wobei der Dampf kondensiert wird u. das gebildete W. sich mit der Fl. vermischt. — Man kann auch gleichzeitig mit dem Dampf Luft durch die Fl. leiten, wodurch eine Verbesserung des Geschmacks erzielt wird. (**Schwz. P. 101391** vom 12/9. 1922, ausg. 17/9. 1923.) Oelker.

Eudo Monti, Turin, *Einrichtung zur Herstellung von Fruchtsirupen mit dem natürlichen Aroma der Früchte.* Die Einrichtung besteht aus einem rotierenden, zur Konz. der Fruchtsäfte dienenden Gefrierapp. u. einem mit diesem verbundenen Verdampfer, in dem eine weitere Konz. der Säfte bei niedriger Temp. im Vakuum erfolgt. (**Schwz. P. 102749** vom 20/10. 1922, ausg. 2/1. 1924.) Oelker.

F. Kündig Jun. & Cie., Schweiz, *Herstellung von coffeinfreiem Kaffee.* Die rohen, ganzen Kaffeebohnen werden in einem Autoklaven unter einem Druck von 22 at mit KW-stoffen, wie Bzn., Toluol o. dgl., oder mit Ketonen oder mit Alkoholen (Allyl-, Propylalkohol), event. unter Mitwrkg. von Alkalien oder organ. Säuren, behandelt. (**F. P. 597392** vom 28/4. 1925, ausg. 19/11. 1925. Schwz. Prior. 6/5. 1924.) Oe.

Schweizer & Cie., Thun (Schweiz), *Gewinnung von coffeinfreiem Kaffee.* Die Kaffeebohnen werden mit Aceton extrahiert, nachdem man den Verband des Koffeins mit der Gerbsäure vorher durch Behandlung der rohen Bohnen mit 1%ig. NH_3-Lsg. im Vakuum gelockert hat. (**Schwz. P. 100167** vom 4/12. 1922, ausg. 2/7. 1923.) Oelker.

Albin Klinger, Kreuzlingen (Schweiz), *Herstellung eines Kaffeewürfels.* Man bringt gemahlenen Kaffee in einen Behälter, gibt so viel lauwarmes W. hinzu, daß der Kaffee in dem W. liegt, hält den Behälterinhalt einige Zeit unter Wärme (40 bis 60°), trennt dann den Extrakt von dem Kaffeemehl u. dickt den ersteren so weit ein, daß eine feste M. entstanden ist. Diese wird gemahlen u. in Würfel gepreßt. (**Schwz. P. 102266** vom 12/2. 1923, ausg. 16/11. 1923.) Oelker.

Guaranty Egg Corporation, Newark, übert. von: **Clifford C. Shafer**, Newark, New Jersey, *Mittel zum Konservieren von Eiern*, welches aus einem fl. Gemisch von einer Kohlenhydratlsg. (Zucker o. dgl.), einem farblosen Öl (Mineralöl), geruchlosem Harz oder Wachs u. raffiniertem Burgunderpech besteht. Die Eier werden in die erwärmte Mischung eingetaucht u. dann abgekühlt. (**A. P. 1562854** vom 3/5. 1923, ausg. 24/11. 1925.) Oelker.

Christian Falck-Løndahl, Odense, Dänemark, *Konservieren von Eiern*. Die Eier werden in Sand eingelegt, dem mineralische Stoffe, wie z. B. wasserfreier Gips, pulverisiertes CaO u. dgl. zugesetzt sind. (**N. P. 39537** vom 28/6. 1923, ausg. 18/8. 1924.) Oelker.

Emil Wegmann, Wigoltingen (Thurgau, Schweiz), *Herstellung von Eiweißmilch*. (**Schwz. P. 102530** vom 3/11. 1922, ausg. 1/12. 1923. — C. **1925**. I. 2264.) Oelker.

Emil Wegmann, Wigoltingen (Thurgau, Schweiz), *Herstellung von Eiweißmilch*. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise abgeändert, daß man der Vollmilch vor dem Labzusatz unter Rühren Mehl zusetzt. Es soll dadurch die Verdaulichkeit des Prod. verbessert werden. (**Schwz. P. 102910** vom 20/12. 1922, ausg. 2/1. 1924. Zus. zu Schwz. P. 102530; vorst. Ref.) Oelker.

William Faehndrich, Brooklyn, N. Y., *Behandlung von Käse*. Man schneidet den Käse in kleine Stücke, erwärmt diese in einem Wasserbade, bis eine teigartige M. entstanden ist, gibt Salz u. Milchzucker hinzu, impft die Mischung mit einer Reinkultur von Bacillus bulgaricus o. dgl. u. verpackt sie in Hüllen aus paraffiniertem Papier. Der so behandelte Käse hat große Ähnlichkeit mit Camembert- oder Brie-Käse. (**A. P. 1561781** vom 4/8. 1923, ausg. 17/11. 1925.) Oelker.

Eduard Notz, Hämikon (Luzern, Schweiz), *Erwärmen von Milch in Käsekesseln*. Es wird unter Benutzung eines billigen elektr. Nachtstromes eine Fl. erhitzt u. diese während der Tageszeit zur Ewärmung von in den Käsekessel eingebrachter Milch verwendet. — Die Einrichtung zur Durchführung des Verf. besitzt einen Käsekessel, welcher in eine Wanne eingebaut ist, in die eine von einem elektr. heizbaren Flüssigkeitsbehälter ausgehende Leitung mündet, so daß durch Einführen von h. Fl. in den den Käsekessel umgebenden Raum der Kessel bezw. in diesen eingebrachte Milch erwärmt wird. (**Schwz. P. 103211** vom 3/3. 1923, ausg. 1/4. 1924.) Oelker.

Johann Tengler, Tägermilen (Thurgau, Schweiz), *Herstellung eines schnell reifenden Käses*. Man mischt einer in einem Behälter befindlichen Magermilch Bacillen bei, welche die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure bewirken. Hierauf entfernt man durch Erwärmen u. Pressen den größten Teil der Fl. aus der ausgeschiedenen Käsemasse, zerkleinert die letztere, setzt ihr kohlensäurehaltige Substanzen, z. B. $NaHCO_3$, zu u. schm. das ganze durch Erhitzen zu einer streichfertigen M. — Um einen Fettkäse zu erhalten, kann man der M. vor dem Schmelzen ein Fett zusetzen. (**Schwz. P. 102017** vom 31/10. 1922, ausg. 1/11. 1923.) Oelker.

O. Meyer-Keller & Co., Luzern (Schweiz), *Haltbarmachen von pflanzlichen Stoffen, insbesondere safthaltigem Grünfutter mittels des elektrischen Stromes*. (Kurzes Ref. nach F. P. 582795; C. **1925**. I. 2597.) Es wird ein unisolierter Heizkörper in beliebiger Form, welcher an die Niederspannungswicklung eines Transformators leicht lösbar angeschlossen ist, in die Futtermasse eingebettet; zweckmäßig wird die Wicklung so dimensioniert, daß beim Anschluß der Primärwicklung des Transformators ein Strom von so niedriger Spannung entsteht, daß Stromübergang nach dem Futtermittel nicht oder nur in ganz unwesentlichem Maße stattfindet, eine Gefährdung der Bedienung also in keiner Weise eintreten kann. — Die Erwärmung der Futtermasse vollzieht sich sehr schnell. (**Schwz. P. 106487** vom 20/11. 1923, ausg. 1/12. 1924. D. Priorr. 18/6. u. 25/9. 1923.) Oelker.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

George E. Ludwig, *Katalytische Wirkung von Blei und Mangan beim Trocknen von chinesischem Holzöl.* Die Verss. ergaben, daß die beste Wrkg. bei einem Mn-Gehalte von 0,03%, bei einem Pb-Gehalte von 0,26% lag. (Ind. and. Engin. Chem. 17. 1160—61. 1925. Notre Dame [Ind.]) Grimme.

G. F. A. Stutz, H. A. Nelson und **F. C. Schmutz**, *Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ölen bei Belichtung.* Das Schrifttum über den Chemismus des Trocknens von Ölen wird eingehend besprochen, woraus hervorgeht, daß von den ungesätt. Fettsäuren während des Trockenvorganges unter Einw. der Belichtung H_2O_2 entwickelt wird u. daß die Stärke der Entw. ungefähr proportional der Trockenkraft des betreffenden Öles ist. Die Trockn. u. die H_2O_2-Entw. läßt sich beschleunigen durch Bestrahlen des Öles mit einer Hg-Dampflampe. Vff. haben diese Vorgänge eingehend studiert u. die Stärke der H_2O_2-Entw. fortlaufend durch photograph. Trübungsbilder verfolgt. Es ergab sich, daß eine 0,01%ig. H_2O_2-Lsg. ungefähr den gleichen Effekt hat, als ein 1 Stde. belichtetes Leinöl. Je höher der Gehalt des Öles an freier Säure, desto stärker die H_2O_2-Entw. Mit den Trübungsbildern wurde auch noch der Einfluß von Feuchtigkeit, von Metallfarben u. Metallseifen auf die H_2O_2-Entw. u. somit auf die Trockenkraft näher studiert. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen mitgeteilt. (Ind. and. Engin. Chem. 17. 1138—41. 1925. Palmerton [Pa.]) Grimme.

Maximilian Toch, *China-Holzöl.* Die Gewinnung geschieht noch auf sehr primitive Art u. Weise, daher die Qualitätsunterschiede. Ein besonderes Hankowöl gibt es nicht. Je höher die SZ., um so langsamer polymerisiert das Öl. Die Unters. geschieht am sichersten mittels Best. der D. u. der Refraktion. Vf. berichtet über Laboratoriumsverss. zur Raffination. Bleichung geschieht am besten mit 5% Fullererde oder mit einer Fullererde-Kohlemischung. — In Amerika sind einige erfolgreiche Anbauverss. gemacht worden. Das Öl (64% Extraktionsausbeute) war fast wasserhell, hatte $D._{15,5}$ 0,940, SZ. 0, VZ. 194,3, Jodzahl (Wijs) 166,6, n_D^{25} = 1,5193, Brownsche Erhitzungsprobe 9¼ Minute. — An Hand zweier Tabellen wird gezeigt, wie D., n_D u. Dispersion des Holzölzes durch 5—15% der verschiedenartigsten fremden Öle beeinflußt werden, was zum Nachweis von Verfälschungen dienen kann. Auch die Erhitzungsprobe kann herangezogen werden. Die Methode von Worstall ist beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 511—12. 517—18. 527—28. 1925.) Heller.

Heinrich Riemer, *Die Autoklavenspaltung und ihre Apparate.* Kurze Kennzeichnung der Entw. der industriellen Fettspaltung, sowie ihrer theoret. Deutung durch Harkins u. Langmuir. Die Brauchbarkeit eines Spaltverf. läßt sich nur von Fall zu Fall beurteilen. — Beschreibung der für Autoklaven verwendeten Metalle, ihrer Vorzüge u. Nachteile. Das von Böhm vorgeschlagene, an sich sehr widerstandsfähige weiße Gußeisen ist für hohe Drucke ungeeignet. Vf. fand eine (nicht näher beschriebene) *Al-Legierung* als besonders gut geeignet, da sie weder durch Fettsäuren oder durch das Kondenswasser angegriffen wurde, noch gefärbte Seifen bildet. Auch ZnO oder MgO griffen nicht an. Die Verarbeitbarkeit ist gut. — Bezüglich des Spaltungsprozesses bestätigt Vf. die Angaben von Böhm, daß eine Vorreinigung der Fette durch klärendes Absitzenlassen genügt, wenn bei 25—35 at gespalten wird. Nachdunkelung u. schlechtere Spaltergebnisse wurden nicht beobachtet. Kritik der Verff. von Lach u. von Böhm (Oe. P. 81046). Nach Verss. des Vf. beträgt die Spaltdauer bei 50% W.-Zusatz u. 15—18 at etwa 8,5 Stdn. Die Schwierigkeiten bei dem Böhmschen Verf. will Vf. durch sein durch Oe. P. 101041 geschütztes Hochdruckverf. überwinden, das eingehend beschrieben wird. Vorteile: Druck von 18—25 at, keine Anhydridbildung, keine Vorreinigung, Duftlos-

machung u. damit Möglichkeit der Verarbeitung aller Rohstoffe, insbesondere der Trane. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 653—55. 701—03. 720—22. 736—39. 1925. Wien.) Heller.

Hugo Kühl, *Textilseifen.* Außer Spezialwaschmitteln werden die für tierische, pflanzliche u. künstliche Fasern in Betracht kommenden Seifen besprochen. (Zeitschr. f. ges. Textilind. **28**. 588—90. 1925. Berlin-Schmargendorf.) Süvern.

S. H. Bertram, J. P. K. van der Steur und **F. Verhagen**, *Vereinfachung der Cocos-Butterbestimmung in Margarine.* Auf das Verf. der Vff. (vgl. Chem. Weekblad **20**. 610; C. **1924**. II. 562) waren ohne Einfluß: Temp. u. Dauer der Verseifung, Menge Glycerin, Stehen der Ndd. bei 20°, genaue Neutralisation der Lsgg. (2 ccm 0,1-n. Säureüberschuß zulässig), Geschwindigkeit u. Gefäßraum bei der Dest. Bei der Niederschlagung der Mg.-Seifen genügte direkter Zusatz der $MgSO_4$-Lsg. u. Rühren bei 70—80° für 10 Min. (ohne Rühren A-Zahlen um 0,5 höher, B-Zahlen gleich). Stehenlassen des Mg-Nd. bei verschiedenen Tempp. (12,5—25,0°) bewirkte für 1° Temperaturerhöhung Abnahme der A-Zahl um 0,016, der B-Zahl um 0,018, der Ag-Nd. für 1° Temperaturerhöhung Abnahme der A-Zahl um 0,035, der B-Zahl um 0,002. Verss. mit reiner *Buttersäure* ergaben bei der Dest. stets eine Ausbeute von 96,1—96,6%, unabhängig von der Größe der Apparatur. Das Verf. erwies sich zur Butterbest. als sehr genau, Abweichungen nur bis 0,8% des Fettgemisches. (Chem. Weekblad **22**. 549—50. 1925. Centraal Lab. van den Berghs Fabrieken.) Groszfeld.

Robert M. Chapin, *Fundamentale Grundlagen der Waschwirkung bestimmt mit der Graphitprobe.* Die Graphitprobe ist von Vf. eingehend studiert worden, um die Zusammenhänge zwischen Deflockulation u. Waschkraft festzustellen. Untersucht wurden der Einfluß von krystalloider u. kolloidaler Seife, freier Fettsäure, saurer Seife, Natur der Fettsäuren u. des Alkalis. Die Resultate sind in Kurvenbildern mitgeteilt. Bisher wurde mit Sicherheit festgestellt, daß die kolloidale Seifenfraktion sich inbezug auf die Waschkraft inert verhält. Die Verss. werden fortgesetzt u. sollen noch auf Gelatine, Saponin u. Akaziengummi ausgedehnt werden. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1187—91. 1925. Washington [D. C.].) Gri.

Reinhard Danneberg, Berlin, *Geheizter Schmelzrost*, 1. dad. gek., daß sich die Rostelemente nach oben in ihrem Querschnitt verjüngen oder sich nach unten verjüngende Schmelzräume bilden. — 2. dad. gek., daß die Roststäbe mit Rippen versehen sind. — Der Schmelzrost soll insbesondere zum Schmelzen von Fetten dienen; er hat den Vorzug, daß das Schmelzgut stets in inniger Berührung mit den h. Oberflächen des Rostes bleibt. (D. R. P. 421857 Kl. 23a vom 16/11. 1923, ausg. 21/11. 1925.) Oelker.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Gewinnung von tierischen Ölen und Fetten*, dad. gek., daß die Rohmaterialien in einer schnellaufenden Schlagstiftmühle bearbeitet werden, worauf die Abscheidung des Öles oder Fettes ohne Schmelz- bezw. Preßprozeß durch einfache mechan. Maßnahmen, wie Abfiltrieren, Schleudern usw. vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß das die Zerkleinerungsvorr. verlassende Gut in W. geleitet wird, dessen Temp. etwas oberhalb des F. des zu gewinnenden Fettes liegt, so daß das letztere aufschwimmt, während sich die Gewebeteile u. Zellreste absetzen. (D. R. P. 422585 Kl. 23a vom 8/10. 1924, ausg. 4/12. 1925.) Oelker.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Stanislaus Deichsel** und **Hermann Weyland**, Elberfeld), *Darstellung von Fetten* aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl, dad. gek., daß man vorwiegend laurinsäurehaltige Fettsäuregemische in die entsprechenden Methylketone überführt, diese Ketone einem oxydativen Abbau unterwirft u. die so erhältlichen

Fettsäuregemische in der üblichen Weise in die Glykol- bezw. Glycerinester überführt. — Es werden geruch- u. geschmacklose Fette erhalten, die allen Ansprüchen auf leichte Zuführbarkeit u. gute Bekömmlichkeit für den menschlichen Organismus genügen. (D. R. P. **422687** Kl. 12o vom 12/4. 1924, ausg. 7/12. 1925.) Oelker.

Arlington Mills, Lawrence, Mass., übert. von: **Hugh Christison**, Methuen, Mass., und **Clarence L. Nutting**, Salem, New Hampshire, *Entfernen von freiem Schwefel aus Fetten.* Man trägt das schwefelhaltige Fett unter Rühren in eine h. wss. Lsg. eines neutralen Alkalisulfits ein, wobei auf jedes Pfund S 6 Pfund Alkalisulfit zu verwenden sind. Man kocht dann die M. eine $^1/_2$ Stde. u. verwandelt dadurch den S in $Na_2S_2O_3$, das sich beim Abkühlen u. Stehenlassen der Emulsion in Form einer wss. Lsg. unter der Fettschicht abscheidet u. von dieser getrennt wird. (A. P. **1561911** vom 3/6. 1921, ausg. 17/11. 1925.) Oelker.

Otto C. Strecker, Darmstadt (Erfinder: **Ottheinrich Strecker**), *Waschmittel für das beim Gummidruckverfahren zum Übertragen der Farbe von der Druckform auf die zu bedruckende Fläche dienende Gummituch*, bestehend aus *Ricinusöl* in reiner, gel. oder emulgierter Form, ohne oder mit Zusätzen oder mit anderen Fll. gemischt; Waschmittel nach Anspruch 1, bestehend aus einer Lsg. von Ricinusöl in A.; Waschmittel nach Anspruch 1, bestehend aus einer Emulsion von Ricinusöl in W. ohne oder mit einem Zusatz. — Das Waschmittel löst die Farbe gut, bringt den Gummi nicht zum Quellen u. greift die menschliche Haut nicht an. (D. R. P. **419214** Kl. 151 vom 22/7. 1924, ausg. 21/9. 1925.) Franz.

Jules Dreher, Seine, Frankreich, *Mittel zum Reinigen von Händen, Leinen, Holz o. dgl.* Es besteht aus einer Mischung von Seife, $NaHCO_3$, W., Glycerin u. einem Riechstoff. (F. P. **594686** vom 30/5. 1924, ausg. 17/9. 1925.) Franz.

Lucien Garnot, Frankreich, *Reinigungsmittel für Gewebe, Kleider usw.* bestehend aus einem flüchtigen, brennbaren Lösungsm. (z. B. Mineralöl, PAe., A. o. dgl.) u. einem nichtbrennbaren flüchtigen Mittel (wie CCl_4), welchem Gemisch ein Parfüm zugesetzt wird. (F. P. **597163** vom 9/8. 1924, ausg. 14/11. 1925.) Ka.

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

S. A. Shorter, *Thermodynamisches der Wasserabsorption durch Textilstoffe.* Es lassen sich quantitative Beziehungen aufstellen zwischen der Wärme der Wasserabsorption, der Feuchtigkeitsaufnahme, Feuchtigkeit u. Temp. Verschiedene Berechnungen. (Journ. Textile Inst. **15**. T 328—36. 1925.) Süvern.

Winter, *Die Herstellung wasserdichter Gewebe in England während und nach dem Kriege.* Zusammenstellung nach der Patentliteratur. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 585—86. 599—600. 1925.) Süvern.

George Alfred Rea Foster, *Die Wirkung des Öffnens auf den Baumwollstapel.* Durch Messung an verschiedenen Baumwollsorten wurde gefunden, daß das Öffnen der Ballen die Länge des Stapels nicht verändert u. auch die Haare nicht schwächt. (Journ. Textile Inst. **15**. T 363—70. 1925.) Süvern.

Albert Adderley, *Die physikalischen Ursachen des Glanzes von Baumwolle.* Die Feinheit einer Baumwolle hat mit dem Glanz nichts zu tun, er hängt lediglich von der Querschnittsform der Faser ab. Fasern mit annähernd rundem Querschnitt zeigen mehr Glanz als flache. Darauf beruht auch der höhere Glanz der mercerisierten Faser, besonders der unter Spannung mercerisierten. In dem untersuchten Material fand sich nicht 1 Muster mit wirklich rundem Querschnitt. Es ist anzunehmen, daß die Wrkg. des Mercerisierens sich noch erhöhen läßt durch Verbesserung der Mercerisierbedingungen oder durch bessere Auswahl des Rohstoffs. (Journ. Textile Inst. **15**. T 195—206. 1925.) Süvern.

Paul Douglas Vincent, *Die Wirkung einer Behandlung mit Schwefelsäure auf die Bruchfestigkeit von Baumwolle.* Die Wrkg. von H_2SO_4 verschiedener Konz. bei gewöhnlicher Temp. wurde bei Haaren u. Garnen untersucht. Die Festigkeit des einzelnen Haars sinkt direkt proportional der Konz. der Säure, Baumwolle wird vollkommen zerstört durch Säure, die 77 g in 100 ccm enthält. Die krit. Konz. der Säure liegt für amerikan. u. ägypt. Baumwolle bei etwa 20 g in 100 ccm. Kochen im Kier erhöht die Bruchfestigkeit unbehandelten Garns, setzt sie aber bei Garnen, die mit schwacher Säure behandelt sind, noch weiter herab. (Journ. Textile Inst. **15**. T 281—90. 1925.) Süvern.

Alexander Robert Urquhart und **Alexander Mitchell Williams**, *Die Feuchtigkeitsverhältnisse von Baumwolle. Wasseraufnahme roher und mit Natronlauge abgekochter Baumwolle bei 20°.* Wird Baumwolle einer Atmosphäre von gegebener Temp. u. Feuchtigkeit ausgesetzt, so ergeben sich 2 Werte für die aufgenommene Feuchtigkeit, ein höherer, wenn die Baumwolle anfangs feuchter war als die Atm., u. ein niedrigerer, wenn sie trockner war. Die Feuchtigkeitsaufnahme ist abhängig von vorheriger h. Behandlung. Baumwolle, die auf 110° erhitzt ist, nimmt weniger Wasserdampf auf. Mit NaOH-Lsg. gekochte Baumwolle nimmt in feuchter Atm. erheblich weniger W. auf als rohe. (Journ. Textile Inst. **15**. T 138—48. 1925.) Sü.

G. O. Searle, *Eine Studie über Flachs und verwandte Pflanzen. III. Die mikroskopische Struktur angegriffener Fasern.* Untersucht man angegriffene Fasern mkr. bei verschiedenem auf das Objekt ausgeübtem Druck, so zeigen sich quer zur Längsachse verlaufende Streifen, in deren Richtung ein Zerfall der Faser stattfindet. An diesen Stellen hat eine Depolymerisation der Cellulose stattgefunden, Hydrolyse u. Oxydation führen dann zur Faserschwächung. (Journ. Textile Inst. **15**. T 371—83. 1925.) Süvern.

S. A. Shorter und **W. J. Hall**, *Die Feuchtigkeitsaufnahme von Wolle in verschiedenen Formen und ihre Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit und anderen Faktoren.* Die Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzunehmen wurde mit verschiedenen Wollsorten in verschiedenen Verarbeitungsformen bei einer relativen Feuchtigkeit von 44—90% u. bei 72° F. untersucht. Öl setzt die Feuchtigkeitsaufnahme herab, die Faser ist dabei mit einem nicht hygroskop. Stoff beladen. Bei Stücken zeigten sich große Unterschiede, die auf der Art der Fertigstellung beruhen. Die gefundenen Werte liegen zwischen 15 u. 17%. (Journ. Textile Inst. **15**. T 305—27. 1925.) Süvern.

Friedr. von Hößle, *Württembergische Papiergeschichte.* (Schluß zu Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 1253; C. **1925**. II. 2032.) (Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 1311—13. 1925.) Süvern.

Peteer, *Die Leistungsfähigkeit der Holländer.* Besonders günstiger Kraftverbrauch wurde bei Holländern festgestellt, bei denen die Walzen nicht scharf aufgesetzt wurden, die Umlaufzeit dagegen entsprechend lang war, der Boden zur Walze anstieg, die Walze breit u. kein Schaber vorhanden war. (Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 1305—06. 1925.) Süvern.

Rudolf Lorenz, *Theorie und Praxis der Harzleimung.* (Vgl. Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 636; C. **1925**. II. 1570.) Die Flockung im Holländer wird besprochen, Bilder von Flockungsreihen werden mitgeteilt. Angaben über die Wechselwrkg. zwischen Cellulose u. $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. Verss. über Harzleimung auf mechan. Wege werden mitgeteilt. Zusammenfassung. (Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 962—67, 1027 bis 1030, 1090—1093, 1214—16. 1925. Tharandt i. Sa.) Süvern.

Pritzker, *Bericht über die Tätigkeit der Kommission für Umhüllungs- und Schutzpapiere.* Analysenergebnisse, Untersuchungsgang u. Beurteilungsnormen. Die Papiere dürfen weder Qualität noch Haltbarkeit der Ware beeinträchtigen, müssen frei sein von As, Ba, Pb, Cd, Hg (außer $BaSO_4$ u. Zinnober). Zur Einhüllung von

Backwaren, Fleisch, Käse u. Speisefetten darf Makulatur u. abfärbendes Papier nicht verwendet werden. *Pergamentpapier* soll höchstens 3% Mineralstoffe u. 5% in W. l. Stoffe, weniger als 1,0% Sulfate, Chloride u. Zucker enthalten. Die sog. Schutzpapiere zur Verhütung der B. von Schimmel dürfen keine unzulässigen Konservierungsmittel wie H_3BO_3 enthalten. Für Salicylpapiere sind 0,15 g/qm Salicylsäure zu fordern. Das Entsprechende gilt für Papiere, die mit Benzoesäure imprägniert sind. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 170—92. 1925. Basel.) Groszfeld.

George Ernest Collins und **Alexander Mitchell Williams**, *Studien über das Anschwellen von Baumwollcellulosehaaren in Ätzkalilösungen.* In KOH-Lsg. zieht sich Baumwolle in der Länge ebenso zusammen wie in NaOH-Lsg., die Zunahme im Durchmesser ist halb so groß wie in NaOH-Lsg. Mit KOH-Lsg. mercerisierte Baumwolle fühlt sich weniger voll an u. färbt sich weniger tief als mit NaOH-Lsg. behandelte. Das Metallion hat also eine spezif. Wrkg. auf das Schwellen der Baumwolle, wie allgemein Ionen das Quellen von Kolloiden beeinflussen. (Journ. Textile Inst. **15**. T 149—56. 1925.) Süvern.

M. G. Luft, *Künstliche Seide. Technologie des Viscoseverfahrens.* Angaben über das Reifen der Viscose, Koagulieren u. Spinnen, Entschwefeln der Stränge. (Chem. Trade Journ. **77**. 480—81; Ind. and Engin. Chem. **17**. 1037—42. 1925.) Süvern.

W. J. Jenkins, *Kunstleder: mit besonderer Berücksichtigung seiner Herstellung aus Nitrocellulose.* Vf. gibt eine klare u. einfache Beschreibung der Kunstlederherst. Die besten Prodd. sind die aus Acetyl- u. Nitrocellulose. Auf verschiedene Weise präparierte Tuche werden maschinell mit einer Paste aus Nitrocellulose in einem Aceton-Alkohol-Benzolgemisch mit Pigmenten u. Ricinusöl (ca. 2 Tle. Pigment, $4^1/_2$ Tle. Ricinusöl, 3 Tle. Nitrocellulose) mehrmals überstrichen u. zwischendurch getrocknet; schließlich wird ein Narben aufgepreßt. Der Hauptnachteil des Kunstleders besteht in der geringeren Resistenz gegen Abschürfung. Vf. glaubt, daß in Hinblick auf den ständigen Fortschritt in wenigen Jahren mehr Kunstleder als natürliches erzeugt werden wird. (Chem. Age **12**. 628—29. 1925.) Riess.

Percy Herbert Clifford, **Lucy Higginbotham** und **Robert George Fargher**, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Bestimmung von Fett, Wachs und Harz.* Durch Extrahieren wird ein komplexes Gemisch erhalten, dessen Bestandteile durch Lösungsmittel nicht vollständig zu trennen sind. Chlf. löst am besten, zur Best. von Fett, Wachs u. Harz ist Extrahieren mit ihm in einem besonderen Soxhletapp. zu empfehlen, in welchem das zu extrahierende Gut durch die Lösungsmitteldämpfe auf den Kp. des Extraktionsmittels erhitzt wird. Zur Best. von Fett u. Wachs wird mit CCl_4 im gewöhnlichen Soxhletapp. extrahiert. (Journ. Textile Inst. **15**. T 120 bis 137. 1925.) Süvern.

Frederick Denny Farrow und **Sidney Maurice Neale**, *Viscositätsmessung von Lösungen von Baumwolle in wässerigen Cuprammoniumhydroxyd und ihre Wichtigkeit zur Beurteilung der Textilqualität.* Zu dem Referat C. **1924**. II. 776 ist nachzutragen, daß die beschriebene Viscositätsbest. zur Beurteilung etwa vorliegender Veränderungen der Baumwolle durch Säuren oder Oxydationsmittel herangezogen werden kann. Viscosität u. Stärke der Haare fallen ständig in dem Maße wie der chem. Angriff stärker wird. (Journ. Textile Inst. **15**. T 157—72. 1925.) Sü.

E. Ristenpart, *Die verschärfte Stabilitätsprobe.* Da es unvermeidlich ist, daß *Kunstseide* beim Färben mit Säure in Berührung kommt, wird vorgeschlagen, die Stabilitätsprobe erst vorzunehmen, nachdem auch der Rohseide die Säure einverleibt wurde, die für Erzielung des Seidengriffs notwendig ist. (Ztschr. f. ges. Textilind. **28**. 614—15. 1925. Chemnitz.) Süvern.

Gerhards, *Berechnung der theoretischen Trockenfläche einer Trockenpartie.* Der

Rechnungsgang ist auseinandergesetzt. (Wchbl. f. Papierfabr. **56**. 1278—79. 1925. Bad Warmbrunn.) Süvern.

Foulon, *Die mikroskopische Bestimmung der Faserart im Papier.* Anleitung zur Unters., Bilder der hauptsächlich in Betracht kommenden Fasern. (Zellstoff u. Papier **5**. 397—99. 1925.) Süvern.

—, *Der Kolkwitz-Fickertsche Absiebapparat.* Beschreibung des zur Wasseruntersuchung dienenden App. u. seiner Handhabung. (Zellstoff u. Papier **5**. 399. 1925.) Süvern.

Te., *Bestimmung des Aufschlußgrades von Zellstoffen.* Nach einem Vorschlag von **M. Roe** (La Papeterie **1925**, Nr. 4, S. 222) wird das von 2 g Zellstoff bei gleicher Temp., Zeit u. Feuchtigkeit absorbierte Cl_2-Gas gemessen. Das Verf. hat sich für Sulfitzellstoffe bewährt. (Zellstoff u. Papier **5**. 400. 1925.) Süvern.

Rudolf Sieber, *Über Schwierigkeiten verursachendes Harz und seine Bestimmung in Sulfitzellstoffen.* Angaben über Beziehungen zwischen dem Alter des Zellstoffs u. der Neigung des Harzes, sich von den Fasern abzulösen, sowie über die Best. des Harzanteils, welcher Störung bei der Verarbeitung veranlaßt. (Zellstoff u. Papier **5**. 395—97. 1925. Kramfors.) Süvern.

Wilbur Francis Crawford, Waco, Texas. *Masse zum Wasserdichtmachen von Geweben.* Man erhitzt Paraffin u. Wollfett, gibt Leinöl, gelben Ocker, Bleiglätte, gebrannte Sienna, Umbra u. Gasolin zu; die Mischung schützt die damit imprägnierten Gewebe auch gegen Stockigwerden. (**A. P. 1554715** vom 13/11. 1924, ausg. 22/9. 1925.) Franz.

Alfred S. Turner, Bladen, Nebraska, *Glasersatz.* Man behandelt ein gebleichtes Baumwollgewebe mit einer Wasserglaslsg., trocknet u. überzieht mit einem geschmolzenen Gemisch von Paraffin u. Carnaubawachs; der Glasersatz ist wasserdicht u. wetterfest. (**A. P. 1557485** vom 5/9. 1924, ausg. 13/10. 1925.) Franz.

Ernst Wolff, Österreich, *Lösung zum Flammensichermachen von Gewebe, Papier, Holz o. dgl.* Man vermischt flüchtige Salze oder leicht schmelzbare Stoffe mit organ. oder anorgan. Säuren; man vermischt z. B. Ammoniumverbb. oder organ. Amine mit HBr oder Borsäure. (**F. P. 594784** vom 19/1. 1924, ausg. 18/9. 1925.) Franz.

Léon Lilienfeld, Österreich, *Veredelung vegetabilischer Textilfasern.* Die Faserstoffe werden der Einw. eines Halogenhydrin eines Polyalkohols ausgesetzt, nachdem man sie mit einer Alkalilauge behandelt hat. (**F. P. 596426** vom 3/4. 1925, ausg. 23/10. 1925. Oe. Prior. 4/4. 1924.) Kausch.

Clarence Churchill Selden und **Robert Dewald Pearson**, V. St. A., *Behandlung vegetabilischer Fasern.* Die Fasern läßt man durch ein Gefäß hindurchgehen, in dem sie mit pulverisiertem Öl behandelt werden. Hierdurch findet eine Veredelung der Fasern statt. (**F. P. 596609** vom 14/4. 1925, ausg. 28/10. 1925. A. Prior. 28/4. 1924.) Kausch.

E. R. Trotman und **S. R. Trotman**, Nottingham, *Nicht schrumpfende Wolle.* (**E. P. 239360** vom 8/9. 1924, ausg. 1/10. 1925. — C. **1925**. I. 2269.) Franz.

Sidney Anderson Ogden, V. St. A., *Trennung der Wolle oder anderer tierischer Fasern aus Gemischen mit Seide, Baumwolle usw.* Man bringt die Gemische in konz. H_2SO_4 (66° Bé) bei 50—70° etwa 25 Sek. lang, dann in ein gleiches Bad bei 63° etwa 50 Sek. lang u. wäscht sie schließlich aus. Die Cellulose bleibt in der Waschfl. zurück. (**F. P. 597162** vom 8/8. 1924, ausg. 14/11. 1925.) Kausch.

Raphael Eduard Liesegang, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Papiers für Schecks oder ähnliche Schriftstücke*, bei welchen sich Fälschungsversuche durch Ausbleichung einer dünnen Tintenschicht sofort kenntlich machen, dad. gek., daß mit Tinte gefärbte Fasern auf der Papiermaschine auf die Papierbahn aufgespritzt u.

mit ihr dauernd verbunden werden. (**D. R. P. 422374** Kl. 55f vom 27/2. 1924, ausg. 28/11. 1925.) Oelker.

Kramp & Co., Offenbach a. M., *Herstellung von geprägten Metallpapieretiketten mit mattfarbigem Grund*, dad. gek., daß das durch einen Lacküberzug bedruckbar gemachte Metallpapier zunächst mittels Prägeplatte, die mit einer einen besonderen Zusatz von Dammar oder Kopal enthaltenden Druckfarbe eingefärbt ist, geprägt u. gleichzeitig bedruckt wird, worauf der frische Druck mit feinem Farbstaub eingestaubt u. im Ofen bei etwa 45° Wärme getrocknet wird, wonach durch einen Überzug von stark verd. Zaponlack das ganze Etikett widerstandsfähig gemacht wird. — Es wird ermöglicht, Metallpapieretiketten herzustellen, deren Grund in Schwarz oder einer anderen beliebigen Farbe gehalten sein kann u. dabei vollkommen tief matt erscheint. Hierdurch wird eine besonders scharf hervortretende Kontrastwirkung der erhaben geprägten Teile des Etiketts erreicht. (**D. R. P. 422423** Kl. 15k vom 25/11. 1924, ausg. 1/12. 1925.) Oelker.

Nathan Sulzberger, New York, *Durchscheinendes Papier*. Mittels kolloiden Aluminiumsilicats als Bindemittel bereitetes Asbestpapier wird, zweckmäßig wiederholt, in einen geeigneten, z. B. aus chines. Holzöl, Estergummi, Bzl. u. Terpentin bereiteten Lack getaucht u. getrocknet. Die Erzeugnisse sind für Zwecke der elektr. Isolation, zur Herst. durchscheinender Überzüge, Filme u. dgl. verwendbar. (**A. P. 1556973** vom 3/10. 1921, ausg. 13/10. 1925.) Kühling.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. (Erfinder: **Karl Marx** und **Hans Wesche**, Dessau i. Anh.), *Darstellung eines pulverförmigen, nicht zerfließlichen Körpers aus kalk- und eisenfreier Sulfitcelluloseablauge*, dad. gek., daß man diese mit stark alkal. wirkenden Mitteln im Überschuß behandelt u. nach Abstumpfen mittels Säuren die festen Bestandteile zur Abscheidung bringt. (**D. R. P. 419224** Kl. 22i vom 16/2. 1924, ausg. 24/9. 1925.) Röhmer.

Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfitlauge unter elektrischer Entstaubung der Röstgase*, dad. gek., daß die elektr. Entstaubung der SO_2-Gase unmittelbar bei oder nach ihrem Austritt aus dem Röstofen vorgenommen wird, woran sich in an sich bekannter Weise eine Abkühlung des entstaubten Gases u. eine zweite elektr. Reinigung anschließen. (**D. R. P. 422620** Kl. 12i vom 1/3. 1924, ausg. 8/12. 1925.) Kausch.

La Paille Industrielle, Noyon, übert. von: **Victor Bernot** und **Pierre Raymond Fournier**, Boulogne-sur-Seine, Frankr., *Herstellung von Papierstoff*. (**A. P. 1553976** vom 27/1. 1921, ausg. 15/9. 1925. — C. **1922**. II. 217.) Oelker.

Pine Waste Products Inc., New York, übert. von: **Joseph H. Wallace**, Stamford, Connect., V. St. A., *Herstellung von Papierstoff aus Tannenholz*. Man extrahiert das harzhaltige Holz mit einem flüchtigen Lösungsm. so lange, wie die Extraktion der Harze leicht vor sich geht, unterbricht dann die Extraktion, trennt die Lsg. von dem Holz u. verwandelt das letztere in einem Desintegrator mittels einer Alkalilsg. in Papierbrei u. scheidet dann aus der Abfallauge die von dieser noch aufgenommenen Harzkörper ab. (**A. P. 1560446** vom 25/8. 1920, ausg. 3/11. 1925.) Oelker.

Pine Waste Products Inc., New York, übert. von: **Joseph H. Wallace**, Stamford, Connect., V. St. A., *Herstellung von Papierstoff aus harzhaltigem Holz*. Man unterwirft das Holz der Einw. eines h. Lösungsm. u. zwar bis zu dem Zeitpunkt, wo der Extraktionsprozeß sich zu verlangsamen beginnt, d. h., die leichter l. Harzkörper gel. sind, unterbricht dann die Extraktion u. verarbeitet das Holz nach bekannten Methoden zu Papierstoff, wobei dann noch der Rest der Extraktionsstoffe (Harze, Terpene etc.) gewonnen werden kann. Es wird ein poröses, langfaseriges Prod. erhalten. (**A. P. 1560447** vom 25/8. 1920, ausg. 3/11. 1925.) Oel.

Pine Waste Products Inc., New York, übert. von: **Joseph H. Wallace**, Stamford, Conn., V. St. A., *Papierstoff aus harzhaltigem Holz*, welcher dadurch ausgezeichnet ist, daß er noch einen wesentlichen Teil der Harzbestandteile enthält, eine poröse Textur zeigt u. sich in feuchter Luft nicht verändert. (**A. P. 1560448** vom 25/8. 1920, ausg. 3/11. 1925.) Oelker.

James Brookes Beveridge, Richmond, Virginia, übert. von: **James Beveridge**, Richmond, *Gewinnung von Natriumdisulfit aus Abfallauge der Papierstoffabrikation.* Man neutralisiert ein Vol. der Abfallaugen u. dampft sie zu hoher Konz. ein, die erhaltene konz. Lauge wird mit einem Teil nicht neutralisierter Lauge gemischt, in einer nicht oxydierenden at verkohlt, das Verkohlungsprod. ausgelaugt u. die erhaltene wss. Lsg. wird derart behandelt, daß $NaHSO_3$ (in Lsg.) entsteht. (**A. P. 1560649** vom 12/12. 1924, ausg. 10/11. 1925.) Kausch.

Philip C. Ulmen, River Rouge, **Herman H. Becker** und **Russell T. Mann**, Detroit, Michigan, V. St. A., *Entleeren von Sulfitcelluloseschnellkochern.* Beim Ablassen der erschöpften Sulfitlauge aus dem Kocher führt man gleichzeitig in dessen oberen Teil einen k. Wasserstrahl ein, wodurch die Temp. u. der Druck im Innern des Kochers schnell herabgesetzt werden. Alsdann wäscht man die M. im Kocher mit k. W. aus. — Das Bersten der gekochten Holzspäne durch in den Zellen sich expandierenden Dampf wird vermieden u. es werden infolgedessen starke Fasern erhalten. (**A. P. 1560881** vom 14/4. 1924, ausg. 10/11. 1925.) Oelker.

Armin Peetz, Deutschland, *Cellulose.* Holz o. dgl. wird mit Bisulfitlsgg. gekocht unter zeitweiligem Ablassen der Luft aus dem Kocher. (**F. P. 595518** vom 20/3. 1925, ausg. 5/10. 1925. D. Prior. 30/4. 1924.) Kausch.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Ebenezer Emmet Reid**, Baltimore, Maryland, *Celluloseestermassen.* Als *Weichhaltungsmittel* für Celluloseester verwendet man Ester der Phthalsäure, die mindestens den Rest eines Butylalkohols enthalten. *Di-n-butylester der Phthalsäure*, $Kp._{29}$ 210°, geruchlose, schwach gelbe Fl., *Mono-n-butylester der Phthalsäure*, rhomb. Platten aus Aceton oder A., F. 73—74°, l. in organ. Fll. u. Alkalien. Die Mischungen dienen zur Herst. von Kunstleder, celluloidartigen Massen, Filmen, Lacken usw. (**A. P. 1554033** vom 4/2. 1921, ausg. 15/9. 1925.) Franz.

Königsberger Zellstoff-Fabriken und **Chemische Werke Koholyt Akt.-Ges.**, Berlin, *Zellstoffkocher mit direkter Dampfzufuhr zwecks Erzielung einer Umlaufbewegung der Kochlauge im Kocher*, 1. dad. gek., daß der Umlauf der Kochlauge im Kocher durch im Kocher eingebaute Wände bewirkt wird. — 2. dad. gek., daß die Wände so ausgebildet sind, daß Kanäle oder Rohre entstehen. — Es wird eine schnelle u. gleichmäßige Kochung erzielt. (**D. R. P. 422179** Kl. 55b vom 18/5. 1923, ausg. 26/11. 1925.) Oelker.

Herminghaus & Co., G. m. b. H., Deutschland, *Alkalicellulose.* Um die schädigende Wrkg. des O_2 auf Cellulose zu verhüten, stellt man die Alkalicellulose unter Zusatz eines Reduktionsmittels her, indem man die Cellulose vor dem Mercerisieren mit der Lsg. eines Reduktionsmittels, Alkalisulfite, tränkt oder die Cellulose mit einer mit dem Reduktionsmittel versetzten Mercerisierlauge behandelt, man kann die Behandlung der Cellulose mit den Alkalien auch in einer mit reduzierend wirkenden Gasen vermischten Atmosphäre vornehmen, die so erhaltene Alkalicellulose eignet sich besonders zur Herst. von *Viscose*, hierbei kann der Reifungsprozeß abgekürzt werden. (**F. P. 594152** vom 26/2. 1925, ausg. 8/9. 1925.) Franz.

Tubize Artificial Silk Co. of America, Delaware, übert. von: **Emile Bindschedler**, Lansdowne, Pennsylvanien, *Kunstseide u. dgl. aus Nitrocellulose.* Kollodiumlsg. wird durch Spinndrüsen in ein Bad aus einem aliphat. einwertigen Alkohol u. Glycerin eingepreßt u. durch das Bad hindurchgezogen. (**A. P. 1562076** vom 31/5. 1924, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

William Morgan Johnson, Newark, New Jersey. *Nichtentflammbare Nitrocellulosemassen.* Man vermischt 2 Teile $CaCl_2$ mit einem Teil Na-Acetat, 1 Teil Alaun u. 1 Teil Natriumborat. gibt dann eine alkoh. Campherlsg. zu u. verarbeitet die Mischung mit Nitrocellulose zu celluloidartigen Massen. (**A. P. 1554505** vom 10/2. 1925, ausg. 22/9. 1925.) Franz.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Köln-Kalk, *Herstellung von Viscoselösungen*, dad. gek., daß man Zellstoff zunächst in beliebiger Weise (z. B. Chlorzinklsgg. oder mit einem Gemisch zweier starker Säuren oder einem Gemisch von konz. HCl mit sauren Sulfaten oder von $ZnCl_2$ mit Bisulfaten) auflöst, vom unl. Rückstand trennt, dann in bekannter Weise wieder ausfällt u. die so vorbehandelte raffinierte Cellulose nach völligem Auswaschen in der theoret. Menge verd. Alkalilauge löst u. auf Viscose verarbeitet. — Man kann auf diese Weise Viscoselsgg. von erhöhter Konz. erhalten, die Lsgg. können zur Herst. von plast. MM., Kunstfäden, Filmen usw. verwendet werden. (**D. R. P. 418056** Kl. 12o vom 3/12. 1921, ausg. 26/8. 1925.) Fr.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, Holland, *Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern, Filmen u. dgl. aus Viscose*, 1. dad. gek., daß man gereifter oder ungereifter Viscoselsg. vor dem Verspinnen CS_2 zusetzt. — 2. dad. gek., daß man die mit CS_2 versetzte Viscoselsg. unmittelbar oder wenigstens kurze Zeit nach dem Vermischen verspinnt. — 3. dad. gek., daß man die mit CS_2 versetzte Viscoselsg. einige Zeit weiterreifen läßt. (**D. R. P. 421506** Kl. 29b vom 18/1. 1922, ausg. 13/11. 1925.) Kausch.

Heinrich Voß, Mannheim, *Herstellung von Fäden, Filmen u. dgl. aus Viscose*, gek. durch die Anwendung eines Fällbades aus neutralisierter Sulfitzellstoffablauge u. NH_4-Salzen, die als solche zugegeben oder in der Ablauge oder dem Bade erzeugt werden können. (**D. R. P. 421800** Kl. 29b vom 7/11. 1922, ausg. 19/11. 1925.) Kausch.

Pacific Lumber Co., San Francisco, Californien, übert. von: **Elle S. Humboldt**, Oakland, Californien, *Viscoselösungen.* Man unterbricht den Reifeprozeß, der durch Hitze hervorgerufen ist, durch ein k. Fällbad, wäscht den Nd. aus u. löst ihn wieder. (**A. P. 1562885** vom 26/11. 1923, ausg. 24/11. 1925.) Kausch.

Robert Franke, Österreich, *Viscosefäden.* Man verwendet zum Ausziehen der Fäden einen Zentrifugalapp., dessen Konstruktion derart ist, daß die Zentrifugalkraft auf die Fäden einen beständigen Zug ausübt. (**F. P. 596456** vom 8/4. 1925, ausg. 24/10. 1925. Oe. Prior. 10/4. 1924.) Kausch.

Herminghaus & Co., **L. Hesse**, Vohwinkel, und **H. Rathert**, Elberfeld, *Kunstseide.* Um Fäden von feineren Graden als 5—2 Denier zu erhalten, wird Viscose verwendet, die aus gereifter Alkalicellulose hergestellt wird, u. bis zum Spinnen der oxydierende Einfluß des atmosphär. O_2 durch Na_2SO_3 oder durch ein reduzierendes oder inertes Gas (Leuchtgas, N_2, H_2) ausgeschlossen. (**E. P. 240717** vom 25/2. 1925, ausg. 29/10. 1925.) Kausch.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Hermann Lummerzheim**, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Auswaschen von Füllbadrückständen aus gespulter Kunstseide.* (**D. R. P. 416008** Kl. 29a vom 13/3. 1923, ausg. 30/11. 1925. — C. **1925**. I. 1471.) Kausch.

Meigs, Bassett & Slaughter, Inc., Philadelphia, übert. von: **Harry P. Bassett**, Cynthiana, Kentucky, und **Thomas F. Banigan**, Philadelphia, *Spinnen von Kunstseide u. dgl.* Man führt eine Lsg. von Acetylnitrocellulose in Aceton von dem Spinnapp. durch eine Schicht von Aceton u. W. u. dann den gebildeten Faden durch Luft. (**A. P. 1560965** vom 17/5. 1923, ausg. 10/11. 1925.) Kausch.

Albert William Schmid, Schweiz, *Leimen von Kunstseide.* Die Behandlung mit der zum Leimen dienenden Fl. erfolgt im Schaumbade. (**F. P. 594059** vom 12/5. 1924, ausg. 5/9. 1925.) Franz.

Société Industrielle pour l'Application de Brevets et Procédés, Rueil, Frankreich, *Behandeln hydratisierter aus Lösungen gewonnener Cellulosehäute.* (D. R. P. **416796** Kl. 39 b vom 2/6. 1923, ausg. 29/7. 1925. — C. **1923**. IV. 860.) Franz.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Gilbert C. Bacon**, Stamford, Connecticut, *Verminderung der Viscosität von Nitrocelluloselösungen.* Man erhitzt Nitrocellulose, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, mit Fll., die Nitrocellulose nur wenig lösen, wie A. oder A. u. Bzl.; nach dem Erhitzen ist die Nitrocellulose in den genannten Lösungsmm. leichter l. (A. P. **1553494** vom 20/6. 1922, ausg. 15/9. 1925.) Franz.

Atlas Powder Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Gilbert C. Bacon**, Stamford, Connecticut, *Verminderung der Viscosität von Nitrocelluloselösungen.* Man bettet Nitrocellulose oder Abfälle von Nitrocellulose, Schießpulver, Filmen, Celluloid usw. in Sand oder ähnlichen Stoffen u. erhitzt auf 60 bis höchstens 100°; die so behandelte Nitrocellulose löst sich dann auch in Lösungsmm., die sonst Nitrocellulose nicht gut lösen, wie A. oder A. u. Bzl. (A. P. **1553495** vom 20/6. 1922, ausg. 15/9. 1925.) Franz.

Société de Stearinerie et Savonnerie de Lyon, übert. von: **Paul Berthon**, Lyon, Frankreich, *Cellulosefettsäureester.* (A. P. **1553924** vom 29/9. 1922, ausg. 15/9. 1925. — C. **1923**. IV. 961.) Franz.

American Cellulose and Chemical Manufacturing Company Ltd. Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Henry Dreyfus**, London, **John Frederick Briggs**, Spondon b. Derby, und **Harold Reginald Septimus Clotworthy**, Derby, England, *Herstellung von wollähnlichen Fasern aus Celluloseacetatseide.* Man behandelt Garne oder Gewebe aus Celluloseacetatseide oder solche enthaltende Gewebe mit kräuselnd wirkenden u. den Glanz beseitigenden Mitteln; man behandelt Celluloseacetatseide z. B. 5—10 Min. mit kochendem W. oder 1 Stde. mit W. von 80° oder 2—3 Stdn. mit einer kalten 25%ig. Lsg. von Ammoniumthiocyanat; die so behandelte Celluloseacetatseide kann zur Herst. von Plüsch- usw. -geweben verwendet werden. (A. P. **1554801** vom 7/3. 1921, ausg. 22/9. 1925.) Franz.

Virgil Leroy Farrington und **Edwin T. Alderman**, Nevada, Iowa, *Mittel zum Überziehen und Kleben von Filmen.* Man verwendet eine Mischung von 4 Teilen Nitrocellulose, 8 Teilen Aceton, 1—4 Teilen Ä., 2—8 Teilen Amylacetat u. 4 bis 8 Teilen A. (A. P. **1556512** vom 14/6. 1922, ausg. 6/10. 1925.) Franz.

Eastman-Kodak Company, übert. von: **Edward S. Farrow, jr.**, Rochester, New York, V. St. A., *Umwandlung von chloroformlöslichem Celluloseacetat in acetonlösliches Celluloseacetat.* Man löst pulverförmiges chloroformlösliches Celluloseacetat in einer mehr als 60%ig. Lsg. von Phosphorsäure unter Rühren bei gewöhnlicher Temp., die Behandlung wird solange fortgesetzt, bis eine Probe in Aceton l. ist, dann wird das Celluloseacetat mit W. gefällt, gewaschen u. getrocknet. (A. P. **1557147** vom 20/1. 1925, ausg. 13/10. 1925.) Franz.

Tenney L. Davis, Somerville, Mass., V. St. A., *Überzug für Nitrocellulosepulverkörner*, welcher als wesentlichen Bestandteil einen symmetr. dialkylierten Harnstoff, wie Diäthylphenylharnstoff enthält. Das mit einem derartigen Überzug versehene Pulverkorn ist wasserbeständig u. langsamer verbrennlich. (A. P. **1561219** vom 28/4. 1922, ausg. 10/11. 1925.) Oelker.

Ketschendorfer Kunstlederfabrik Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Ballonstoffen oder anderen elastischen Stoffen* nach D. R. P. 398969, dad. gek., 1. daß für die Vorbehandlung konz. Lsgg. verwendet werden, welche Nitrocellulose sowie ein Vielfaches des Gewichtes der Nitrocellulose an Weichmachungsmitteln enthalten, — 2. daß das Gewebe vor der Vorimprägnierung aufgerauht wird, — 3. daß an Stelle der elastisch bleibenden verdunstbare Fll. zur Vorimprägnierung angewendet

werden. (D. R. P. 415569 Kl. 77h vom 25/2. 1920, ausg. 23/6. 1925. Zus. zu D. R. P. 398969; C. 1924. II. 1757.) Franz.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Dacheindeckungsmaterial für Eisenbahnfahrzeuge o. dgl.*, bestehend aus zwei oder mehr Gewebeschichten, gek. dad., daß diese Schichten unter Druck in der Wärme mittels einer bekannten M. aus Nitrocellulose, Trikresylphosphat u. Beschwerungsmitteln fest vereinigt werden, worauf auf die beiden Außenseiten ebenfalls unter Druck u. in der Wärme dieselbe M. aufgewalzt wird. (D. R. P. 419662 Kl. 81 vom 30/1. 1923, ausg. 10/10. 1925.) Franz.

Max Skolnik und **Annie Skolnik**, Minneapolis, Minnesota, *Plastische Masse.* Man zerkleinert 25 Teile Getreidehalme unter Zusatz von 2 Teilen eines Alkalis, wie Kaliumcarbonat, zu einem Brei, trocknet u. vermischt das Pulver mit 5 Teilen Mehlkleister, dann führt man 25 Teile Papierabfälle unter Zusatz von 2 Teilen Kaliumcarbonat in einen Brei über, schließlich wird eine Mischung von 25 Teilen Leim hergestellt, die drei Mischungen werden dann unter Zugabe von Holzmehl vermischt u. geformt oder zwischen Papier zu dünnen Schichten ausgewalzt. (A. P. 1556641 vom 24/12. 1921, ausg. 13/10. 1925.) Franz.

William F. Boysen, Buffalo, New York. *Herstellung von Massen aus verfilzten Cellulosefasern.* Die Cellulosefaser enthaltenden Stoffe werden in einem Behälter mit verd. Säure, HCl, fein zerteilt, der Brei läuft auf ein durch eine perforierte Platte gestütztes Sieb u. wird dort mit Hilfe des Vakuums von der Fl. befreit, durch die entstandene Schicht von verfilzter Cellulose saugt man dann ein Bindemittel, z. B. eine verd. Schellacklsg, durch u. läßt erhärten. (A. P. 1557797 vom 19/4. 1920, ausg. 20/10. 1925.) Franz.

Ellis-Foster Company, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, *Kunstmassen aus Furfurol.* Man versetzt eine Lsg. eines Cellulosesters, wie Celluloseacetat, Nitrocellulose, in Furfurol mit geringen Mengen Säure u. läßt in Formen erstarren; das Verf. eignet sich zur Herst. von celluloidartigen Massen, zum Imprägnieren von Geweben, Papier, zur Herst. von Kunstleder usw. (A. P. 1558442 vom 2/9. 1924, ausg. 20/10. 1925.) Franz.

Hugo Richard Trenkler, Berlin, *Veredeltes Holz.* (Can. P. 248259 vom 1/3. 1923, ausg. 31/3. 1925. — C. 1923. IV. 546 [D. R. P. 357385].) Schottl.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

C. Matschoß, *Hans Bunte* †. Nachruf für den hochverdienten Forscher u. Lehrer der Chemischen Technologie in Karlsruhe, geboren 25./12. 1848; gestorben 17./8. 1925. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 1442—43. 1925.) Neidhardt.

V. G. Lava, *Über die Möglichkeit der Verwendung von Philippinenkohlen zur Herstellung flüssigen Brennstoffs.* Gewisse geringwertige Philippinenkohlen zerfallen leicht zu Pulver u. können deshalb nicht direkt verheizt werden. Vf. untersucht, ob sie sich nach der Vermischung mit Rohöl in der Form eines fl. Heizstoffes vorteilhaft verwerten lassen. Zu diesem Zwecke wurden Kohlen vier verschiedener Sorten fein gepulvert, so daß sie ein 200-Maschensieb passierten, u. dann eine Emulsion von Rohöl (oder Teer) in einer Seifenlösung dazu (nicht umgekehrt) gegeben. So entstand eine gleichförmige gelatinöse Masse von großer Haltbarkeit. Die genauen Bedingungen u. Mischungsverhältnisse zur Erreichung des besten Erfolges wurden ausprobiert, Verss. über das Verh. der Masse bei der Verbrennung noch nicht angestellt. (Philippine Journ. of Science 28. 193—204. 1925.) Börnstein.

R. E. Thwaites und **J. Packer**, *Untersuchung über die Verkokung in einer senkrecht stehenden Retorte für Dauerbetrieb in Australien.* Die Verss. werden eingehend nach Anstellung, nach Einrichtung der verwendeten Anlage (Skizze), nach Betriebsführung u. Betriebskontrolle u. nach den gewonnenen Prodd. erörtert, u.

die Vorteile des Verf. bei Verwendung einer nicht backenden Kohle oder einer geeigneten Mischung backender mit nichtbackender Kohle hervorgehoben. Die Retorten arbeiten mit Außen- u. Innenbeheizung u. Rundführung des Gases durch die Retorte. (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**. T 519—25. 1925. Melbourne.) Rühle.

R. Vondráček und **B. Hlavica**, *Über die Absorption von Gasen durch feste Brennstoffe während ihrer Trocknung.* Die Gewichtsänderung fester Brennstoffe beim Trocknen in Gasen hat verschiedene Ursachen, nämlich Entfernung von Feuchtigkeit u. eingeschlossenen Gasen u. ferner Adsorption von Gasen aus dem umgebenden Medium. Besonders der letzte Faktor darf nicht vernachlässigt werden. Vff. untersuchen *Lignit*, *Steinkohle*, *Gaskohle* u. *Halbkoks* beim Trocknen in *Luft*, H_2, CO_2 u. *N*. — Am wenigsten wird H_2 adsorbiert, am meisten CO_2; zum Beispiel adsorbiert Halbkoks 5% seines Gewichts an CO_2, so daß er beim Trocknen im CO_2-Strom sein Gewicht vergrößert. An der Luft wird der größte Teil CO_2 wieder abgegeben. Trocknen im H_2 oder N_2-Strom geben Werte, die sich nur um 0,1% von der direkten Best. unterscheiden, doch muß der in dem Gefäß befindliche H_2 vor dem Wagen durch Luft ersetzt werden. — O_2 wird von Steinkohle chem. gebunden u. erst beim Erhitzen als CO_2 abgegeben, während er aus Koks schon durch Evakuieren entfernt werden kann. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **37**. 1310—20. 1925. Lab. f. technolog. Chemie II. Tschech. Polytechn. Brünn.) Lasch.

H. Wölbling, *Die Umwandlung der Kohle in Öl. Das Bergiusverfahren.* Kurze Übersicht. (Metallbörse **15**. 2101—02. 1925.) Behrle.

Alfred Ott, *Ein bedeutsamer Fortschritt bei der Teerdestillation.* Das „Hermey, halbkontinuierlich wirkende Hochleistungsverfahren", das von der Firma: Hermann Meyer, Maschinen- u. Apparatebau, Ballenstedt a. Harz, ausgebildet ist, besteht darin, daß Entwässerung des Teeres u. die weitere Fraktionierung getrennt nebeneinander in 2 gleich großen Blasen durchgeführt werden; wobei zur Vorwärmung u. Entwässerung des Rohteeres die Wärme des Pechrückstandes u. der Abgase der auf Dest. arbeitenden Blase benutzt wird. Nach Durchführung eines Arbeitsprozesses wird umgeschaltet: Die Entwässerungsblase wird Destillationsblase u. umgekehrt. (Apparatebau **37**. 243—44, 255—56, 274—75, 287—88; Petroleum **21**. 1945—54. 1925. Ballenstedt a. Harz.) Neidhardt.

F. Kaiser, *Versuche an einer neuen Gaserzeuger- und Gasmaschinenanlage mit Urteergewinnung und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.* Vergasungs- u. Betriebsverss. mit Briketts an einer genau beschriebenen Apparatur u. Vergleich der Ergebnisse mit den entsprechenden Verhältnissen bei einer Dampfturbine u. einer Dieselmaschine. Hinsichtlich der Anlagekosten ist die Gasmaschinenanlage am teuersten, die Turbinenanlage am billigsten; in den Brennstoffkosten arbeitet die Gasmaschine weitaus am billigsten, die Dieselmaschine am teuersten; in den Bedienungskosten zeichnet sich die Dieselmaschine u. in den Schmierölkosten die Dampfturbine durch niedrige Werte aus; ziemlich hoch fallen die Schmierölkosten bei der Dieselmaschine aus. (Braunkohle **24**. 673—78. 699—704. 718—23. 1925. Nürnberg.) Börnstein.

Ernst László, *Urteergehalt ungarischer Kohlen.* Bericht über ältere Mitteilungen u. eigene Ergebnisse über Bitumengehalt u. Schwelungsverlauf ungar. Kohlen. (Braunkohle **24**. 733—39. 1925. Budapest.) Börnstein.

G. Weissenberger, **F. Schuster** und **O. Zack**, *Neue Wege der Gaswaschung.* IV. (III. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 626; C. **1925**. II. 1909.) Unters. der Dampfdruckkurven für die Systeme Phenol u. Tetrahydronaphthalin bezw. Cyclohexanol als Acceptor mit Essigsäure-Methylester u. -Äthylester bezw. Chloroform als Protektor. — Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei einem Verf. der chem. Waschung das verwendete System, bezw. der Acceptor, durch Prüfung des absorptionshindernden Einflusses des als Protektor gewählten Stoffes gegen un-

erwünschte Änderung zu schützen ist. Die Wrkg. des Protektorstoffes auf den Acceptor kann sehr verschieden sein, auch wenn sie dem Absorptiv gegenüber neutral ist. Unter sonst gleichen Bedingungen ist derjenige Zusatzstoff der beste, welcher möglichst hohe Beladung gestattet u. dabei möglichst geringen Einfluß auf das dem chem. Waschverf. zugrunde liegende System ausübt. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1010—13. 1925. II. Chem. Inst. d. Univ. Wien.) Wolffram.

A. Weindel, *Der heutige Stand der Benzolauswaschung aus Leuchtgas.* Das meist verwandte „Waschöl", ein etwa zwischen 200 u. 300° sd. Teerdestillat nimmt nur 2—3% Bzl. auf u. wird im Gebrauch durch Verdickung allmählich unwirksam. Vf. bespricht krit. die zur Absorption in Vorschlag gebrachten anderweitigen Waschmittel u. Verf., insbesondere Kresole (Brégeat), Tetralin, akt. Kohle, Paraffinöl u. Petroleumöle, u. stellt fest, daß dieselben bei teilweise günstigerer Wrkg. anders geartete Fehler u. Nachteile aufweisen, mithin nicht so hoch zu bewerten sind, daß die Verdrängung des vielfach im Eigenbetriebe gewonnenen Teeröls berechtigt erscheinen könnte. Eine Anzahl von Maßnahmen zur Verminderung bezw. Aufhebung der Verdickung des Teerwaschöls werden erörtert. (Glückauf **61**. 1561—66. 1925. Essen.) Wolffram.

F. E. Vandaveer und **S. W. Parr**, *Verwendung von Sauerstoff bei der Herstellung von Wassergas.* Die Verss. ergaben, daß durch Verwendung von O_2 statt Luft die Kosten der Herst. von Wassergas um ein Beträchtliches herabgesetzt werden. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1123—27. 1925. Urbana [Ill.].) Grimme.

Fritz Wotzasek, *Der Einfluß der Ausströmverhältnisse auf die Menge und Zusammensetzung von Erdgasen.* Die bekannte Tatsache, daß sich die Menge der Grubengase mit dem Barometerstand ändert, wird an Hand verschiedener Diagramme nachgewiesen. Vf. bespricht weiterhin die Umstände, welche bei den Messungen vom Drucken bei dem Ausströmen der Erdgase auftreten. (Petroleum **21**. 1954—55. 1925. Boryslaw.) Reiner.

S. H. Katz, E. G. Meiter und **J. J. Bloomfield**, *Gase in Einstieglöchern in Straßen.* Bericht einer Unters. des Gasinhaltes der für Telefon- usw. Arbeiten gebauten Einstieglöcher in Straßen unter besonderer Prüfung auf CO u. explosive Gasgemische. (Journ. Franklin Inst. **200**. 683—84. 1925.) Frankenburger.

J. Herzenberg und **S. Ruhemann**, *Über das blaue Öl des Braunkohlenteers.* Zweck vorliegender Unters. war, die Natur des aus dem Braunkohlenteer isolierten blauen Öles (vgl. Ruhemann u. Benthin, Braunkohle **23**. 765; C. **1925**. I. 1828) zu erforschen, sowie dessen Entstehung aus dem Bitumen der Kohle bei der Generatorverschwelung aufzuklären. — Zur Darst. der blauen Öle diente ein Braunkohlengeneratorteer, der bei der Verschwelung mitteldeutscher Briketts in der Drehrostgeneratorenanlage (Bauart Brennstoffvergasungs-A.-G.) der Firma Schott & Gen., Jena, erhalten wurde; die Dest. erfolgte in der Hochvakuum-Dest.-Anlage des Inst., die Reinigung mit 10%ig. NaOH u. 10%ig. H_2SO_4. Das so gewonnene Neutralöl wurde im Vakuum fraktioniert u. die einzelnen Fraktionen mit einer wss. Ferrocyanwasserstoffsäurelsg. geschüttelt u. mit verd. NaOH zers. Aus den bei 14 mm u. 130—175° sd. Neutralölfraktionen wurden so in geringer Menge tiefblaue, stark fluorescierende Öle isoliert, deren Farbenintensität mit steigenden Siedegrenzen der Neutralölfraktion zunahm u. deren Siedegrenzen weiter auseinander lagen, als die der ursprünglichen Fraktion. Die mit Wasserdampf von 100° flüchtigen Teile des Neutralöls enthielten die blauen Öle fast in gleichem Maße wie die früher (l. c.) untersuchten, bei nicht flüchtigen. Die Ausbeute an Ferrocyanaten u. blauem Öl nimmt zu mit steigenden Siedegrenzen der Fraktion u. erreicht bei 175° (14 mm) ihre Grenze. — Ausbeuten schwanken beträchtlich. — Aus den Analysen u. dem großen Siedeintervall geht hervor, daß es sich um komplizierte Gemische handeln muß, die wohl alle den gleichen blau gefärbten Anteil enthalten. — Es ist

empfindlich gegen Oxydations- u. Reduktionsmittel; an der Luft geht die blaue Farbe in Braun über, wird auch durch Mercuriacetat zerstört; durch SO_2 u. dgl. Entfärbung, gegen Temp.-Erhöhung beständig. — Aus *Gurjunen* wurde nach Sherndal (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 167. 1537; C. **1915**. I. 1262. II. 608) das blaue Öl hergestellt, das dieser in Form des *Azulenpikrates* rein dargestellt hat. Wenn an Stelle von konz. H_2SO_4 konz. HNO_3 u. sonst in Essigsäureanhydrid- oder alkoh. Lsg. gearbeitet wurde, entsteht das blaue Öl sowohl aus den an α-Gurjunen reichen Anteilen des Gurjunbalsamöls, als auch aus den hochsd., in denen das β-Gurjunen angereichert ist. Das blaue Öl gab bei 20 mm 3 Fraktionen von 150—160°, 160—165° u. 165—167°, von denen die mittlere in A. für die spektrophotometr. Unters. angewendet wurde, die unter den gleichen Bedingungen (vgl. Original) wie bei den aus dem Braunkohlenteer gewonnenen blauen Ölen vorgenommen wurde. — Die photometr. Unters. der Absorptionsspektren beider Prodd. ergab ihre völlige Identität, so daß der die blaue Farbe der beiden blauen Öle aus Gurjunen u. Braunkohlenteer verursachende Bestandteil in allen Fällen der gleiche sein muß. — Durch katalyt. Dehydrierung einer an α-Gurjunen reichen Gurjunbalsamölfraktion mit einem durch Fällung einer Lsg. von äquimolekularen Mengen Ni- u. Al-Nitrat mit NH_3 aus verd. Lsg. hergestelltem Katalysator bei 320° oder besser bei 400—410° wurde *Azulen* gewonnen, das mit dem aus Kamillen- u. Cubebenöl gewonnenen Azulen $C_{15}H_{18}$ ident. ist; es wurde durch Überführung in sein farbloses Ferrocyanat oder durch vorhergehende Fraktionierung des rohen Katalysats u. direkte Überführung der höchstsd., azulenreichen Fraktion in das Pikrat isoliert. Pikrat $C_{21}H_{21}O_7N_3$: blauschwarze Nadeln, aus A., 116—117°, über 130—132° Zers. — Auch der blaufärbende Bestandteil in den aus dem Neutralöl des Braunkohlenteers isolierten blauen Ölen ist mit Azulen ident. — Gleichzeitig mit der Dehydrierung findet wahrscheinlich eine Kondensation unter B. eines neuen Ringes statt, so daß dem Azulen nicht die Konst. eines *Pentamethylbenzofulvens* (vgl. Kremers, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 717; C. **1923**. III. 48) zukommt. — Die Herkunft des Azulens im Teeröl erklärt sich daraus, daß im Braunkohlenteeröl azulenbildende Sesquiterpene vom Gurjunentypus vorhanden sind. Als katalyt. wirkende Substanzen kommen bei den Dehydrierungsvorgängen, die beim Schwel- oder Vergasungsprozeß der Braunkohle zum Azulen führen, nur der Koks oder der bei der Verschwelung in den Teer übergehende, feinverteilte C, sowie die eisenoxydhaltige Asche in Frage. Aus Gurjunen wurde auch bei der Dehydrierung mittels akt. *T*-Kohle von den Elberfelder Farbenfabriken als Katalysator Azulen erhalten. — Die B. blauer Öle aus bicycl. Sesquiterpenen wie Cadinen, u. sogar aus Terpenen ist nach Verss. mit K. Wichterich auf Beimengungen azulenbildender Sesquiterpene zurückzuführen; gereinigtes *d-Sylvestren* ($D._{14}$ 0,8577; n_D^{21} = 1,4789) zeigte die Farbrk. nur in schwachem Maße; gibt nach Dest. über Na im Vakuum ein farbloses Destillat. Gereinigtes d-Sylvestren gibt bei der Dehydrierung über einen Ni-Al_2O_3-Katalysator im schwachen H-Strom ein farbloses Katalysat von $D._{14}$ 0,861, n_D^{18} = 1,4918 (*m-Cymol*). Ebenso geben *Cadinen* u. *Caryophyllen* nach der Reinigung farblose Katalysate. — Man besitzt somit in der äußerst empfindlichen Rk. der Azulen-B. bei der katalyt. Dehydrierung einen Maßstab zur Beurteilung des *Reinheitsgrades von Terpenen* u. *Sesquiterpenen* mit Bezug auf azulenbildende Sesquiterpene, wie es z. B. diejenigen vom Gurjunentypus sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 2249—62. 1925. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. d. Ges. f. Braunkohlen- u. Mineralöl-Forsch.) Busch.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Erdölindustrie im Jahre 1924*. Literaturübersicht über das Gesamtgebiet: Förderung, Lagerung, Raffination, Verwendung, Unters., wissenschaftliche Arbeiten, sowie Buchliteratur. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **32**. 285—90. 297—303. 1925.) He.

V. Henny, *Die wirtschaftlichen Bedingungen der Crack-Methode in Gegenwart und Zukunft.* Von mancherlei verschiedenen Verfahren wird aufgezählt: Das Verfahren Berthelot, Pother, Benton, Dewar et Redwood, Burton, Sinclair, Holmes-Manley, Cross, Fleming, Mc Afee u. Dubbs. Letzteres sei das heute wohl gebräuchliche Verf., das eben sowohl in Ausgangsstoffen unempfindlich als auch in den Enderzeugnissen variabel ist. (Chaleur et Ind. **6**. 411—12. 1925.) R.

M. Brutzkus, *Verfahren zur Gewinnung von Leichtölen für die Motore mit Innenverbrennung.* Zusammenfassende Erörterung an Hand des eigenen u. fremden Schrifttums. Es gibt 2 Wege, um zu solchen Ölen zu gelangen: das Cracken von KW-stoffen u. die noch weitergehende Zers. dieser Stoffe bis zu den Gasen CO, CO_2 u. H_2 (Wassergas, vgl. Vf., Bull. soc. encour. industrie nationale **136**. 397; C. **1924**. II. 1539) u. die B. von Leichtölen daraus durch Synthese im wesentlichen nach Fischer (Die Umwandlung der Kohle in Öle, Berlin 1924). (Chimie et Industrie **14**. 171—85. 358—62. 1925.) Rühle.

Harold S. Davis, *Messung der Dampfspannung von Gasolin und anderen Flüssigkeiten.* Die Methode beruht auf der Messung des Druckes einer Mischung von Luft u. gesätt. Dampf u. Best. des Additionsdruckes, welcher nötig ist, um das Luft-Dampfgemisch in Ggw. der betr. Fl. auf das halbe Vol. zu bringen. Ein prakt. App. wird an der Hand einer Fig. beschrieben, die erhaltenen Werte für *Bzn.*, *Bzl.*, CCl_4, CS_2 u. leichtes Crackoeldestillat sind in Tabellen mitgeteilt. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1136—38. 1925. Cambridge [Mass.]) Grimme.

W—s., *Einheitliche Normen für die gesamte Mineralölindustrie in Italien.* Referat über die von der italienischen Regierungskommission herausgegebene Monographie für das Gesamtgebiet der Mineralölindustrie. Es werden, teilweise an Hand von Abbildungen der vorgeschriebenen App., besprochen: physikal. u. chem. Beststs., sowie die Anforderungen u. Eigenschaften an Transformatoren- u. Schalterölen. Schließlich finden sich Ergänzungen zu den Lieferungsbedingungen für fl. Brennstoffe. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **45**. 671—73. 686—88. 705—06. 1925.) He.

Ewald Pyhälä, *Das Mineralöl als Schmiermittel für den modernen Explosionsmotor.* Vf. bespricht die Unterschiede, die man zwischen *Ricinusöl* u. *Mineralöl* als Kraftstoff festgestellt hat. Man versuchte, ein dem Ricinusöl entsprechendes Schmieröl herzustellen. Die Verss. liefen günstig aus. (Petroleum **21**. 2010—13. 1925. Helsinki [Finnland]). Reiner.

H. K. Griffin, *Spezifisches Gewicht von Schmieröl bei Temperaturen von — 40° bis + 20° C.* Die Beststs. wurden ausgeführt mit einem Pyknometer in Form eines Thermometers mit Kugel von 5 ccm Fassungsraum u. langer 2 mm weiter Skala. Füllung nach Evakuieren. Die erhaltenen Werte sind in einer Kurve u. tabellar. mitgeteilt. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1157—58. 1925. Washington [D. C.].) Gri.

Fordyce Tuttle, *Eine mathematische Theorie für das Trocknen des Holzes.* Vf. gibt eine, analog der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung entwickelte mathemat. Theorie für den zeitlichen Verlauf des Trocknungsprozesses von Holz, sie läßt sich an Hand eines reichen experimentellen Materials als richtig bestätigen. (Journ. Franklin Inst. **200**. 609—14. 1925.) Frankenburger.

L. H. Reyerson, *Herstellung von aschefreier Holzkohle.* Kokosnußschalen werden gebrochen u. nacheinander mit Ä., A. u. W., extrahiert. Nach dem Trocknen wird in übl. Weise verkohlt. Der Aschengehalt geht dabei von 2,35% auf 0,4% zurück, so daß er bei chem. Arbeiten vernachlässigt werden kann. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1114. 1925. Minneapolis [Minn.].) Grimme.

G. O. Curme, jr. und **C. O. Young**, *Äthylenglykol. Ein Beitrag zur Chemie des Automobilantifrostproblems.* Äthylenglykol kann mit Vorteil als Frostschutz bei Automobilkühlern benutzt werden, da es Metalle nicht angreift u. sehr schwer ge-

friert. Seiner allgemeinen Einführung stehen nur noch die hohen Kosten entgegen. Vff. geben Winke zur verbilligten Herst. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1117—20. 1925. Long. Island City [N. Y.].) Grimme.

C. F. Kettering, *Motoreneinrichtung und Brennstoffökonomie.* (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1115—16. 1925. Detroit [Mich.].) Grimme.

K. G. Mackenzie, *Motorbrennstoffe aus Petroleum.* Statistiken über Petroleumproduktion in den wichtigsten Öldistrikten, Bericht über Ausbeuten an Bzn. u. anderen Motorbrennstoffen aus Petroleum mit u. ohne Crackprozeß, sowie Herst. von Brennstoffen aus Naturgas. Statistik der Weltmarktpreise. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1105—14. 1925. New York [N. Y.].) Grimme.

J. C. Geniesse und **E. J. Soop**, *Bestimmung des Heizwertes von Kohle in Monelmetallbomben.* Bei calorimetr. Beistst. in Bomben von Monelmetall gehen stets Spuren von Ni u. Cu in Lsg., welche Säure verbrauchen, so daß zu hohe Werte gefunden werden. Nach Verss. der Vff. kommt man zu richtigen Werten, wenn man vom gefundenen Heizwerte 145 abzieht. (Ind. and. Engin. Chem. **17**. 1197 bis 99. 1925. Ann Arbor [Mich.].) Grimme.

D. J. W. Kreulen, *Kohlenuntersuchung und die Korngröße der Analysenproben.* Bis zu einer dem Sieb B 20 entsprechenden Feinheit zeigt Kohlenpulver Neigung zum Entmischen. Für die Best. des S. nach Eschka empfiehlt sich eine feiner gepulverte Kohle (Sieb 40—80). Die Probe auf Selbsterhitzungsfähigkeit (broei) nach Fischer ist ohne Angabe der Korngröße wertlos. Von einem sorgfältig durch Sieb B 30 abgesiebten Wales-Anthrazit gingen nach Best. des Flüchtigen nochmals 30% durch das Sieb B 30; der *Anthracit* springt also bei der Verkokung. Nach Aussieben eines Brennstoffes zwischen 2 Sieben ist der mittlere Durchmesser des ausgesiebten Anteiles größer als der mittlere Durchmesser aus Maschenweite der beiden Siebe. Der Unterschied in % wird als Fraktionsverschiebung angegeben. (Chem. Weekblad **22**. 558—60. 1925. Rotterdam, Lab. v. Brandstofen Olieonderzoek „Glückauf".) Groszfeld.

D. J. W. Kreulen, *Über die Mischung von Kohlenproben und die Verarbeitung derselben auf Endproben.* Beim Mischen ist die sog. amerikan. Methode anzuwenden, die bisher meist angewendete ist fehlerhaft, weil dabei Entmischung eintritt. Genauere Angaben für die Probenahme u. Mischung. Das Füllen der Flaschen erfolgt mit durch Sieb B 20 gegangener Kohle. Proben für die Wasserbest. werden besonders gezogen, weil beim Sieben leicht Änderungen des Gehaltes an W. auftreten. (Chem. Weekblad **22**. 560—61. 1925. Rotterdam, Lab. v. Brandstofen Olieonderzoek „Glückauf".) Groszfeld.

J. Lagerqvist und **M. Fredman**, *Schmelzpunktsbestimmung von Asphalten*, I. Es wird eine Literaturübersicht über die Arbeiten gegeben, die sich mit der Kraemer-Sarnowschen Methode (Chem. Ind. **26**. 55 [1906]) zur *Schmelzpunktsbest.* von *Asphalten* u. ihrer Verbesserung beschäftigen. Da die Methode bei nur geringen Unterschieden ihrer Ausführung nicht immer übereinstimmende Resultate liefert, prüften Vff. experimentell den Einfluß 1. der Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Best., 2. des zwischen dem Füllen der Röhre u. der Ausführung der Best. verstrichenen Zeitraums, 3. der Abkühlung der Probe nach dem Füllen der Glasröhre, 4. der Schichtdicke der Substanz im Röhrchen, 5. des Röhrendurchmessers u. 6. der Quecksilbermenge auf den F. Auf Grund der erhaltenen Resultate schlagen Vff. zur Normierung der Schmelzpunktsbestst. von Asphalten die Benutzung der genannten Methode mit der Modifizierung von Barta (Petroleum **7**. 58 [1911]) vor; dabei soll die Erhitzungsgeschwindigkeit auf 1° pro Min. festgesetzt werden, da die scheinbaren FF. stark von ihr abhängig sind. Punkt 2 u. 3 sind ohne merkliche Bedeutung für das Resultat; dagegen ist die Schichtdicke von ganz besonderer

Wichtigkeit, der resultierende F. nimmt linear mit der Schichtdicke zu. Um vergleichbare Werte für die FF. zu bekommen, schlagen Vff. vor, den inneren Durchmesser der Glasröhre auf z. B. 6,5 mm mit einer Toleranz von ± 0,2 mm zu fixieren. Die Menge Hg muß ganz genau abgemessen werden, da sie ebenfalls den F. stark beeinflußt. (Svensk Kem. Tidskr. **37**. 266—76. 1925.) Hantke.

v. d. Heyden und **Typke**, *Abkürzung der Verteerungszahl.* Die Best. der Verteerungszahl läßt sich unter Verwendung kleinerer Mengen Öles und Verringerung der Verteerungszeit auf 50 Stdn. nicht abkürzen. Vff. bewiesen diese Tatsache mit verschiedenen Zahlendaten. (Petroleum **21**. 1962. 1925. A. E. G. Berlin-Oberschöneweide.) Reiner.

Grüss, *Abgasschaubilder und ihre Fehler.* Bei Abgasschaubildern, in denen aus der Summe von CO_2 + O_2-Gehalt auf CO-Gehalt geschlossen wird, entstehen erhebliche Fehler, wenn unkontinuierliche Beschickung vorliegt, oder wenn H_2 in den Abgasen sich vorfindet, was tatsächlich ziemlich häufig vorkommt. Vf. empfiehlt zur Best. des Unverbrannten die CO oder H_2 direkt anzeigenden Rauchgasprüfer von Siemens oder andere zu verwenden. (Die Wärme **48**. 563—66. 1925. Berlin-Staaken.) Neidhardt.

T. Franz, Bochum, Westfalen, *Behandlung von Kohle u. dgl.* Bei der nassen Aufbereitung von Kohle, Lignit usw. wird das Ausgangsmaterial zunächst zwecks Entfernung des Schlammes gewaschen, worauf die gewaschene Kohle zwecks Sortierung durch Sichter geführt u. der Schlamm einem Schaumschwimmprozeß unterworfen wird. Das hierbei erhaltene Schaumwasser wird von Salzen befreit u. dann von neuem zum Waschen von frischem Ausgangsmaterial verwendet. (**E. P. 240799** vom 15/8. 1925, Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 1/10. 1924.) Oelker.

Frankensteiner Magnesitwerke A.-G., Grochau, übert. von: **Robert Kattner**, Grochau, Deutschland, *Brikettieren von Brennstoffen.* Man vermischt die pulverförmigen Brennstoffe, wie Kohlenstaub mit 1% $MgCl_2$, gibt 2% rohen calcinierten Magnesit hinzu u. preßt das Gemisch in Brikettform. (**A. P. 1562564** vom 19/9. 1925, ausg. 24/11. 1925.) Oelker.

Fred Curtis Thornley, England, *Herstellung von Briketten.* Mit einem Bindemittel, welches dadurch erhalten wird, daß man in die kochende wss. Lsg. eines alginsauren Salzes unter Rühren Teer, geschmolzenes Pech o. dgl. in Form eines Strahles einführt u. die M. dann unter Druck erhitzt, werden fein verteilte Brennstoffe u. evtl. kolloidale Cellulose gemischt, worauf diese Mischung in Ggw. von gesätt. Dampf durchgeknetet u. schließlich in die gewünschte Form gepreßt wird. (**F. P. 596024** vom 1/4. 1925, ausg. 14/10. 1925.) Oelker.

E. A. Prudhomme, Neuilly-sur-Seine, *Gewinnung flüssiger Brennstoffe aus festen Brennstoffen.* Die bei der Dest. oder Vergasung fester Brennstoffe entstehenden h. Gase werden ohne Temperaturerniedrigung durch einen Reinigungsapparat u. dann über Katalysatoren geleitet, bei solcher Temp., daß ein fl. Brennstoff neben unkondensierbaren Gasen entsteht. (**E. P. 240854** vom 2/10. 1925, Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 3/10. 1924.) Oelker.

Soc. an. des Anciens Établissements Egrot & Grangé, Frankreich, *Reinigung von Koksofengasen.* Die Gase werden in der Richtung von unten nach oben durch eine Kolonne geleitet, in denen ihnen k. teerhaltiges Ammoniakwasser entgegenströmt. Sie entziehen dem letzteren das gesamte NH_3, verlassen die Kolonne teer- u. wasserhaltig u. geben den Teer, das W. u. einen Teil ihres Gehaltes an NH_3 in mehreren, miteinander verbundenen Kondensatoren ab, die sie der Reihe nach, gleichfalls von unten nach oben, durchziehen. Das hier abgeschiedene, teerhaltige Ammoniakwasser wird mit $Ca(OH)_2$ versetzt u. zum Berieseln der oben erwähnten Kolonne verwendet. (**F. P. 593565** vom 28/4. 1924, ausg. 29/8. 1925.) Kühling.

Emil Trutzer, München, *Herstellung von haltbaren, dispersibeln Trockenpräparaten*, dad. gek., daß das Dispersionsgut mit dem Dispersionsmittel in bekannter Weise durch Naßvermahlen in einer sogenannten Kolloidmühle bis zur Erreichung eines dispersen Systems kolloidaler Natur behandelt wird, worauf aus der Dispersion das Dispersionsgut durch Verdampfung des Dispersionsmittels nach einem der bekannten sogenannten Zerstäubungstrocknungsverfahren in Form eines staubfreien trockenen Pulvers gewonnen wird. — Z. B. kann man in der beschriebenen Weise trockne *kolloide Kohle* herstellen. (**D. R. P. 422803** Kl. 12a vom 10/9. 1920, ausg. 12/12. 1925.) Kausch.

Niels Young, Frankfurt a. M., *Einrichtung zur Verhinderung von Verstopfungen der Drehtrommel bei dem Verfahren gemäß Patent 408111.* Es ist in der Trommel eine zentral gelagerte Schabeeinrichtung feststehend angeordnet, die in der Zone der Drehtrommel, wo das Gut zur Klumpenbildung u. zum Festbacken an der Trommelwand neigt, gleichzeitig die Klumpenbildung hindert u. an der Trommelwand schabend u. kratzend wirkt. Der Schabevorr. kann gleichzeitig eine Längs- u. eine Drehbewegung erteilt werden. (**D. R. P. 422493** Kl. 10c vom 8/6. 1920, ausg. 1/12. 1925. Zus. zu D. R. P. 408111; C. 1925. I. 1379.) Oelker.

Soc. anon. Hydrocarbures et Dérivés, Frankreich (Seine), *Behandlung von aus Lignit gewonnenen Primärteeren.* Man wäscht den entwässerten Teer mit einem Lösungsm., z. B. 90%ig. A. aus, von dem die Phenole u. ein Teil der leichten KW-stoffe gel. werden, filtriert von dem paraffinhaltigen Rückstand ab u. dest. u. rektifiziert das Filtrat, zwecks Trennung des Lösungsm., der Phenole u. der leichten KW-stoffe. Das aus Phenol, Kresol, Xylenol etc. bestehende Rohphenol kann einer fraktionierten Dest. unterworfen werden, um die einzelnen Individuen daraus abzuscheiden, oder man kann es zwecks Darst. von Cyclohexanolen in Ggw. von Katalysatoren hydrieren. — Die leichten KW-stoffe unterwirft man in Ggw. von Entschwefelungsmitteln einem Crackprozeß oder einer Hydrierung, wodurch benzolartige Brennstoffe erhalten werden. — Den paraffinhaltigen Rückstand endlich behandelt man mit einem Lösungsm. für die nicht paraffinhaltigen Öle, z. B. mit Aceton, filtriert u. erhält auf diese Weise als Rückstand Rohparaffin, das abgepreßt u. mittels überhitzten Wasserdampfes gereinigt wird. Aus dem ölhaltigen Filtrat werden schließlich durch Dest. im Vakuum noch Schmieröle u. Brennöle gewonnen. (**F. P. 596143** vom 3/7. 1924, ausg. 16/10. 1925.) Oelker.

Sirius Werke A.-G., Deggendorf a. D., und **Josef Brunner**, Passau, *Regenerierbares Reinigungsmittel für Leucht- und Nutzgas*, gek. durch Weißerde (Malgendorfer Weißerde), die mit Öl getränkt ist. — Das Mittel, welches insbesondere zur Ausscheidung des Naphthalins aus dem Gas dienen soll, wird in bekannter Weise als Filter für das strömende Gas verwendet. (**D. R. P. 422630** Kl. 26d vom 14/3. 1925, ausg. 8/12. 1925.) Oelker.

Max Klötzer, Dresden, *Brenngas.* Man bringt eine Mischung von gepulvertem Brennstoff u. Wasserdampf in einer Gaserzeugungskammer in ein geschmolzenes, Hitze ausstrahlendes Schlackenbad, rührt um u. treibt das Brennstoffgemisch über das h. Bad hin. (**A. P. 1559622** vom 31/7. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

Otto Misch, Frankfurt a. M., *Erzeugung eines Gases von hohem Heizwert aus bituminösen Brennstoffen.* Es wird im unteren Teil eines Generators nach den Grundsätzen des Wassergaserzeugungsverf. aus koksartigem, durch Entgasen von bituminösem Brennstoff erhaltenem Rückstand Wassergas erzeugt u. ein Teil dieses Gases nach vorheriger Überhitzung in den oberen Teil des Generators zum Entgasen des bituminösen Brennstoffs eingeführt, während mit einem anderen Teil des Wassergases bituminöser Brennstoff entgast wird, dessen koksartige Rückstände für andere Verwendungszwecke abgezogen werden. Gegenüber dem bekannten Verf.

zur Erzeugung von Leuchtgas erfolgt also das Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus dem bituminösen Brennstoff mit Hilfe von Wassergas, das zu diesem Zweck mit Zusatzwärme beladen wird. (**Schwz. P. 111522** vom 17/3. 1924, ausg. 17/8. 1925.) Oelker.

David Rotterstein, Leipzig, *Acetylenentwickler*, bei welchem das Gas aus dem Entwickler im Zickzackweg durch zwei mit ihren Öffnungen übereinandergestülpte Rohre geleitet wird, von denen das äußere in W. taucht, dad. gek., daß der den Wasserverschluß bildende Behälter an dem Gassammelbehälter angebracht ist, mit dem er durch mehrere Öffnungen verbunden ist. — Die Sicherheit gegen Explosionsgefahr beim Arbeiten mit dem Entwickler wird erhöht. (**D. R. P. 421685** Kl. 26b vom 11/2. 1923, ausg. 16/11. 1925.) Oelker.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Deutschland, *Reinigungsmasse für Acetylen usw.* bestehend aus einem Gemisch von bas. Calcium- oder Magnesiumhypochloriten, W. u. einem Bindemittel. (**F. P. 596840** vom 16/4. 1925, ausg. 2/11. 1925.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Gewinnung von Kondensationsprodukten mittels elektrischer Niederschlagung.* Das Verf., bei dem die Destillationsgase nacheinander durch verschiedene elektr. Niederschlagsanlagen geleitet werden, in denen die den Taupunkten oder Kondensationstempp. der einzelnen zu gewinnenden Prodd. entsprechenden Wärmegrade herrschen, besteht darin, daß den Destillationsgasen vor ihrem Eintritt in die elektr. Niederschlagskammer bereits kondensierte Teile derselben Behandlungsstufe einverleibt werden. — Man erhält auf diese Weise ein einfaches Mittel, um die gewünschte Temp. in der Kammer aufrecht zu erhalten, ohne daß es besonderer Überwachung der Kammern bedarf. (**D. R. P. 422121** Kl. 26d vom 13/12. 1921, ausg. 24/11. 1925.) Oelker.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Carl Hahn**, Berlin-Siemensstadt), *Innenentstaubung von Braunkohlenbrikettfabriken* o. dgl., bei der die trockene Staubluft aus den Innenräumen der Fabrikanlage mit den feuchten Brüden der Trockenapp. gemischt wird, dad. gek., daß die in der Mischluft enthaltenen festen Teilchen mit einer elektr. Niederschlagsanlage ausgeschieden werden. — Es wird hierdurch eine Entstäubung ermöglicht, wie sie durch rein mechan. Anlagen nicht erreicht werden kann; ferner wird die Explosionsgefahr beseitigt. (**D. R. P. 422148** Kl. 10b vom 16/3. 1922, ausg. 24/11. 1925.) Oelker.

Louis Rudeman, 's-Gravenhage, *Herstellung von Halbstoff aus Torf.* Der Torf wird zunächst 2—3 Stdn. mit Dampf behandelt, darauf mit Sulfitlauge gekocht, nach dem Auswaschen gemahlen u. gesiebt. (**Holl. P. 13771** vom 12/4. 1923, ausg. 15/10. 1925.) Oelker.

Standard Oil Co., San Franzisco, Californ., *Petroleumfraktionen mit niedrigem Siedepunkt aus beträchtlich höher siedenden Ölen.* (**Holl. P. 12241** vom 28/11. 1921, ausg. 15/12. 1924. — C. **1923**. IV. 346 [R. W. Hanna].) Kausch.

Fritz Hofmann und **Manfred Dunkel**, Breslau, *Reinigung von Ölen.* Zur Herst. von licht- u. luftbeständigen Ölen aus Rohölen, wie Handelsbenzolen, Erdölen, Braunkohlen- u. Steinkohlenurteeren werden diese Prodd. bei Drucken unter 100 Atm. oder ohne Druck erhitzt. Das Verf. wird zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren oder katalytisch wirkenden Gefäßwänden durchgeführt, zwecks Verbesserung der Beschaffenheit der entstehenden Rückstände. — Die gewonnenen Öle bedürfen in den meisten Fällen der H_2SO_4-Wäsche nicht mehr. (**D. R. P. 421909** Kl. 12r vom 12/12. 1923, ausg. 20/11. 1925.) Oelker.

Humble Oil and Refining Co., Houston, Texas, übert. von: **Stewart P. Coleman**, Cambridge, Mass., und **Wayne S. Hughes**, Bagtown, Texas, *Aufarbeitung von Destillationsrückständen* von Naphthenatdest. unter Aufbringen der h. Rück-

stände auf die Oberfläche von W., das dann mit gel. Naphthenat abgezogen wird, worauf nach dem Absetzenlassen Öl von oben abgezogen u. dann die zweite Schicht (Schwermetallnaphthenate) abgezogen u. letztere mit H_2SO_4 behandelt wird. (**Can. P. 248546** vom 30/5. 1924, ausg. 7/4. 1925.) Kausch.

Richardson Comp., Lockland, übert. von: **Alan R. Lukens**, Wyoming, V. St. A., *Asphaltmischung*. In getrennten Gefäßen wird Asphalt einerseits mit fein gepulverten mineral. Stoffen u. andererseits mit Faserstoffen, wie Abfallpapier, im letzteren Fall bei Ggw. von W. u. unter Erwärmen, innig gemischt u. die Mischungen dann zusammengeknetet. (**A. P. 1556703** vom 4/1. 1923, ausg. 13/10. 1925.) Kü.

Hugo Stinnes-Riebeck Montan- und Ölwerke Akt.-Ges., Halle a. S., *Raffination von Mineralölen* mit Hilfe von Zinntetrahalogeniden, dad. gek., daß man diese in fein verteilter bezw. verd. Form auf die Mineralöle einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß die Zinntetrahalogenide auf geeigneten festen, fein verteilten Trägern niedergeschlagen zur Anwendung gebracht werden. — Nach erfolgter Rk. kann durch Hinzufügung geeigneter bas. Materialien gleichzeitig eine Entfernung der gebildeten Säure u. eine Bleichung der Mineralöle erzielt werden. — Bei diesem Verf. werden allzu heftige Rkk. u. die B. von Harzmassen vermieden. (**D. R. P. 421858** Kl. 23b vom 4/12. 1924, ausg. 19/11. 1925.) Oelker.

F. Lavirotte, Lyons, *Reinigen von Ölen*. Petroleumrückstände u. schwere Mineralöle werden bei erhöhter Temp. mit SO_3-haltiger H_2SO_4 behandelt. Das Ausgangsmaterial wird zweckmäßig vorher mit einem fl. KW-stoff gemischt, welcher von der Säure nicht angegriffen wird. Die Fl. wird dann mittels $CaCO_3$ bei etwa 120° neutralisiert u. schließlich durch porösen Ton filtriert. — Der Rückstand von der Säurebehandlung wird mit Naphtha, Bzl. o. dgl. extrahiert, die Lsg. vom Lösungsm. befreit, neutralisiert u. filtriert. Der verbleibende kohlenstoffhaltige Rückstand wird durch Erhitzen auf Entfärbungskohle verarbeitet. (**E. P. 240803** vom 25/8. 1925, Auszug veröff. 25/11. 1925. Prior. 4/10. 1924.) Oelker.

Motorenfabrik Deutz A.-G., Köln-Deutz (Erfinder: **Heinrich Macherey**, Köln-Mülheim), *Ölreiniger mit während des Betriebes auswechselbarem Filter*, bei welchem vor Herausnahme des Siebes der Öldurchfluß durch Umstellung einer Umschaltbüchse in einen das Sieb umgebenden Nebenkanal geleitet wird, dad. gek., daß eine im Filtergehäuse um ihre Längsachse drehbare Umschaltbüchse u. ein von ihr umschlossener Siebträger als konzentrische Drehkörper ausgebildet sind, die nur eine gegenseitige Verschiebung in der Achsenrichtung, aber keine gegenseitige Verdrehung zulassen. (**D. R. P. 422071** Kl. 12d vom 21/6. 1924, ausg. 23/11. 1925.) Kausch.

Merco Nordstrom Valve Company, San Francisco, übert. von: **Milton F. Webster**, Alameda, Calif., *Schmiermittel* für Ventilteile, welche der Einw. von Gasolin u. W. ausgesetzt werden, bestehend aus einer Mischung von etwa 80% Ricinusöl u. 20% Carnaubawachs. — Das Schmiermittel ist in Gasolin u. W. unl. (**A. P. 1559592** vom 7/9. 1922, ausg. 3/11. 1925.) Oelker.

Moritz Joseph Heitmann, Deutschland, *Feste Fettemulsionen*, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß ihr W.-Gehalt in erheblichem Maße den üblichen W.-Gehalt in Starrfetten übersteigt. Die Bindung zwischen W. u. Schmieröl wird dabei durch den Zusatz öllöslicher polymerisierter Öle erzielt mit oder ohne Beimischung von höheren Alkoholen. Es wird dadurch ein Fett erzielt, dessen Schmierwrkg. auf Wasserreibung beruht u. das gegen Temperatureinflüsse sehr beständig ist. (**F. P. 596280** vom 6/4. 1925, ausg. 20/10. 1925. D. Prior. 10/4. 1924.) Oelker.

Arie Zondervan, Magelang, Niederländ. Ost-Indien, *Herstellung eines Holzimprägniermittels*. Rohpetroleum wird mit Steinkohlenteer u. NaCl vermischt u. das Gemisch zum Sieden erhitzt. — Hierbei fällt ein Teil des Steinkohlenteers mit dem NaCl u. den Verunreinigungen aus. Die filtrierte dünne Fl. ist ein gutes Im-

prägniermittel. Man taucht das zu imprägnierende Holz in die Fl. ein, erhitzt einige Stdn. zum Sieden u. läßt langsam abkühlen. Das Holz wird alsdann noch ca. 2 Tage in der Fl. untergetaucht belassen. (Holl. P. 13552 vom 5/10. 1922, ausg. 15/10. 1925.) Schottländer.

The Quaker Oats Company, Chicago, Illinois, V. St. A., *Färbung von Stoffen, vorzugsweise von Holz.* (D. R. P. 422172 Kl. 38h vom 30/1. 1924, ausg. 25/11. 1924. — C. 1925. I. 1251.) Schottländer.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Paul Roth**, Höchst a. M.), *Brennkraftstoff für Motoren*, dad. gek., daß der Brennkraftstoff aus *Acetalen der Aldehyde* und *Alkohole*, insbesondere solcher des Acetaldehyds u. Formaldehyds oder des Äthyl- u. Methylalkohols, für sich oder in Mischung mit geeigneten brennbaren organ. Fll. besteht. — Es wird ein dem Bzn. oder Bzl. ungefähr gleichwertiger Ersatz geschaffen. (D. R. P. 421814 Kl. 46d vom 18/12. 1923, ausg. 19/11. 1925.) Oelker.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Urbain J. Thuau, *Die Rolle der Nichtgerbstoffe in der vegetabilischen Gerbung.* Vf. weist auf die Bedeutung der Beachtung der Nichtgerbstoffe bei Beurteilung eines Gerbmaterials hin. Nach seiner Ansicht werden die l. Nichtgerbstoffe teilweise von der Haut aufgenommen u. auch in Gerbstoff übergeführt. Er teilt die Nichtgerbstoffe in solche der Protocatechu- u. solche der Pyrogallolreihe ein. Zu ersteren gehören hauptsächlich die Phlobaphene, die die Hauptmenge der adsorbierbaren Bestandteile der Protocatechugerbstoffe ausmachen u. die durch chem. Behandlung in Lsg. gebracht werden können. Die Nichtgerbstoffe der Pyrogallolreihe bestehen vorwiegend aus Säurebildnern, Phloroglucin, Gallussäure, Ellagsäure etc. Bei der langsamen Grubengerbung, bei der die Nichtgerbstoffe Zeit haben, teilweise in Gerbstoff überzugehen, ist bekanntlich die Ausnützung des Gerbstoffs eine größere als bei der Faßgerbung. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists 9. 208—15. 1925.) Riess.

Otto Murtfeld, *Äscherschutzmittel.* Die bei der Herst. des Chromleders verwandten angeschärften Schnelläscher machen einen Schutz der Haut vor der starken Schwellwrkg. nötig. Gerbstoffe sind ohne weiteres Äscherschutzmittel, da sie die starke Schwellung u. den Abbau der Haut verhindern, wobei die stark alkal. Rk. eine Gerbung ausschließt. Die Wrkg. des „Protectol" der A.-G. für Anilinfabrikation läßt sich auf die gleiche Weise erklären. Die Wrkg. hängt sehr von Temp. u. Konz. der Lsg. u. von dem Verhältnis zum wirksamen Alkali ab. (Gerber 51. 131—33. 1925.) Riess.

R. W. Frey, *Follicular-Räude als Ursache von Häute- und Lederfehlern.* Biologie des Erzeugers der Follicular-Räude, einer Milbe (Demodex follicularum), u. Ablauf der Erkrankung werden beschrieben. Die Milbe, die durch die Haarfollikel in die Fettdrüsen der Epidermis wandert, zerstört diese u. unterbindet das Haarwachstum. Im weiteren Verlauf der Erkrankung bilden sich das Leder schädigende Pusteln u. Hohlräume in der Haut (Abb. im Original). Die Erkrankung, die an der Rohhaut kaum zu bemerken ist, wird meist nach dem Enthaaren erkannt. Eine genaue Identifizierung ermöglicht die mkr. Unters. nicht geplatzter Pusteln (Abb. im Original). Die Seuche, die in Nordamerika im Ausbreiten begriffen ist, wird durch Abschlachten der schwer erkrankten u. Isolierung der leichter erkrankten Tiere, die man durch Schwemmen zu heilen sucht, bekämpft. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 373—78. 1925. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry, Leather and Paper Laboratory.) Löwe.

C. Schiaparelli und **Luigi Careggio**, *Über die Gelatinierungstemperatur (Tg) des Leders und über ihre Anwendung bei der Erforschung der Gerbphänomene.* (Vgl.

Bollet. Industria delle Pelli **1.** 65; C. **1924.** II. 1650.) Hinweis auf die große Ähnlichkeit der Ergebnisse mit denen über die „Schrumpfungstemperatur" (Ts) von Powarnin u. Aggeew (Collegium **1924.** 198; C. **1924.** II. 1649). Es wird ein App. zur serienweisen Best. des Beginnes der Kontraktion der Leder (Tg) beschrieben. Er besteht im wesentlichen aus einer weißlackierten Metallplatte mit schwarzen, horizontalen, 1 mm voneinander entfernten Linien, vor welcher in einem Rahmen die zu probenden 6 oder 10 Lederstreifen (ca. 45 mm : 6 mm) unten fest, oben mit einer elast. Spiralfeder eingespannt werden. (Abb. im Original). Der App. wird in ein W.-Bad getaucht u. durch Visur über das obere Ende der vor dem Vers. genau ausgerichteten Lederstreifen auf die Strichskala der Beginn der Kontraktion mit steigender Temp. beobachtet. Es beträgt die Tg von: Cr-garem Leder 119—120°; Chinonleder 79°; vegetab. Leder 78—79°; entkalkter Blöße 45°; mit grüner Cr-Alaunlsg. gegerbter Haut 80°, mit violetter 91—92°. (Le Cuir Technique **17.** 68—72. 1925. Turin, Labor. der Concerie italiane riunite.) Gerngross.

J. Boisseau, *Der Eichenholzextrakt und die Nützlichkeit der Entwicklung seiner gegenwärtigen Anwendung in der Gerberei.* In Anbetracht des Seltenerwerdens gewisser, in Frankreich besonders üblicher Gerbextrakte — speziell der Kastanienextrakte — wird die Herst. u. Verwendung der Eichenholzextrakte eingehend erörtert u. empfohlen. (Le Cuir Technique **17.** 73—76. 1925.) Gerngross.

E. Mezey, *Über die Geschwindigkeit des Eindringens vegetabilischer Gerbstoffe in die tierische Haut.* Es wurde das Diffusionsvermögen verschiedener Gerbstoffe in Hautblössenstücke durch zeitweilige mkr. Unters. des mit $K_2Cr_2O_7$ behandelten Schnittes gemessen. ($K_2Cr_2O_7$ gibt mit Gerbstoff eine braunschwarze, mit Nichtgerbstoffen eine gelbe Färbung). Danach ordnen sich die Gerbstoffe nach fallendem Diffusionsvermögen wie folgt an: Quebr. sulfit., Kastanie, Quebr. unbehandelt, Summach, Mangrove. Bei 1%ig. Lsgg. dringt unbehandelter Quebr. während der ersten 3 Stdn. schneller ein als Kastanie; nach 4 Stdn. ist das Verhältnis umgekehrt. Bei verd. Brühen besteht keine Beziehung zwischen Diffusionsvermögen u. Adstringenz des Gerbstoffes; bei konz. Lsgg. ist die D. indirekt proportional der Adstringenz. Für die D. sind ferner maßgebend: *ph*-Wert, Alter u. Bewegung der Brühe. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9.** 141—47. 1925.) Riess.

P. Chambard und **M. Queroix,** *Die Schwellung der Haut in Chromsäurelösungen.* Vergleichende Verss. über das Quellungsvermögen von Schwefelsäure u. Chromsäure auf Hautpulver (nach der Methode von Claflin) in Abhängigkeit vom Gleichgewichts-*ph* der Lsg. ergaben für H_2SO_4 eine viel stärkere Schwellung. Die Schwellung der Chromsäure hat ein Maximum bei $ph = 3{,}8$. Bei dem Quellungsmaximum der H_2SO_4 ($ph = 2{,}2$) ist die Schwellung der H_2CrCO_4 fast gleich 0. Es macht sich also hier die Anionenwrkg. deutlich bemerkbar, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß H_2CrO_4 mit der Haut eine lederähnliche Verb. eingeht. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9.** 218—20. 1925.) Riess.

Louis Meunier, *Die allgemeinen Grundlagen der Ledererzeugung.* Übersichtliche Darst. der Entwicklungsgeschichte der Gerberei, der Struktur der Haut, des Äscherns, Entkälkens u. Beizens, Erörterungen über die *Theorie der Gerbung.* Jede Art der Gerbung verlangt eine besondere Erklärung u. Theorie, jedoch stets besteht ihr Wesen in einer Kombination von chem. Bindung, Adsorption u. Oxydation. Ablehnung der einfachen Theorie des Ladungsausgleiches bei der vegetabil. Gerbung. Besprechung der Zurichtung, besonders des Fettens, der Anwendung der „Pigmentfarben" gegen Narbenfehler, der Lackledefabrikation mit Leinöl-Celluloseesterkombinationen. (Gerber **51.** 181—83. 191—94. 1925. Lyon, École de Tannerie.) Gerngross.

John Arthur Wilson und **George O. Lines,** *Die ventilierenden Eigenschaften des Leders.* An verschiedenen Ledern wurden die Durchlässigkeit für Feuchtigkeit

u. die Porosität untersucht. Zwischen beiden bestehen keine direkten Beziehungen. Dagegen ist die Durchlässigkeit für Feuchtigkeit linear proportional der Differenz der relativen Feuchtigkeiten zu beiden Seiten des Leders. Das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten von Wasserdampf durch das Leder u. durch die freie Atmosphäre wurde als eine für das betreffende Leder charakterist. Konstante gefunden. Mit steigendem Fettgehalt des Leders nehmen Porosität u. Durchlässigkeit stark ab. Sehr undurchlässig sind appretierte Leder, bes. Lackleder. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 570—73. 1925.) Riess.

John Arthur Wilson und **Guido Daub**, *Durch Mikroorganismen verursachte Lederschäden.* (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 355—60. — C. **1925**. II. 1914.) Riess.

D. Woodroffe, *Die Beziehung zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften vegetabilisch gegerbter Leder und ihrer Qualität.* III. u. IV. Mitt. III. *Die Dichte vegetabilischer Brandsohlleder.* Vf. untersucht die D. vegetabil. Brandsohlleder in Beziehung zu ihrem Gehalt an auswaschbarer Substanz u. findet, daß bei dem Durchschnitt der Leder beider Werte in linearer Funktion:

$$\left(y = \frac{x + 38}{100}, \quad y = \text{D.}, \quad x = \%\text{ Auswaschbares}\right)$$

zueinander stehen. Einzelne Leder zeigen allerdings starke Abweichungen von der Beziehung, bedingt durch die Gerbung u. Zurichtung (Walzen etc.). IV. *Der Aschengehalt vegetabilisch gegerbter Brandsohlleder.* Bei Unters. des Aschengehalts vegetabil. Brandsohlleder in Beziehung zum Auswaschbaren findet Vf. beim Durchschnitt der Leder für beide Größen annähernd die Relation:

$$y = \frac{x - 2^1/_2}{8} \quad (y = \text{Aschengehalt}, \; x = \text{Auswaschbares}).$$

Die Asche ist zum größeren Teil im Auswaschbaren enthalten. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 149—52. 153—56. 1925.) Riess.

A. Bresser, *Die Verwendung von Fischöl in der Lederindustrie.* Dorschöl eignet sich gut zum Lederfetten, da es vom Leder gut aufgenommen wird u. auch in unreinem Zustand keine Fleckenbildung verursacht. Die Reinigung des Öles geschieht u. a. durch Behandeln mit gemahlener Eichenrinde oder Lohbrühe. Kennzahlen des Dorschöls: $n_D^{20} = 1{,}4783$; D.$^{15}_4$ 0,922/0,941; VZ. 182/188; JZ. des Öls 150/175, der Fettsäure 165/170 (130). RMZ. 0,40/0,76; Hehnerzahl 93/96,5; F. der Fettsäuren 21/25°. (Ledertechn. Rdsch. **17**. 155—56. 1925.) Riess.

G. Baggini und **L. Chiesa**, *Beitrag zur Kenntnis der Entfernung von Kalk aus schwerem Leder.* Größerer Kalkgehalt der Haut verzögert stark die Gerbung u. gibt ein brüchiges, dunkles, unregelmäßiges Leder. Die Entkalkung läßt sich bewerkstelligen durch Behandeln mit $NaHSO_3$ u. NH_4Cl, doch leidet dadurch in gewissem Maße die Festigkeit des Leders. Die besten Resultate wurden durch Behandeln mit verd. HCl erhalten. (Bollet. Industria delle Pelli **3**. 285—88. 1925. Turin.) Grimme.

Leopold Pollak, *Über die Viskosität von Gerbextrakten. II.* (I. vgl. Gerber **51**. 1; C. **1925**. I. 2135). Innerhalb gewisser Grenzen gibt die Viscosität analyth. verwendbare Werte. Sie ist natürlich von der Vorbehandlung des Extraktes abhängig. Die Visc.-Konz.-kurven zeigen bei einer bestimmten Dichte ein plötzliches, steiles Ansteigen, das bei den einzelnen Extrakten an verschiedener Stelle liegt. Die Viscosität von Gemischen ist meist kleiner als das arithmet. Mittel. Bei gleicher Zus. kann man aus der Viscosität den Gerbstoffgehalt ermitteln. Die Messungen wurden mit dem Englerviscosimeter ausgeführt. (Gerber **51**. 133—34. 1925.) Riess.

N. N., *Die Gerbmittel des italienischen Somalilandes.* Mitteilung des Gerbstoff-, Nichtgerbstoff-, W.- u. Aschegehaltes von 15 verschiedenen, aus dem italien. Somali-

lande stammender Gerbmittel. Nur „Rinde von Kausan", — botan. nicht klassifiziert —, scheint mit 24,3% Gerbstoff- u. 8,7% Nichtgerbstoffgehalt gerber. interessant zu sein. (Le Cuir Technique **17**. 64—66. 1925.) Sándor.

Paul Chambard, *Bemerkungen über die offizielle Chromlederanalysenmethode.* Die offizielle Methode, die nur die Best. von W., Asche u. Chrom umfaßt, gestattet keine nützlichen Schlüsse auf den Handelswert der Leder. Man sollte deshalb, insbesondere bei Gewichtsledern, noch Fett, Auswaschbares, dessen Aschengehalt u. Hautsubstanz bestimmen. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 216. 1925.) Riess.

H. C. Reed, *Bestimmung von Sulfaten in Chromleder.* Es wird vorgeschlagen, Folgendes als Zusatz zu den „Vorläufigen Methoden" der A. L. C. A. beizufügen: Zur Ermittlung der Gesamtsulfate u. der freien H_2SO_4 in Cr-Leder wird dieses 2 Stdn. bei 100° mit einer Lsg. von *m/10* KH_2PO_3 oder NaH_2PO_3 behandelt. Im Filtrat werden die Gesamtsulfate als $BaSO_4$ u. die freie H_2SO_4 in einer 2. Portion durch Titration mit n.-10 NaOH gegen Methylorange ermittelt. Die neutralen Sulfate bestimmt man als $BaSO_4$ in der durch 2 std. Kochen des zu untersuchenden Leders mit W. erhaltenen filtrierten Lsg. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **20**. 357. 1925.) Löwe.

T. J. Mosser, *Die Bestimmung des Löslichen in Leder.* Kommissions-Bericht. Extrahiert man zur Best. des „Löslichen" in Leder dieses des öfteren mit kleinen Mengen W., (15 g Lederschnitzel 5 mal mit je 200 ccm W.), so erhält man höhere Werte als bei kontinuierlicher Extraktion. Setzt man die Extraktionstemp. herab, so wird weniger extrahiert, vor allem weniger Gerbstoff. Das Gleichgewicht zwischen gemahlenem Leder u. W. von 42° stellt sich nach 4 Stdn. mit genügender Genauigkeit ein. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **20**. 378—82. 1925.) Löwe.

F. P. Veitch und **T. D. Jarrell**, *Ermittlung des Wassergehaltes von Leder.* — Ergänzung. Vff. ergänzen ihren früheren Bericht (vgl. S. 288) durch die Skizze eines Extraktionsapp. nach Bidwell u. Stirling. (Journ. Amer. Leather. Chem. Assoc. **20**. 357—58. 1925.) Löwe.

G. Colchen und **A. Fiévez**, *Beitrag zur Schaffung einer einheitlichen Methode der Darstellung der Analysenergebnisse von Gerbstoffen.* Die Vff. schlagen vor, den Gerbstoffgehalt von Gerbmaterialien (Rinden etc.) auf das *Unlösliche* zu beziehen, da dieses vor u. nach der Auslaugung konstant bleibt, u. den so berechneten Gerbstoffgehalt des ausgezogenen Materials in % des ebenso berechneten ursprünglichen Gerbstoffes auszudrücken, um ein Maß für den Wirkungsgrad der Extraktion zu erhalten. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 408—10. 1925.) Riess.

E. Mezey, *Über das relative Gerbvermögen der vegetabilischen Gerbstoffe.* (Vgl. Collegium **1925**. 310; C. **1925**. H. 1914.) Vf. ermittelt das Gerbvermögen verschiedener Gerbstoffe durch Best. des von 2 g trockenem Hautpulver aus 100 ccm Gerbstofflsg. (von 6% Gesamtlöslichem) aufgenommenen, irreversibel gebundenen (unauswaschbaren) Gerbstoffs u. findet folgendes: 1. künstliche Gerbstoffe haben nur wenig irreversiblen Gerbstoff; 2. unbehandelter Quebracho hat ein viel höheres Gerbvermögen als sulfitierter; 3. verschiedene Kastanienextrakte geben sehr verschiedene Werte; 4. Tannin hat ein sehr hohes Gerbvermögen. Die nach der offiziellen Methode bestimmten Gerbstoffwerte sind direkt proportional dem nach obiger Methode ermittelten irreversiblen Gerbstoff. Die offizielle Methode gibt also Rechenschaft über den Gerbwert; bei künstlichen Gerbstoffen u. sulfitiertem Quebracho versagt sie. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists **9**. 126—29. 1925.) Riess.

O. Gerngroß, **N. Bán** und **G. Sándor**, *Die Fluorescenzprobe, ein neuartiger Nachweis künstlicher Gerbstoffe in natürlichen vegetabilischen Gerbextrakten.* I. Mitt. Die Bestandteile vegetabil. Gerbstoffe: *Gallussäure, Pyrogallol, Phloroglucin, Resorcin, Brenzcatechin*, zeigen ebenso wie die auf 1 : 1000 verd. Lsgg. vegetabil. Gerbextrakte

keine wesentliche Fluorescenz. Nur *Fichtenrinden*extrakt fluoresciert sehr schwach blau, *Tizera* u. *Quebracho*extrakt schwach bezw. sehr schwach gelbgrün. Dahingegen fluorescieren selbst noch in Verdünnung 1 : 100000 die folgenden künstlichen Gerbstoffe stark u. in charakterist. Färbungen: Gerbstoff F; Gerbstoff FC; Ordovol G; Ordovol 2G; Neradol ND; Neradol FB; Gerbstoff Kárpáti; Ewol; Carbatan Spec.; Gerbstoff G3; Tonnesco; Calnel O; Calnel B; Sulfitcelluloseablaugen Hansa u. Saxonia. Keine Fluorescenz zeigen: Neradol D; Maxynthan; Nerathan; Clarex F; Clarex O; Gerbstoff HS; Holzkohle-, Humuskohle-, Resorcingerbstoff, Cortannol. Ein Zusammenhang zwischen Procter-Hirstscher Rk. u. Fluorescenzprobe besteht nicht. „Tannesco", „Ordovol G", „Gerbstoff Kárpáti", welche die Procter-Hirstsche Rk. nicht oder nur sehr schwach geben, fluorescieren außerordentlich stark. Natürliche Gerbextrakte in Gemischen mit künstlichen Gerbstofflsgg. wirken etwas auslöschend auf die Fluorescenzerscheinung ein, doch sind 10—20% der künstlichen Beimengungen in fast allen Fällen noch mit absoluter Sicherheit durch ihre Fluorescenz erkennbar. (Collegium **1925**. 565—573. 1925. Berlin, Techn. Hochsch.) Gg.

M. Caste, *Beitrag zum Studium der Bestimmung des Unlöslichen in Gerbstofflösungen durch Zentrifugieren.* Die Unters., die Vf. an einem Quebracho- u. einem Kastanienextrakt anstellte, ergaben eine Parallelität zwischen dem Unlöslichen durch Zentrifugieren u. mittels der Filterkerze. Das Unl. schwankt sehr mit der Konz. der Brühe u. besteht bei konz. Lsgg. vorwiegend aus Gerbstoff. So lange die Frage des Unterschiedes zwischen Gerbstoff u. dem sog. Unl. nicht entschieden ist, läßt sich keine exakte Methode angeben; dennoch gibt Vf. der Methode durch Zentrifugieren gegenüber der Kerzenmethode den Vorzug. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9**. 217—18. 1925.) Riess.

D. McCandlish, F. C. Thompson und **W. R. Atkin**, *Notizen über den Entgerbungsprozeß bei der Gerbstoffanalyse.* Die bei der Gerbstoffanalyse verwendeten verschiedenen Hautpulversorten geben voneinander abweichende Ergebnisse, was nach Ansicht der Vff. auf verschiedenen Feinheitsgrad u. Alkalität der Pulver zurückzuführen sein mag. Nach Verss. der Vff. hat das Aussieben des Hautpulvers keinen großen Einfluß auf die Analysenergebnisse, wohl aber kann durch Einstellen auf gleichen *ph*-Wert bei verschiedenen Hautpulvern gute Übereinstimmung erzielt werden. Die besten Werte gab folgende Vorbehandlung: Hautpulver $^1/_2$ Stde. mit einem Essigsäure-Natriumacetatpuffer von $ph = 4{,}6$ u. n/10 NaCl geschüttelt, andern Tags gewaschen, chromiert u. wieder gewaschen. (Journ. Soc. Leather Trades' Chemists. **9**. 161—66. 1925.) Riess.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Doppelleder und Verfahren zu seiner Herstellung.* Doppelleder, gek. durch eine Schicht aus minderwertigem Naturleder u. einer durch Pressung fest mit ihr verbundenen Schicht einer aus Lederabfällen u. Lsgg. oder Emulsionen von Kautschuk hergestellten M., 2. Verf. zur Herst. des Doppelleders nach Anspruch 1, dad. gek., daß minderwertiges Naturleder mit einer in Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden Maschinen hergestellten Mischung von W., Leder- oder Hautabfällen u. Emulsionen oder Lsgg. von Kautschuk zu Platten übergossen werden, die nach dem Abpressen der überschüssigen Fl. an der Luft oder im Vakuum getrocknet u. durch nochmaliges Pressen oder Walzen verdichtet werden. — Das Doppelleder ist gegen Witterungseinflüsse beständig u. wasserundurchlässig. (**D. R. P. 415625** Kl. 8l vom 9/1. 1924, ausg. 26/6. 1925.) Franz.

Otto Röhm, Darmstadt, *Herstellung von Eisenleder*, darin bestehend, daß in Abänderung des D. R. P. 378450 Hautblößen mit Alkalisilicaten, Fe-Salzen u. Sulfitcelluloseablauge behandelt werden. — Man gibt z. B. zu einer Sulfitcellulose-

ablauge 20° Bé., FCl_3-Lsg., käufliches Wasserglas 36° Bé. u. W. u. gerbt mit der Lsg. gepickelte *Rindsblöße* durch dreitägiges Walken im Gerbfaß. Nach der Gerbung wird das Leder mit W. gespült, hierauf mit Klauenöl abgeölt u. in der üblichen Weise auf *Sohlleder* zugerichtet. Die Lederfarbe ist hellbraun u. ähnelt der des eichengegerbten Leders, jedoch von hellerem u. gleichmäßigerem Farbton als bei einer nur mit Fe-Salz u. Sulfitcelluloseablauge gegerbten Haut. Die H_2SiO_3 wirkt gleichzeitig aufhellend u. füllend auf das Leder. Bei Verwendung als Sohlleder glitscht die Sohle nicht, auch nicht beim Tragen in der Nässe. (**D. R. P. 419778** Kl. 28a vom 10/3. 1923, ausg. 7/10. 1925. **Zus. zu D. R. P. 370450**; **C. 1923. IV. 624.**) Schottländer.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh., Erfinder: **Leo Rosenthal**, Vohwinkel), *Vorbereitung von Leder für den Auftrag von Lacken aus Celluloseestern*, dad. gek., daß man gegerbte u. gegebenenfalls gefärbte Leder mit Weichmachungs- oder Gelatinierungsmitteln für Celluloseester imprägniert. — Man bringt diese Mittel, wie polymerer Methylenacetessigsäureester, Benzylacetyl-o-toluidin, Trikresylphosphat, Phthalsäuredimethylester, zweckmäßig in Form von Lsgg. auf, auf einem so vorbehandelten Leder haften Celluloseesterlacke sehr fest. (**D. R. P. 417600** Kl. 75c vom 27/6. 1924, ausg. 14/8. 1925.) Frz.

Julius Cato Vredenburg, England, *Erzeugung von Verzierungen auf Geweben, Leder und dergl.* Man bringt die bei der Einw. von Formaldehyd auf Harnstoff entstehenden fl. oder plast. Anfangskondensationsprodd. auf das zu verzierende Gewebe nach Muster auf u. führt sie dann zweckmäßig durch Wärme in die unl. Form über; zur Erzeugung von perlähnlichen Mustern geht man mit einer mit Nadeln versehenen Platte durch das Gewebe in einen Behälter, der das fl. Anfangskondensationsprod. von Formaldehyd u. Harnstoff enthält, beim Zurückziehen der Platte werden die an den Nadeln hängenden Tropfen von dem Gewebe zurückgehalten, nach dem Härten erhält man glasähnliche Perlen auf dem Gewebe, die fl. Kondensationsprodd. können vorher mit Farbstoffen gefärbt werden. (**F. P. 593442** vom 16/2. 1925, ausg. 24/8. 1925; Oe. Prior. 27/1. 1925.) Franz.

Chemische Fabrik Haltingen, Jucker & Co., Haltingen, Baden, *Lederbeizen aus dem Kot von Hunden und Tauben durch Vergären.* (**Oe. P. 100851** vom 3/3. 1924, ausg. 10/9. 1925. Schwz. Prior. 14/6. 1923. — **C. 1923. IV. 971** [D. R. P. 379298].) Schottländer.

Gustav Weitprecht, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung bunter Musterungen auf Leder.* Das Leder wird durch Luft- oder Flüssigkeitsdruck unter Zwischenschaltung einer abdichtenden Membran aus Kautschuk oder dergl. elast. an eine elast. Schablone gepreßt, die sich gegen ein Drahtnetz u. durch dieses hindurch für das Auftragen von Farbe mittels Pinsels, Spritzverf. oder eines anderen Verf. leicht zugänglich ist. (**Oe. P. 101014** vom 4/11. 1924, ausg. 25/9. 1925.) Franz.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Carl Immerheiser**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hugo Wolff**, Mannheim, *Gerbmittel aus sulfoniertem Rohanthracen.* (**A. P. 1557844** vom 9/7. 1920, ausg. 20/10. 1925. — **C. 1921. IV. 1028.**) Schottländer.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

B. H. Divine, *Der Gebrauch von Poliermitteln.* Das beste Mittel ist Leim, dem eigentlich nichts Wertverbesserndes zugesetzt werden kann, mit einer einzigen Ausnahme vielleicht — russ. Fischleim —, der aber für die Praxis nicht in Betracht kommt, da er zu teuer ist. (Metal Ind. [New York] **23**. 418. 1925. Divine Brothers Co., Utica, N. Y.) Wilke.

—, *Über die Fabrikation von Riemenfetten.* Verschiedene Vorschriften werden mitgeteilt, Kritik der verwendeten Stoffe. (Farbe u. Lack **1925**. 484. Nach „Le Cuir" 1925.) SÜVERN.

Fr. Rebel, *Huffette und Hufzemente.* Für Huffette dürfen trocknende Öle u. Harze nicht verwendet werden. Ein antisept. Zusatz ist vorteilhaft. Vf. gibt hierfür u. für erpropte Zemente mehrere Vorschriften. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **22**. 663 bis 664. 1925.) HELLER.

René Dubrisay, Frankreich, *Gegen Wasser und chemische Reagentien unempfindliche Tinte*, bestehend aus einem durch Einw. von CH_2O auf Phenol u. dgl. in Ggw. eines alkal. oder sauren Katalysators erhaltenen Prod., Gummi oder Dextrin u. einem Farbstoff. (**F. P. 596186** vom 10/7. 1924, ausg. 17/10. 1925.) KAUSCH.

Herbert Ralph Gaskell, Altrincham, England, *Tintenbilder für Unterrichts- und Unterhaltungszwecke.* Die Umrisse der Bilder werden mit schwarzer Farbe aufgedruckt u. es werden dann auf die schwarzen Linien Gemische eines l. Trägers, wie Leim, Dextrin, Glycerin u. dgl., u. eines bunten Farbstoffs aufgedruckt, der in demselben Lösungsm., vorzugsweise W., l. ist, wie der Träger. Man kann auch von vornherein Gemische eines schwarzen u. eines bunten Farbstoffes sowie eines Trägers aufdrucken. Hierbei darf der schwarze Farbstoff, z. B. Nigrosin, nicht in dem Lösungsm. l. sein, das Träger u. bunten Farbstoff löst u. es dürfen sich letztere nicht in dem Lösungsm. für den schwarzen Farbstoff lösen. (**Schwz. P. 111177** vom 16/6. 1924, ausg. 1/8. 1925.) KÜHLING.

Heinrich Schäfer, Dresden, *Herstellung von Ledercreme und Bohnermassen* aus Wachs, Paraffin, Ceresin, Stearin, Bitumen usw., dad. gek., daß neben den eigentlichen Lösungsmm. tier. Galle oder Blut oder beides zusammen verwendet wird. (**D. R. P. 420086** Kl. 22g vom 9/4. 1924, ausg. 19/10. 1925.) SCHALL.

Emil Grünig-Meier, Zürich, *Mittel zum Reinigen und Glänzendmachen von Fußböden.* Man mischt Xylol, CCl_4 u. Paraffin. (**Schwz. P. 105942** vom 4/9. 1923, ausg. 1/10. 1924.) KAUSCH.

Dr. J. Perl & Co., Kommandit-Gesellschaft, Berlin-Tempelhof, übert. von: **Georg Renger**, Berlin-Tempelhof und **Jacques Perl**, Berlin-Charlottenburg, *Polierverfahren für Holz.* Man überzieht das Holz zuerst mit einer Lsg. von Harz u. Celluloid in der der Gehalt an Harz größer ist, als der an Celluloid; zu den weiteren Überzügen verwendet man Lsgg. mit immer geringer werdendem Harzgehalt, so daß der letzte Überzug nur Celluloid enthält. (**A. P. 1550456** vom 23/1. 1925, ausg. 18/8. 1925.) FRANZ.

Masataro Okamuro, Los Angeles, California, V. St. A., *Reinigungs- und Poliermittel.* Es besteht aus Furfurol, Gasolin, Ammoniak, Carbolsäure, Weinessig, Seife u. W. (**A. P. 1555149** vom 4/8. 1924, ausg. 29/9. 1925.) FRANZ.

Stephen P. Ashmore, Russelville, Arkansas, V. St. A. *Mittel zum Reinigen und Polieren von Möbeln.* Es besteht aus einer Mischung von gekochtem Leinöl, einem Trockner, Harz, Natriumsalicylat, Terpentin, CH_3OH u. Ä. (**A. P. 1557961** vom 23/1. 1923, ausg. 20/10. 1925.) FRANZ.

Etta Marie Burket, Bangor, Maine, *Reinigungs- und Poliermittel*, bestehend aus Polierrot, gefälltem Kalk, flottiertem Bimsstein, W. u. Kreide. (**A. P. 1560659** vom 7/3. 1925, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

Southall Bros. & Barclay Ltd. und **E. W. Mann**, Birmingham, England, *Reinigungsmittel.* Man emulgiert Wachs oder wachsähnliche Stoffe, wie Paraffin mit einem Pflanzengummi, Senegalgummi, in W., der Emulsion kann man ein Lösungsm., Methanol, Riechstoffe u. desinfizierende Stoffe, Thymol, zusetzen. (**E. P. 239384** vom 16/10. 1924, ausg. 1/10. 1925.) FRANZ.

Patrick Holmstrom, Hemet, Californien, *Schleifpaste* bestehend aus Orangenschalenpulver, einer Fl. (W.) u. Carborundumpulver. (**A. P. 1562701** vom 11/10. 1923, ausg. 24/11. 1925.) KAUSCH.

Ulrich Blatter, Dürrenast b. Thun, Schweiz, *Herstellung einer Masse für Farbwalzen, Stempel und Stempelunterlagen*, dad. gek., daß beste Weizenstärke mit Chlormagnesium u. $CaCl_2$ fl. vermischt u. erhitzt wird, u. zwar mit $CaCl_2$ in um so größerem Mengenverhältnis, je härter die M. ausfallen soll. — Die M. wird nicht hart, brüchig u. bröcklig, sie altert u. fault nicht. (**D. R. P. 416699** Kl. 39b vom 27/3. 1921, ausg. 25/7. 1925. Holl. Prior. 17/12. 1920.) FRANZ.

Ulrich Blatter, Dürrenast bei Thun, Schweiz, *Herstellung einer Masse für Farbwalzen, Stempel und Stempelunterlagen* nach D. R. P. 416699, dad. gek., daß Chlormagnesium mit gesätt. Calciumchlorid kalt vermischt, dieses Gemisch absatzweise in Teilen der Weizenstärke beigegeben u. mit ihr innig verrührt wird, bis keine Knöllchen mehr vorhanden sind, worauf das Gemenge zweckmäßigerweise gesiebt u. kalt gegossen wird. Die M. läßt man durch Hitze erstarren. (**D. R. P. 419534** Kl. 39b vom 30/3. 1921, ausg. 3/10. 1925. Zus. zu D. R. P. 416699; vorst. Ref.) FRANZ.

Alexander Perin, Paris, *Herstellung einer plastischen Gießmasse.* (**D. R. P. 419535** Kl. 39b vom 18/5. 1924, ausg. 2/10. 1925. — C. **1925**. I. 1834.) FRANZ.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, übert. von: **Bruck K. Brown** und **Emil G. Schmidt**, Terre Haute, *Reinigung von Metallflächen* (Fe-Flächen) durch ein Gemisch von *Mesityloxyd* u. einer unl. Fe-Salze bildenden Säure. (**A. P. 1561053** vom 28/1. 1925, ausg. 10/11. 1925.) KAUSCH.

Eugene M. Heckman, Avalon, Pennsylvanien, *Reinigungsmittel* für Wände u. dgl., bestehend aus Hochofenschlacke, die durch Einführen der h. Prod. in W. granuliert worden ist, u. Seife. (**A. P. 1559960** vom 21/6. 1924, ausg. 3/11. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Rudolf Feick und **Karl Schaum**, *Über die Natur der Photohaloide und verwandter Stoffe.* Vff. betrachten krit. die Berechtigung der Subhaloid- u. der Silberkeimtheorie. Um eine Entscheidung zu treffen, stellen sie Messungen der DE. an, weil sie für Metalle eine charakterist. Größe ist u. geeignet erscheint, einen geringen Metallgehalt festzustellen. Die Anwendbarkeit des Prinzips u. der verschiedenen Methoden wird diskutiert. Die Messungen der DE. bei den Photohaloiden u. einigen anderen lichtempfindlichen Stoffen ergibt auffallend hohe Werte. Damit ist die Anwesenheit von Metall bewiesen u. die Entscheidung zugunsten der Silberkeimtheorie getroffen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 389—410. 1925.) KELLERMANN.

S. E. Sheppard und **A. Ballard**, *Die Chemie des sauren Fixier- u. Härtebades.* II. *Der bei der Reaktion der Entwicklungslösung mit saurem Fixier- u. Härtebad entstehende Niederschlag.* (I. vgl. Journ. Franklin Inst. **196**. 45; C. **1923**. IV. 812.) Es wird gefunden, daß die Zusammensetzung des Nd. eine Funktion der Alkalität der Entwicklungslsg. ist. Je größer der Alkaligehalt der Lsg. ist, um so geringer ist der Gehalt an SO_2-Nd. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch eines Al-Sulfits mit einem Al-Hydroxyd vor, der Anteil des letzteren steigt mit der Alkalität. (Journ. Franklin Inst. **200**. 537—38. 1925.) KELLERMANN.

Felix Formstecher, *Das alkalische Fixierbad im Auskopierprozeß.* Vf. gibt ein Rezept für ein alkal. Fixierbad, das den Vorzug hat, daß die zarten Halbtöne erhalten bleiben: W. 1 l, Fixiernatron 50 g, Soda krist. 2 g, Natriumsulfit 10 g. Läßt man das Natriumsulfit weg, so erhält man blaue Töne. Die Änderung, die der Alkalizusatz in der Gradationsskala hervorbringt, wird quantitativ verfolgt. Die

Messung erfolgt nach der Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 116 (C. 1923. IV. 40) angegebenen Methode. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 412—24. 1925.) KELLERMANN.

A. Seyewetz, *Die Fixierung von Farbstoffen an positiven Silberbildern auf Glas oder auf Film.* Um ein farbiges Bild herzustellen, kann man das Ag in eine Verb. überführen, die die Rolle eines Beizmittels spielt; es wird eine gewisse Menge von Farbstoff aufgenommen, die der Dichte des Silberbildes proportional ist. Zu diesem Zweck muß die Ag-Verb. unl. sein, also ein Halogenid, ein Ferrocyanid, eine Cr-Verb., eine Verb. mit Chinon, ein Rhodanid oder ein Sulfid. Geeignet erscheint die Überführung des Ag in AgJ, das sich nach TRAUBE mit bas. Farbstoffen färben läßt. Das lichtundurchlässige AgJ läßt sich durch Fixiersalz entfernen, das Bild wird durchsichtig, aber es verschwimmt, mit Tannin läßt sich diese Unzuträglichkeit etwas vermindern. Durch Herst. eines transparenten AgJ läßt sich kein Vorteil erreichen. Das Ferricyanid ist wenig geeignet, besser sind die Doppelsalze mit Pb, Cu, Fe, Co, Ur. Durch Überführung des Ag in eine Cr-Verb. haben sich brauchbare Resultate erhalten lassen; eins der besten Beizmittel ist das *Cu-Ag-Rhodanid.* Mit *Chinon* erhält man wahrscheinlich ein Perbromid des Ag, das sich ebenfalls als Beize gebrauchen läßt. Eine Färbung mit sauren Farbstoffen gelingt nicht. Führt man das Ag in Sulfid über, so kann man mit *Rhodamin, Chrysoidin, Auramin, Methylviolett* oder *Malachitgrün* färben. Für die Praxis sind diese Färbungen zu schwach, Vf. zieht daher *Pyronin* u. *Methylenblau* vor. Bei der Farbgebung ist die Eigenfarbe des Beizmittels zu berücksichtigen. In theoret. Beziehungen vergleicht Vf. die Färbungsvorgänge an Ag-Salzen mit denen an der Faser. (Bull. Soc. franc. photographie [3] 12. 197—208. 1925.) KELLERMANN.

Kodak, Ltd., London, übert. von: **R. F. Punnett** und **S. E. Sheppard**, Rochester, V. St. A., *Sensibilisatoren.* Es ist festgestellt worden, daß organische Stoffe wie Häute, Knochen, Zerealien, Leguminosen u. dgl., aus denen Gelatine oder gelatineähnliche MM. ausgezogen werden können, Stoffe enthalten, die schon in sehr geringen Mengen Gelatine u. andere zur Herst. photograph. Emulsionen benutzte Stoffe lichtempfindlich machen. Zur Gewinnung dieser Sensibilisatoren werden die Rohstoffe z. B. mit mäßigen Mengen 20—25° w. W. unter Schütteln, Zusatz von etwas Phenol u. Vermeidung von Oxydation ausgezogen u. konz. oder zur Trockne verdampft. Man kann auch bis zur B. eines Nd. kochen oder durch aufeinanderfolgenden Zusatz von Alaun u. NaOH einen Nd. erzeugen, diesen filtern, waschen, trocknen, mahlen, mit A. oder Lg. ausziehen u. die Lsg. abdampfen. Von verseifbaren Stoffen wird durch Kochen der alkohol. Auszüge mit NaOH, Abdampfen, Lösen des Rückstandes in W. u. Ausschütteln der Lsg. mit Lg. getrennt. Vorhandenes Stenol wird durch Krystallisierenlassen aus konz. alkohol. Lsg. o. dgl. abgetrennt. Der Zusatz des Sensibilisators zur inaktiven Gelatine o. dgl. erfolgt in einem beliebigen Zeitpunkt der Herst. der Emulsionsschicht. (**E. PP. 235209** u. **235210** vom 5/6. 1925. Auszug veröff. 6/8. 1925. Prior. 6/6. 1924.) KÜHLING.

J. Halden & Co. Ltd. und **John Herbert Window Rumsey**, England, *Photographisches Papier.* Das Papier wird mit einer aus $BaSO_4$ o. dgl. u. einem Klebemittel bestehenden Schicht u. dann mit einer Schicht bedeckt, welche aus Eisenoxydsalzen, einer organ. Säure u. Gelatine besteht. Das ganze kann noch mit einer Lsg. von Gallussäure behandelt werden. (**F. P. 594638** vom 6/3. 1925, ausg. 16/9. 1925. E. Prior. 11/11. 1924.) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 11. Januar 1926.