Chemisches Zentralblatt.

1926 Band I. Nr. 11. 17. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

James Colman und **August Albert**, *Siegmund Gabriel.* Nachruf auf den am 7. 11. 1851 geb. u. am 22. 3. 1924 gestorbenen früheren Vizepräsidenten der Deutschen Chem. Ges. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **A. 59.** 7—26.) BUSCH.

Heinrich Rheinboldt, *Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.* I. Mitt.: *Über das „Auftau-Schmelzdiagramm".* (Experimentell bearbeitet von **Kurt Hennig** und **Mariette Kircheisen.**) Es wird ein neues Verf. zur Ermittelung des Zustandsdiagramms zweier Stoffe beschrieben, welches die Nachteile der üblichen therm. Analyse, verursacht durch schlechtes Wärmeleitvermögen, geringe Krystallisationsfähigkeit, Neigung zur Unterkühlung, erheblichen Materialbedarf, nicht besitzt. In vorliegender Mitt. werden die drei Fälle besprochen, daß die Komponenten 1. keine Verb., 2. eine homogen schm. Verb., 3. eine inhomogen schm. Verb. miteinander bilden. Vorausgesetzt ist, daß die Komponenten im geschm. Zustand unbegrenzt mischbar, im festen Zustand ineinander unl. sind. — 1. Fall (Abbild. 1): Es gibt nur 3 Punkte mit scharfem F., sie gehören den reinen

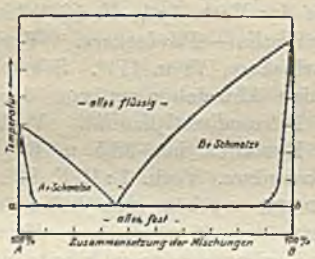


Fig. 1.

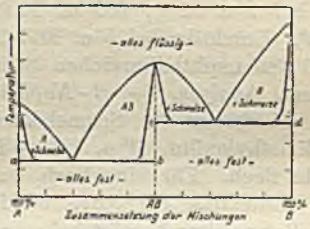


Fig. 2.

Stoffen A u. B u. dem eutekt. Gemisch beider an. Der Beginn des Schmelzens (Auftauen) entspricht der eutekt., das Ende des Schmelzens der primären Krystallisation bei der therm. Analyse, die zugehörigen Tempp. werden als „Auftaupunkt" u. „Schmelzpunkt" bezeichnet. Enthält das Gemisch viel Eutektikum, so liegt der Auftaupunkt auf der eutekt. Horizontalen *a—b*, er verschiebt sich in der Nähe der reinen Stoffe nach deren F. hin. Die Verbindungslinie der Auftaupunkte heißt „Auftaukurve" u. ergibt zusammen mit der „Schmelzkurve" das Zustandsdiagramm. — 2. Fall (Abbild. 2): Es gibt 5 Punkte mit scharfem F., sie gehören *A* u. *B*, der Verb. *AB* u. den beiden eutekt. Gemischen letzterer mit *A* u. *B* an. Die Auftaukurve verläuft hier über zwei eutekt. Horizontalen, *a—b* u. *c—d*, u. weist scharf auf Existenz u. Zus. der Verb. hin. — 3. Fall (Abbild. 3): Es gibt wieder nur 3 Punkte mit scharfem F., sie gehören *A* u. *B* u. dem Eutektikum der Verb. AB_2

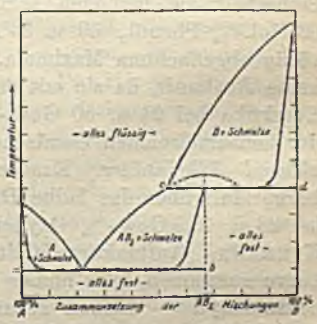


Fig. 3.

mit *A* an. Auch hier gibt die Auftaukurve Auskunft über die Zus. der Verb., sie steigt kurz vor der Lage letzterer an u. mündet an der Stelle des hypothet. Maximums in die zweite Horizontale *c—d* ein. — Man arbeitet wie folgt: Stoffe in kleine Schälchen (bei luftempfindlichen Stoffen in Reagensgläschen) einwiegen, in Heizbad verschm., durchmischen, nach Erkalten mit Pistillen aus Glasstäben pulvern, in Schmelzpunktsröhrchen füllen, mit Glasstäbchen feststampfen, letztere darin lassen. Best. der beiden Punkte in üblichem Schmelzpunktsapp. mit seitlicher Einführung der Röhrchen. Der Auftaupunkt ist bei schrägseitlicher Beleuchtung stets scharf erkennbar, dann wird vorsichtig (pro 1° ca. 2—3 Min.) unter Rühren mit dem Stäbchen weiter erhitzt, bis das letzte Kryställchen eben verschwunden ist (Lupe). Bei tief gefärbten Schmelzen ist der „Schmelzpunkt" schwer erkennbar. — Vorzüge des Verf.: Kombination zweier Kurven u. fortlaufende Festlegung der eutekt. Horizontalen. Wenige Mischungen geben schon über die Existenz einer Verb. Auskunft. Überschreitungserscheinungen kommen nicht vor. Grammbruchteile Substanz genügen.

Versuche. Die therm. Analysen der nachst. untersuchten binären Systeme finden sich in den Arbeiten von Kremann u. Mitarbeitern. — 1. Fall: *Naphthalin—p-Nitrophenol.* Löslichkeitslinien völlig geradlinig. Eutektikum bei 23 Mol.-% Nitrophenol u. 73°. — *α-Naphthol-β-Naphthylamin.* Eutektikum bei 56,5 Gew.-% Naphthylamin u. 52°. Schmelzkurve liegt durchweg etwas höher wie bei Kremann. — *Brenzcatechin—Naphthalin.* Schmelzkurve zeigt das Bild einer Inflexionskurve, Depression im mittleren Teil nicht so stark wie bei Kremann. Eutektikum bei 82 Gew.-% Naphthalin u. 72,5°. — 2. Fall: *β-Naphthylamin — s. Trinitrobenzol.* Auftaukurve weist scharf auf die Lage der Verb. 1:1, F. 163°, hin. Eutektika bei 9 u. 82%, 109 u. 100°. — *Naphthalin — Pikrinsäure.* Verb. 1:1, F. 150,2°. Eutektika bei 5 u. 91,5 Mol.-% Pikrinsäure, 78 u. 111°. Schmelzkurve zeigt bei den naphthalinreichen Schmelzen einige Abweichungen von der Kurve der therm. Analyse. — *β-Naphthylamin — Nitrosodimethylanilin.* Verb. 2:3, F. 87°. Maximum der Schmelzkurve flach. Eutektika bei 36,5 u. 82 Mol.-% Nitrosodimethylanilin, 81 u. 72°. — *Phenol—Pikrinsäure.* Verb. 1:1, F. 86°. Maximum sehr flach. Für eine Verb. 1:2 (v. Goedike) ergeben sich keine Anhaltspunkte. Eutektika bei 5,8 u. 59 Mol.-% Pikrinsäure, 36 u. 80,5°. — *Harnstoff—Phenol.* Schmelzkurve zeigt kein ausgebildetes Maximum mehr u. könnte auf eine inhomogen schm. Verb. 2:3 schließen lassen, aber die Auftaukurve weist mit Sicherheit die homogen schm. Verb. 1:2, F. 61°, nach. Eutektika bei 64,5 u. 93 Mol.-% Phenol, 60 u. 34°. — *Benzamid—Nitrosodimethylanilin.* Grenzfall mit völlig abgeflachtem Maximum. Über die Zus. der Verb. gibt auch die Auftaukurve keine Auskunft, da sie mit dem horizontalen Ast der Schmelzkurve zusammenfällt. Eutektika bei 24 u. 30 Gew.-%. Benzamid, 66,5° (Kremann: 65°). Schmelzkurve der benzamidreichen Gemische ebenfalls höher als bei Kremann. — *m-Oxybenzaldehyd—Pikrinsäure.* Krasser Fall desselben Typus, horizontaler Ast der Schmelzkurve läuft über das halbe Diagramm. Zus. der Verb. daher ungewiß. Eutektika bei 28 u. 73,5 Gew.-% Oxybenzaldehyd, 90°. Schmelzkurve 1,5—2° höher als bei Kremann. Auftaukurve fällt hier im horizontalen Teil nicht mit der Schmelzkurve zusammen, was immer eintritt, wenn einer der Stoffe — wie hier der Oxybenzaldehyd — keinen scharfen F. besitzt. — *Antipyrin—Hydrochinon.* Verbb. 2:3, F. 130°, u. 2:1, F. 134°. Eutektika bei 93, 67 u. 41 Gew.-% Antipyrin, 102,5, 118,5 u. 120,5°. — 3. Fall: *Acetamid—Salicylsäure.* Obwohl das der Verb. entsprechende verdeckte Maximum nur 3,5° vom Umwandlungspunkt entfernt liegt, läßt die Auftaukurve erkennen, daß eine Verb. 1:1 vorliegt. Eutektikum bei 52,5 Gew.-% Acetamid u. 53°, Umwandlungspunkt bei 33,3% Acetamid u. 65°. — *Anthracen—Pikrinsäure.* Dem vorigen Beispiel ähnlich. Verb. 1:1, F. 151,8°, Auf-

taupunkt 141°. Eutektikum bei 88 Mol.-% Pikrinsäure u. 110°, Umwandlungspunkt bei 56 Mol.-% Pikrinsäure u. 141°. — *p-Dinitrobenzol—α-Naphthylamin.* Die Auftaukurve läßt scharf erkennen, daß von den möglichen Verbb. 1 : 1, 2 : 3 u. 1 : 2 nur Verb. 1 : 1 in Betracht kommt. Eutektikum bei 87,5 Gew.-% Naphthylamin u. 40°, Umwandlungspunkt (von der Lage der Verb. weit entfernt) bei 63,5% Naphthylamin u. 81°. — *p-Dinitrobenzol—β-Naphthylamin.* Wieder läßt die Auftaukurve eindeutig erkennen, daß eine Verb. 1 : 1 vorliegt. Eutektikum bei 67 Gew.-% Naphthylamin u. 87°, Umwandlungspunkt (sehr deutlich ausgeprägt) bei 56% Naphthylamin u. 91,2°. — *Carbazol—2,4,6-Trinitrotoluol.* Während die therm. Analyse nicht zu entscheiden vermag, ob eine Verb. 1 : 1 oder 2 : 3, welch letztere Ciusa u. Vecchiotti präparativ dargestellt haben wollen, vorliegt, ergibt die Auftaukurve, daß nur eine Verb. 1 : 1 in Frage kommt, die bei 140° zu schm. beginnt u. bei 178° durchgeschm. ist. Eutektikum bei 95,5 Gew.-% Trinitrotoluol u. 73,5°, Umwandlungspunkt (sehr schwach ausgeprägt) bei 70% Trinitrotoluol u. 140°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 242—72. 1925. Bonn, Univ.) Lindenbaum.

A. Mittasch, *Bemerkungen zur Katalyse.* Vortrag. Die teils wissenschaftlichen, teils techn.-prakt. Mitteilungen des Vortragenden gehen davon aus, wie man in der chem. Praxis die *Katalyse* sieht u. wie man dort von ihr in bestimmten Fällen Gebrauch macht. Dabei steht die durch feste Körper katalyt. verursachte Rk. von Gasen im Vordergrund. — Die ersten Angaben über eine *Ammoniakkatalyse* aus den Elementen sind bei Döbereiner zu finden. — Der Fortschritt der katalyt. Forschung gegenüber der Zeit vor 1900 kann folgendermaßen gekennzeichnet werden: Der Kreis nicht nur der katalyt. Rkk., sondern auch der Kreis der Katalysatoren selbst hat sich gewaltig erweitert. Eine besondere Rolle spielen heute Stoffgemische als Katalysatoren. Die Katalyse ist aus dem Bereich qualitativer Feststellungen immer mehr in das Stadium quantitativer Messungen gelangt. — Jede Rk. hat ihre eigenen besten Katalysatoren, wobei man auf den Vers. angewiesen ist; für einzelne Teilgebiete gelten gewisse empir. Regeln. Das *Platin* ist aus seiner beherrschenden Stellung als Katalysator verdrängt worden; neben diesem sind die verschiedensten anderen Elemente zur Geltung gelangt, besonders die Metalle der Eisengruppe u. das *Eisen* selbst. Es kommt sehr darauf an, daß der Katalysator in der geeignetsten physikal. u. chem. Form verwendet wird. — Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Erscheinung der *Vergiftung der Kontaktwirkung.* Reines Fe z. B. wird durch sehr geringe Mengen S für die NH_3-Katalyse untauglich. — Andererseits kann ein Katalysator durch die Ggw. bestimmter Fremdstoffe, die an sich für die fragliche Rk. gar nicht katalyt. wirksam zu sein brauchen, in seiner Wirksamkeit verstärkt oder aktiviert werden. So konnten bei der NH_3-Synthese von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik der Ersatz von U u. Os durch Fe erreicht werden, da es durch zahlreiche Beimengungen metall. oder oxyd. Art in seiner katalyt. Wrkg. in bezug auf Stärke u. Dauerhaftigkeit verbessert wird; ähnliches gilt auch vom Mo. — Diese Erscheinung einer günstigen Beeinflußbarkeit von Katalysatoren für chem. Prozesse durch bestimmte Beimengungen wurde von der Badischen auch im Falle der *katalyt. Hydrogenisation* u. Red. C-haltiger Verbb., bei der katalyt. *H-Gewinnung* aus W.-Dampf u. CO u. bei der katalyt. *NH_3-Oxydation* mittels Luft geprüft u. bestätigt, ebenso bei der katalyt. Red. von *Nitrobenzol* zu *Anilin* u. bei der B. von *cyclo-Hexanon* u. *cyclo-Hexanol*, u. vor allem bei der katalyt. Synthese des *Methylalkohols.* — Auch hier gilt die Regel der spezif. Wrkg.; gewisse Regelmäßigkeiten sind nur beschränkt festzustellen; so zeigen z. B. Cl u. S für die meisten katalyt. Hydrogenisationen Giftwrkg., während z. B. Tonerde u. Chromoxyd als Zusatz günstig wirken. — Zu dem 2. Stoff des Mischkatalysators kann noch ein 3. oder 4. kommen. — Neben der Aktivierung des Katalysators durch Zusätze kann auch eine Aktivierung des

Mediums mit Erfolg unternommen werden. — Die *Zwischenreaktionshypothese der Katalyse*, die nach Ostwald erst dann Geltung beanspruchen kann, wenn nachgewiesen werden kann, daß die angenommenen Zwischen-Rkk. in summa rascher verlaufen als die direkte Rk. wurde an katalyt. Vorgängen in Lsgg. erprobt u. ist für Vorgänge im *homogenen System*, besonders in Lsgg. anerkannte Theorie geworden. Bei der Katalyse im *heterogenen System*, besonders bei der Katalyse von Gasen durch feste Kontaktmassen liegt eine restlose Auflösung des katalyt. Gesamtvorganges in eine Summe einzelner Teilvorgänge in quantitativer Beziehung wohl noch für keine Rk. vor, weil es sich hier um Vorgänge an Grenzflächen verschiedener Phase handelt, also an Flächen beschränkter Ausdehnung, mit denen jeweils nur ein Teil der reagierenden Bestandteile in Berührung treten kann. Es ist darum zur Weiterführung der Rk. ein steter Platzwechsel der reagierenden u. entstehenden Stoffe von nöten, der durch Diffusionsvorgänge vermittelt wird. Bei der heterogenen Gaskatalyse spielt also neben der chem. Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit eine maßgebende Rolle, dazu treten noch *Adsorptions-* u. *Desorptionsgeschwindigkeiten*. — Vf. ist aber der Ansicht, daß auch hier die Zwischenreaktionshypothese die leistungsfähigste u. zutreffendste Erklärungsmöglichkeit ist, soweit man sie weit genug faßt u. berücksichtigt, daß zu den chem. Teilvorgängen auch physikal. Teilvorgänge mit besonderen Geschwindigkeiten hinzukommen. — Die Frage, ob die Gaskatalyse physikal. oder chem. zu interpretieren ist, wird im Grunde gegenstandslos, indem Adsorptionstheorie u. Zwischenreaktionstheorie im gleichen Punkte ausmünden. — Keinesfalls kann die heterogene Katalyse auf einer bloßen Verdichtung der Gase an der Oberfläche des Katalysators beruhen, sondern sie ist irgendwie durch die Betätigung von Affinitäten bedingt. Dabei wird in manchen Fällen die B. stöchiometr. formulierbarer Zwischenverbb. (*Adsorptionsverbb.* oder halbchem. Verbb.) anzunehmen sein, entsprechend den lockeren Anlagerungs- oder Molekularverbb., die man in der *homogenen Katalyse* regelmäßig voraussetzt. — Zur Veranschaulichung der Zwischenreaktionstheorie geht Vortragender auf einige Beispiele ein (NH_3-Katalyse, katalyt. NH_3-Oxydation mittels Luft). — Die Wirksamkeit eines Katalysators läuft oft darauf hinaus, daß er eine Reaktionsauslese oder eine Reaktionslenkung bewirkt. — Bei organ. Katalysen handelt es sich fast immer um in bestimmte Richtung gelenkte Reaktionsverläufe, die in mehr oder minder großer Entfernung von dem endgültigen Gleichgewichtssystem haltmachen. Als Beispiel der Reaktionslenkung durch Katalysatoren wird die katalyt. Rk. zwischen CO u. H angeführt. — Ein Katalysator vermag, indem er aus der Fülle thermodynam. möglicher Teilrkk. einzelne fördert, andere nicht, ohne weiteres zu einer Reaktionslenkung oder Reaktionsauslese u. damit zu ganz bestimmten Prodd. oder Produktgemischen zu führen. — Wenn man sich also auch über die Natur der Teilvorgänge bei dem Gesamtverlauf der Katalyse Vorstellungen machen kann, kann noch keine einzige *heterogene Katalyse* qualitativ u. quantitativ erschöpfend in ihrem Mechanismus erfaßt werden. — Die Frage, ob ein Wesensunterschied zwischen katalyt. u. nichtkatalyt. Rkk. besteht, wird von dem Vortragenden verneint, doch bleibt als charakterist. Merkmal für die Katalyse die Vermittlung neuer Reaktionswege durch einen besonderen Stoff u. Erscheinungen, die durch die eigenartigen Verhältnisse in den Grenzflächen bedingt sind. Das Studium der Katalyse ist eng verknüpft mit dem der Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Diffusion u. der Adsorption. — In der leblosen Natur wie im Leben der Organismen, hier besonders in Form der Enzymrkk., gehen allenthalben katalyt. Prozesse vor sich, so daß die Katalyse als eine unbedingte natürliche Notwendigkeit anzusehen ist. — Hingewiesen sei auf die zahlreichen geschichtlichen Notizen u. Zitate.

Zum Schluß werden eine „*Zeittafel zur Entwicklung der katalyt. Forschung*“

u. „*Einige Daten zur Entw. der Katalyse in der Technik*" gegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 13—36.) Busch.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. Nagaoka, *Vorläufige Mitteilung über die Umwandlung von Quecksilber in Gold.* (Journ. de Physique et le Radium [6] **6.** 209—16. 1925. — C. **1925.** II. 1249.) Josephy.

A. Miethe und **H. Stammreich**, *Bildung von Gold aus Quecksilber in abreißenden Lichtbögen.* Vff. ergänzen ihre früheren Befunde (vgl. Naturwissenschaften **13.** 635; C. **1925.** II. 1507) dahin, daß sie bei App., in denen wechselnde elektr. Zustände schnell u. regelmäßig durchlaufen werden, eine Beziehung zwischen der elektr. Energie im Stromkreis u. der Goldausbeute finden. Die Verss. wurden mit Quecksilberturbinenunterbrechern, in denen ein Hg-Strahl radial aus einer rotierenden Röhre spritzt, die bei jeder Umdrehung (2000 pro Min.) einmal einen Stromschluß an einer amalgamierten Kupferplatte gibt, ausgeführt. Im Original ist dieser App. schemat. abgebildet u. beschrieben. Im Durchschnitt wurde pro Ampèrestunde 0,0004 mg Au erhalten, Einzelverss. weichen nicht mehr als um 40% von diesem Wert ab. Die gefundenen Au-Mengen sind für verschiedene Stromstärken (zwischen 1 u. 12 Amp.) u. für verschiedene Zeiten (0,5—8 Stdn.) tabellar. angegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150.** 350—54. Berlin, Techn. Hochsch.) Josephy.

A. Ll. Hughes und **G. E. M. Jauncey**, *Strahlung, die aus der gegenseitigen Zerstörung von Protonen und Elektronen entsteht.* Vff. zeigen, daß der Ursprung der von Millikan (vgl. S. 1129) gefundenen *Hochfrequenzstrahlung*, die nach Millikan in der Aufnahme eines Elektrons durch einen positiven Kern begründet ist, durch einen Dreikörperzusammenstoß erklärt werden kann. Dabei fordern die Vff. nur die Gültigkeit der folgenden 5 Prinzipien: a) Erhaltung der Energie, b) Erhaltung des Moments, c) Erhaltung der Ladung, d) Reversibilität des Prozesses, e) die Geschwindigkeiten dürfen nie die Lichtgeschwindigkeit übersteigen. Diese Prinzipien lassen sich sowohl bei einem Dreikörperzusammenstoß zwischen 2 Elektronen u. einem Proton als auch beim Zusammenstoß zwischen 2 Protonen u. einem Elektron aufrecht erhalten, im ersten Fall ergibt sich $\lambda = 2{,}6 \times 10^{-5}$ Å, $\beta = 0{,}999\,998$, im 2. Fall $\lambda = 1{,}7 \times 10^{-5}$ Å, $\beta = 0{,}6$; dabei ist $\beta = v/c$, wenn v die Geschwindigkeit des aus dem Zusammenstoß hervorgehenden Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit ist. (Nature **117.** 193—94. St. Louis [Wash.], Univ.) Josephy.

M. Home, *Drei Fundamentalfrequenzen.* Vf. setzt ein Quant gleich den Relativitätsausdrücken für die Energie: $h\nu = mc^2$ oder $hc/\lambda = mc^2$ u. setzt für m die Masse eines Elektrons bezw. eines H-Atoms bezw. die Masse, die beim Zusammentritt von 4 H-Atomen zu 1 He-Atom in Strahlung umgewandelt werden kann, ein: $m = {}^1/_{1800}$ bezw. 1 bezw. 0,032. Daraus ergibt sich $\lambda = 0{,}024$ Å bezw. 0,000 013 Å bezw. 0,0004 Å. Der letzte Wert ist nach Vf. die Wellenlänge der *durchdringenden Strahlung* (vgl. Millikan, S. 1129), der mittlere Wert ist die Wellenlänge der Strahlung kosm. Ursprungs (vgl. Jeans, S. 1388). Der 1. Wert ist die Wellenlänge der Strahlung, die entstehen würde, wenn die ganze Masse eines langsamen Elektrons verschwände u. als Strahlung aufträte. (Nature **117.** 194. Montreal, Mc Gill Univ.) Josephy.

Y. Nishina und **B. B. Ray**, *Relative Intensität von Röntgenlinien.* Um auch die relativen Intensitäten der Röntgenlinien der *L*- u. *M*-Serien ermitteln zu können, bestimmen Vff. erst die Empfindlichkeitskurven photograph. Platten gegenüber Röntgenstrahlen aus Fe, Ni, Co u. Cu, deren Intensität nach der Formel von Rosseland (Philos. Magazine [6] **45.** 65; C. **1923.** III. 1298) berechnet wurde. Mit Hilfe der gefundenen Schwärzungskurven ergibt sich unter Berücksichtigung der

verschiedenen Anregungsspannungen das Verhältnis der Linien der *L*-Serie des *W* $L_{\alpha 1} : L_{\alpha 2} : L_{\beta 1} = 100 : 10 : 43$. (Nature **117**. 120—21. Kopenhagen, Univ.) Jos.

V. Posejpal, *Die Resonanzabsorption im Gebiete der Röntgenstrahlen.* Vf. bedient sich der K-Serie des *Wolframs*. Ein W-Blech von 0,2—0,1 mm Stärke wird zwischen den Spalt eines Zeemanspektrographen u. der photograph. Platte angebracht, u. zwar derart, daß das so erhaltene Spektrum die Absorptionslinien aufwies. Vf. hat mit Hilfe eines Mikrophotometers die DD. der α_2-, α_1-, β_1-Linien gemessen. Er konnte zeigen, daß die Absorption des *W-K* β_1 hier den berechneten Absorptionskoeffizienten zeigte, aber $K\alpha_2$ u. $K\alpha_1$ ein 4,7—6,5 mal größeren, u. zwar für α_1 größer als für α_2. Vf. versucht diese Erscheinung mit Hilfe der Annahme einer Resonanzabsorption zu erklären, u. kommt auch wirklich dadurch den geforderten Werten näher. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 272—74.) Haase.

Charles H. Thomas, *Weiche Röntgenstrahlen von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer.* Nach der früher beschriebenen Methode (Physical Review [2] **25**. 322; C. **1925**. I. 2531) werden photoelektr. die krit. Potentiale von *Co* u. *Ni* zwischen 0 u. 1500 V bestimmt. *Cu* wurde zwischen 0 u. 90 u. 700 u. 1200 V untersucht. Gefunden wurden für *Co* 46, *Ni* 48, *Cu* 25 krit. Poteniale, während sich früher für *Fe* 46 ergeben hatten. Die Ergebnisse sind in Diagrammen wiedergegeben. (Physical Review [2] **26**. 739—48. 1925. Princeton, Univ.) Becker.

John Edward Purvis, *Der Einfluß verschiedener Kerne auf die Absorptionsspektren von chemischen Verbindungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 1372; C. **1914**. II. 471.) Es wurden gemessen: 1. Die Absorptionsspektren im Ultravioletten solcher mehrkerniger Verbb. in welchen jeder Kern für sich, wenn ungebunden, spezif. Absorption zeigt u. 2. die Spektren solcher mehrkerniger Verbb., in welchen nur ein Kern spezif. absorbiert. Die Unterss. ergeben folgendes Resultat: 1. Die Banden von Phenyl- u. Camphersalicylat sind denen der Salicylsäure vergleichbar, die Differenzen bestehen hauptsächlich in Stellung u. Intensität. 2. Der bas. Kern ist der Hauptfaktor der spezif. Absorption des Kaffeinbenzoats, Citrats u. Hydrochlorids. 3. Bei den Salicylaten des Theobromins, Kaffeins, Phenazons u. Chinins verändert der saure Kern wesentlich die Absorption des bas., am wenigstens beim Chinin. 4. In den o-Acetoxybenzoaten des Theobromins u. Chinins u. in der freien Säure wird die Absorption durch die eingeführte Acetylgruppe stark verändert. Sämtliche Unterss. wurden in alkoh. Lsgg. ausgeführt. Untersucht wurden: *Phenylsalicylat*, *Acetoxybenzoesäure*, *Thymolsalicylat*, *Benzylsalicylat*, *Camphersalicylat*, *Theobromin*, *Theobrominsalicylat*, *Theobromin-o-acetoxybenzoat*, *Kaffein*, *Kaffeinsalicylat*, *Kaffeinbenzoat*, *Kaffeincitrat*, *Kaffeinhydrochlorid*, *Phenazon*, *Phenazonsalicylat*, *Chinin*, *Chininsalicylat* u. *Chinin-o-acetoxybenzoat*. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2771—76. 1925. Cambridge, Chem. Lab. f. öffentl. Gesundheitspflege.) Taube.

C. W. Porter und **Carl Iddings**, *Das Absorptionsspektrum und die photochemische Zersetzung von Aceton.* Das Absorptionsspektrum von gasförmigem *Aceton* wird im ultravioletten Gebiet zwischen 3500 u. 2000 Å bestimmt. Die Messungen der mol. Absorption (Extinktionskoeffizient) sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Alle Wellenlängen, die absorbiert werden, bewirken auch Zers. des Acetons. Durch Anwendung eines Acetonfilters wurde gefunden, daß das Licht, das am stärksten absorbiert wird, keine besondere Bedeutung hinsichtlich der photochem. wirksamen Strahlen besitzt. Durch Anwendung eines α-Crotonsäurefilters konnte gezeigt werden, daß die Zers. des Acetons nicht von den kürzeren Wellenlängen innerhalb des Absorptionsgebietes abhängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 40—44. Berkeley [Cal.], Univ.) Josephy.

Ernest Johannes Hartung, *Untersuchungen mit der Mikrowage.* II. *Die photochemische Zersetzung von Chlorsilber.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**.

2198; C. **1925**. I. 1163.) Im Anschluß an ähnliche Unterss. an AgBr bestimmt Vf. den Gewichtsverlust, den dünne Schichten von *AgCl* auf SiO_2 in evakuierten oder mit Luft, N_2 oder H_2 gefüllten Belichtungsgefäßen bei Ggw. von Cu als Br-Absorbens im Sonnenlicht erleiden. Die Ergebnisse in den verschiedenen Gasen sind analog, der Gewichtsverlust beträgt in Luft 91,1%, in N_2 89,9%, in H_2 94,8%; O_2 ist also für die photochem. Zers. nicht notwendig. In Luft fällt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigendem Druck, in H_2 ist sie vom Druck unabhängig. Anzeichen für die B. von Subchlorid fehlen. Die Chlorierungsgeschwindigkeit dünner Ag-Schichten nimmt mit steigender Cl_2-Konz. erst zu, dann ab; bei Ag, das durch photochem. Zers. von AgCl entstanden ist, ist die optimale Konz. erheblich höher als bei gewöhnlichem Ag; ersteres wird jedoch durch kleine Cl_2-Konzz. verhältnismäßig langsam angegriffen. Erfolgt die Chlorierung in Stufen oder mit Cl_2 aus Chlorkalk, so findet gleichzeitig Oxydation des Ag statt. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2691—98. 1925. Melbourne, Univ.) Krüger.

K. Fajans und **C. A. Knorr**, *Atomtheoretische Deutung der Refraktionsdaten organischer Verbindungen.* V. Mitt. *Deformation der Elektronenhüllen.* (III. u. IV. vgl. Fajans u. Joos, Ztschr. f. Physik **23**. 1; Fajans, Ztschr. f. Krystallogr. **61**. 18; C. **1924**. II. 156; **1925**. I. 1937.) Die vorliegende Arbeit deckt sich zum großen Teil mit einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Bunsen-Ges., Mai 1924 (vgl. Chem.-Ztg. **48**. 403 u. Dissert. Knorr, München 1925). — Eine theoret. Deutung der Refraktionsdaten von organ. Verbb. ohne gewisse Annahmen über die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Atome eines Mol. ist nicht möglich. — Solche Vorstellungen kann man der von Lewis (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 762; C. **1916**. II. 535; Valence and The Structure of Atoms and Molecuis Am. Chem. Soc., Monograph Series, New York [1923]) u. Langmuir (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 274; C. **1920**. III. 1 u. anderen) entwickelten Theorie über die Verteilung der Elektronen in den Moll. entnehmen. Danach werden die Mol.-Refr. organ. Verbb. in *Bindungs-* u. *Oktett-Refrr.* zerlegt u. es werden die Beziehungen zwischen diesen u. den bisherigen Atomrefrr. angegeben. — Den wesentlichen Kern der Theorie bildet die Annahme, daß der äußersten Elektronenhülle eines gebundenen Atoms eine ganz bestimmte Zahl von Elektronen (hier, in organ. Verbb. 2 oder 8) zukommt, u. daß an einer einfachen Bindung zwei gemeinsame Elektronen beteiligt sind. — In den *aliphat. KW-stoffen* sind alle verfügbaren Elektronen an den Bindungen beteiligt, so daß man ohne weiteres bestimmte Refraktionswerte für die C—C- u. die C—H-Bindungen ableiten kann. — Im *Methan* z. B. wird man auf Grund der Gleichwertigkeit der 4 C-Valenzen die verfügbaren 8 Valenzelektronen gleichmäßig auf die 4 (C=H)-Bindungen (jeder Strich entspricht einem Elektron, so daß eine einfache Bindung durch 2 Striche dargestellt wird) verteilen, so daß $^1/_4$ der Mol.-Refr. des CH_4 den Refraktionswert der 2 einer Bindung zugehörigen Elektronen, oder einfach der (C=H)-Bindung vorstellt. — Zwischen den Refraktionswerten eines Oktetts, an das verschiedene Liganden angelagert sind, lassen sich Beziehungen feststellen, die vom Standpunkt der Deformationstheorie gedeutet werden. — Bei der Ableitung der Refraktion des an C gebundenen Cl-Oktetts ergibt sich, daß der Wert davon unabhängig ist, mit welchen Atomen (H, Cl oder C) jenes C-Atom sonst noch liiert ist. Ein Vergleich des Wertes für das an C gebundene Cl-Oktett mit dem des an H gebundenen Cl-Oktett in HCl ergibt, daß die Anlagerung von C an diese Oktetts eine Erniedrigung der Refraktion (Verfestigung) bedingt, die von derselben Größenordnung wie die durch den H-Kern hervorgerufene ist. — In 2 Tabb. werden die Bindungs- bezw. Oktettrefraktionen, ausgedrückt durch Atomrefraktionen u. Atomrefraktionen ausgedrückt durch Bindungs- u. Oktettrefraktionen angegeben. — Den bisherigen Werten der sog. Atomrefraktionen kommt keine einfache physikal. Bedeutung zu. — Keinesfalls darf man

die aus organ. Verbb. abgeleiteten u. eine komplizierte Bedeutung besitzenden *Atomrefraktionen* als die wirklichen Refraktionen der freien Atome ansehen. — Die deformierende (verfestigende) Wrkg. eines an die Oktetts von C, N, O, S, F u. Cl angelagerten C-Rumpfes ist stärker, die eines an die großen Oktetts von Br u. J angelagerten C-Rumpfes schwächer als die entsprechende Wrkg. eines H-Kernes. — Die Additivität der Mol.-Refr. aliphat. gesätt. KW-stoffe unter Benutzung je eines Refraktionsäquivalenten für das C- u. H-Atom, bezw., was theoret. befriedigender ist, je eines Bindungsrefraktionswertes für die (C=C)- u. (C=H)-Bindung bedeutet im Licht der Elektronentheorie folgendes: Bei Veränderung eines der 4 gleichwertigen Elektronenpaare des an 4 gleiche Liganden gebundenen C-Oktetts infolge einer Substitution an diesem Elektronenpaar erfahren die übrigen Paare keine refraktometr. nachweisbare Beeinflussung. Die Tatsache, daß man bei der bisherigen Zerlegung der Mol.-Refr. von Äthern u. Alkoholen bezw. von den 3 Arten aliphat. Amine mehr als 3 Atomrefraktionsäquivalente (z. B. C, H u. N) braucht, rührt einerseits daher, daß aufeinanderfolgende gleichartige Substitutionen am O- bezw. N-Oktett ungleiche Änderungen der Refraktion bedingen, andererseits daher, daß diese Änderungen von den durch gleiche Substituenten bedingten Änderungen im Falle des C-Oktetts verschieden sind. — Die ungleiche opt. Auswirkung aufeinanderfolgender gleichartiger Substitutionen am O- u. N-Oktett dürfte in erster Linie daher rühren, daß nach dem Verteilungsschema der Elektronen von Smith u. Stoner (Chemistry and Industry **43**. 323; C. **1924**. I. 2666 u. Philos. Magazine [6] **48**. 719; C. **1925**. I. 10) die 8 Elektronen der Neonhülle sich nicht zu 4 gleichwertigen Elektronenpaaren gruppieren lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 249—65. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) Busch.

B. Anorganische Chemie.

H. v. Wartenberg und **M. Treppenhauer**, *Die Ozonbildung aus Luft bei erhöhtem Druck.* Warburg (Ann. der Physik [4] **28**. 21 [1909]) hat festgestellt, daß bei N_2-O_2-Mischungen ohne Änderung des Gesamtdrucks die O_3-Ausbeute proportional dem Partialdruck des O_2 ist. Vff. untersuchen, wie sich die O_3-Ausbeute bei Drucksteigerung ändert. Die zu der Unters. benutzte Apparatur ist im Original beschrieben. Aus den Verss. geht hervor, daß die durch Erhöhung des Gesamtdrucks (bis 5 at) bewirkten Änderungen der elektr. Entladungsbedingungen die vielleicht günstige Einw. des höheren Gesamtdrucks der Luft auf die Energieausbeute u. O_3-Konz. schon bei 1—2 at Überdruck zurückdrängen. Bei weiterer Drucksteigerung werden die Ausbeuten noch verschlechtert. Vom techn. Standpunkt (vgl. Hartman, Trans. Amer. Electr. Soc. **44**. 235; C. **1924**. I. 19) bedeutet die kleine Verbesserung durch mäßigen Überdruck nichts, da sie mehr als aufgewogen wird durch die Notwendigkeit, widerstandsfähigere Rohre anzuwenden u. die ganze komplizierte Anlage dicht zu halten. Wenn Ozonluft bei höheren Drucken techn. notwendig sein sollte, so halten Vff. es für vorteilhafter, die Luft erst zu ozonisieren, u. dann durch schmiermittelfreie Turbokompressoren zu komprimieren. (Ztschr. f. Elektrochem. **31**. 633—36. 1925.) Josephy.

H. v. Wartenberg und **M. Treppenhauer**, *Ozonbildung bei Hochfrequenzwechselströmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß der Frequenz des Wechselstroms auf die B. von O_3 im Gebiet von 10^4 bis 10^6 Perioden. Die Hochfrequenzwechselströme wurden mit einer Senderöhre von 1,5 kW erzeugt; bzgl. der gesamten Apparatur muß auf die ausführliche Beschreibung im Original verwiesen werden. Zusammenfassend ergibt sich, daß eine Steigerung der Frequenz bis 300000 Perioden keinen Einfluß auf die O_3-B. hat. Die Nullausbeute (durch Extrapolation auf sehr hohe Geschwindigkeiten erhalten) beträgt wie bei niederen

Frequenzen etwa 200 g/kWh bei O_2. Dagegen nimmt die durch Desozonisation beeinflußte Grenzkonz. (bei der Geschwindigkeit 0) stark mit der Frequenz ab u. ist bei 300000 Perioden nur 1 g/cbm. Dieses Ergebnis mag auch auf therm. Desozonisation beruhen. Bei der NH_3-B. herrschen ähnliche Verhältnisse. Vff. geben für die Resultate auch eine theoret. Deutung. (Ztschr. f. Elektrochem. **31.** 636—41. 1925. Danzig, Techn. Hochsch.) Josephy.

H. L. Olin, *Die Hydrolyse von Schwefelmonochlorid.* Bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 entsteht H_2S. Nach Vfs. Ansicht ist die primäre Rk.:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2S + SO_2,$$

sekundär folgt: $2S_2Cl_2 + 3H_2O = 2S + 4HCl + H_2S_2O_3$, u. die Konst des S_2Cl_2 ist wahrscheinlich $S{=}S{<}Cl_2$ u. nicht Cl—S—S—Cl, wie Gooch u. Walker angeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48.** 167—68. Iowa City [Iowa], Univ.) Jos.

E. Konrad und **L. Pellens**, *Zur Kenntnis der Oxydation des Hydrazins.* I. *Azodisulfonsaures Kalium.* Vff. haben durch Oxydation der *Hydrazindisulfonsäure* (K-Salz) das *azodisulfonsaure* K. erhalten u. damit die Konst. der Hydrazindisulfonsäure nach der s. Formel $KO_3S{\cdot}NH{\cdot}NH{\cdot}SO_3K$ erhärtet. Bei der Hydrolyse der *Azodisulfonsäure* wird der N quantitativ abgegeben nach der Formel:

$$KO_3S{\cdot}N{:}N{\cdot}SO_3K + H_2O = N_2 + KHSO_3 + KHSO_4$$

unter B. von Bisulfit u. Bisulfat zu gleichen Teilen. — Zwischen organ. Azokörpern u. azodisulfonsaurem K bestehen nicht viele Analogien; immerhin erweist sich auch hier die —N : N-Gruppe als schwaches Chromophor.

Versuche: *Hydrazindisulfonsaures Pyridin* $(NH{\cdot}SO_3H,\ C_5H_5N)_2$, aus Chlorsulfonsäure u. Hydrazinsulfat in Pyridin + A.; Nadeln, aus W. + A., sll. in W., wl. in A. — NH_4-Salz: $(NHSO_3NH_4)_2 + H_2O$, aus dem Pyridinsalz in W. + 25%ig. NH_3 + A.; Blättchen, ll. in W., wl. in A. — Na-Salz: $(NH{\cdot}SO_3Na)_2 + 2H_2O$, mit 14% NaOH; Krystalle verwittern leicht unter Zers. — Ba-Salz: $(NH\cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, B. mit 1-n.-$BaCl_2$-Lsg.; Nadeln, aus h. W., zwl. in W. — *Azodisulfonsaures Kalium* $KO_3S{\cdot}N{:}N{\cdot}SO_3K$, aus $^1/_{70}$ Mol. Pyridinsalz in W. mit $^2/_{70}$ Mol. Na-Hypochloritlsg. mit 12%ig. NaOH u. einer gesätt. KCl-Lsg. bei —7°; gelbe Nädelchen; unl. in allen Lösungsmm.; zers. sich stürmisch mit W.; wasserfreie, organ. Lösungsmm. lassen es bei gewöhnlicher Temp. unverändert, beim Erwärmen N-Entw. unter Zers. Kleine Mengen detonieren sehr heftig bei ca. 80°, ebenso bei schwachem Reiben oder Schlag. — Es entsteht auch mit konz. H_2O_2, aber in schlechter Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 135—38. Freiburg i. B., Univ.) Busch.

Wilhelm Manchot, *Das elementare Silicium und sein Verhalten in metallischen Schmelzen.* In einem am 8/12. 1922 gehaltenen Vortrag berichtet Vf. zusammenfassend über seine mit einer Reihe von Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **124.** 333; C. **1923.** I. 573 u. früher) ausgeführten Verss. über das Verh. des Si in metall. Schmelzen. (Ber. d. Bundes d. Freunde d. Techn. Hochschule München **1925.** 6 Seiten. Sep.) Busch.

Robert Schwarz und **Walter Sexauer**, *Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Siliciumbrücke.* Die nach Besson (C. r. d. l'Acad. des sciences **110.** 518 [1890]) aus Si_2Cl_6 u. NH_3 entstehende Anlagerungsverb. $Si_2Cl_6, 10NH_3$ existiert nicht; vielmehr entsteht nach der Gleichung: $Si_2Cl_6 + 10NH_3 = 6NH_4Cl + Si_2N_4H_6$ ein polymeres *Bisamidoimidodisilan* (I). — Bei Temp.-Erhöhung auf ca. —10° spaltet es 1 Mol. NH_3 ab unter B. des *Triimidodisilans* (II), eines polymeren $(Si_2N_3H_3)_x$; bei

I $\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}{>}Si—Si{<}\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}$ II $\begin{matrix} HN{:}Si—Si{:}NH \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{matrix}$

Raumtemp. stabil, zers. sich oberhalb 400°, wobei größtenteils die Si-Brücke zerfällt, teilweise aber unter abermaliger NH_3-Abspaltung ein polymeres *Silicocyan*,

$(Si_2N_2)_X$, entsteht. — Die Verbb. sind ungeheuer empfindlich gegen O u. Feuchtigkeit; beim Umschütten an der Luft Zers. unter Aufglühen; mit einem Tropfen W. Funkensprühen u. NH_3-Geruch; beim Erhitzen auf dem Spatel explosionsartige Verpuffung; außer NH_3 mit W. oder Laugen auch H_2-Entw. — Zur Darst., Reinigung u. Analyse der Verbb. wurde eine besondere Apparatur konstruiert (vgl. Original). — Im Gegensatz zu der analogen C-Verb., dem Oxamidin, $(NH_2)(NH:)C\cdot C(:NH)(NH_2)$, wird hier die Bindung der Si-Atome untereinander u. mit dem N durch W. sofort zersprengt, u. SiO_2 gebildet. — I entsteht aus Si_2Cl_6 in Ä. bei —50° + fl. NH_3; es ist ein weißes Pulver. — Die Best. der Si-Si-Brücke erfolgt durch Aufspaltung mit W. oder Lauge u. Messung des dabei entwickelten H_2. — Die Zers. von II bei 490° erfolgt nicht nur nach Gleichung:

$$Si_2N_3H_3 = Si_2N_2 + NH_3;$$

neben dem $(Si_2N_2)_X$ der Si-Brücke ist eine Verb. gleicher oder sehr ähnlicher Zus., aber anderer Konstitution (silicamähnlicher Stoff?) gebildet worden. — Bei der Umsetzung von *Siliciumhexachlorid* mit $C_6H_5\cdot MgBr$ entstehen keine Derivv. des Disilans, sondern es wird die Si-Si-Bindung gesprengt, u. es entsteht ein Gemisch von Monosilanderivv. als gelbrotes Öl; eine bei 166° (17 mm) sd. Fraktion wurde als *Diphenyldichlormonosilan*, $(C_6H_5)_2Cl_2Si$, identifiziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 333 bis 337. Freiburg i. B., Univ.) Busch.

F. W. Bergstrom, *Die Polysulfide und Polyselenide von Lithium, Natrium und Kalium.* Vf. untersucht die Rkk. zwischen *S* u. *Se* mit *Li*, *Na* u. *K* in Lsgg. von fl. NH_3. Folgende Rkk. finden statt: $2M + S = M_2S$; $M_2S + S = M_2S_2$; $M_2S_2 + 2S = M_2S_4$; $M_2S_4 + (x-4)S = M_2S_X$; $2M + Se = M_2Se$; $M_2Se + Se = M_2Se_2$; $M_2Se_2 + Se = Me_2Se_3$; $M_2Se_3 + Se = M_2Se_4$; $M_2Se_4 + (x-4)Se = M_2Se_X$ (x = 5 bis 6). Mit S findet bei —33° sehr schnell Rk. statt unter B. eines weißen amorphen Nd., des entsprechenden Monosulfids. Weitere Rk. mit S führt zur B. der hellgelben oder orangen Disulfide, u. diese reagieren mit S unter B. der Tetrasulfide, welche ihrerseits dann mit S rote Lsgg. der höheren Polysulfide bilden. Außerdem findet noch eine Nebenrk. statt, da sich mit der Zeit immer größere Mengen S in den Lsgg. auflösen, daher konnte die Zus. der mit der Lsg. im Gleichgewicht befindlichen Verb. nicht bestimmt werden. Beim Se verlaufen die Rkk. ähnlich. Die Zus. der mit der Lsg. im Gleichgewicht befindlichen Verbb. ist $K_2Se_{5,0}$, $Na_2Se_{5,7}$, $Li_2Se_{5,4}$. Das Gleichgewicht wurde im allgemeinen in 1—2 Tagen erreicht. Die Lsgg. von K_2Se_2 u. K_2Se_4 sind rot, die von K_2Se_3 grün, demnach müßten diese Polyselenide chem. definierte Verbb. sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 146—51. Stanford Univ. [Cal.].) Josephy.

A. Ch. Vournazos, *Über einige Wismutamine und Wismutkomplexe.* Zu den Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; C. **1923**. III. 1458. **1924**. II. 662 ist bzgl. weiterer Bi-Komplexe Folgendes nachzutragen. *Bromwismutmethylaminbromhydrat*, $Bi\cdot Br_3\cdot CH_3\cdot NH_2\cdot HBr$, seidenglänzende, gelbliche Nadeln. — *Bromwismutanilinformiat*, $Bi\cdot Br_3\cdot C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCOOH$, lange, gelbliche Tafeln. — *Bromwismutdiphenylaminacetat*, $Bi\cdot Br_3\cdot (C_6H_5)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, gelbes, krystallines Pulver. — *Jodwismuthexamethylentetraminchlorhydrat*, $Bi\cdot J_3\cdot (CH_2)_6\cdot N_4HCl$, rotes, in wenig W. unzers. l. Pulver. — *Chlorwismuthydrazinacetat*, $Bi\cdot Cl_3\cdot NH_2\cdot NH_2\cdot (CH_2\cdot COOH)_2$, kleine, zerfließliche Prismen. — *Jodwismuthydrazinjodhydrat*, $Bi\cdot J_3\cdot NH_2\cdot NH_2\cdot HJ$, aus Aceton rotgelbes, in W. ohne Zers. l. Pulver. — *Bromwismutphenylhydrazinformiat*, $Bi\cdot Br_3\cdot C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2\cdot HCOOH$, aus wasserfreier Ameisensäure, gelbliche, durch W. zersetzliche Nadeln. — $Bi\cdot J_2\cdot C_6H_5\cdot N_2C_6H_4Cl$, rotgelbes, amorphes Pulver. — $Bi\cdot Br_3\cdot C_6H_5N_2Cl$, gelbes, durch W. zersetzliches Pulver. — Ebenso geben die *Alkaloide* als sekundäre, tertiäre u. quaternäre Basen mit Bi-Halogeniden eine große Zahl von Additionsprodd., wie auch die cycl. Verbb., in welchen der N außerhalb des Ringes steht. — Im allgemeinen bilden sich die

Wismutamine beim Eingießen einer 5%ig. Lsg. des vorher getrockneten Aminsalzes in wasserfreiem Eg. in h. äquimolekulare Lsgg. eines Bi-Salzes. Wird statt Eg. als Lösungsm. Amylalkohol, Aceton, Essigäther, Paraldehyd oder eine gesätt. organ. Säure verwandt, so erhält man in der Regel wl. amorphe Prodd., aber ähnlicher Konst. wie die krystallinen Wismutamine. Ein Teil der Komplexe wird durch W. schnell hydrolyt. gespalten:

$$Bi \cdot X_3 \cdot RNH_3Y + H_2O = BiOX + 2HX + RNH_3Y.$$

BiJ_3 ist in Eg. oder anderen organ. Lösungsmm. wl. Aus einer h. gesätt. essigsauren Lsg. läßt sich aber durch Pyridinsalz ein Komplex ausfällen. Gut erhält man diese Verbb. auch durch Umsetzung von Komplexen des BiJ_3 + Alkalihalogeniden mit Pyridinsalz. Diese Methode ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig. *$K_3[BiJ_6]$* oder *$Na_3[BiJ_6]$* erhält Vf. durch Erwärmen der Komponenten in Eg. oder Propionsäure, aus der orangeroten Fl. scheiden sich beim Erkalten feine rote, transparente Nadeln dieser Komplexe ab. Zur Darst. von Jodwismutaminen verwendet Vf. vorzugsweise einen Mischkomplex *$K_3[BiBr_3J_3]$* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **175.** 164; C. **1923.** III. 1340). — *Jodwismutpyridinacetat*, $Bi \cdot J_3 \cdot C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot COOH + 2H_2O$, carminrote Nadeln, in W. farblos l. — *Jodwismutchinolinacetat*, $Bi \cdot J_3 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot COOH + 2H_2O$, orangefarbige Nadeln. — *$BiCl_3$*, *$BiBr_3$* u. *BiF_3* sind in fl. organ. Säuren ll., daher erhält man leicht direkt aus diesen Lsgg. mit Pyridin- u. Chinolinsalzen Komplexe. — *Chlorwismutpyridinacetat*, $Bi \cdot Cl_3 \cdot C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot COOH$, farblose Nadeln, die durch W. zers. werden. — *Chlorwismutchinolinacetat*, $Bi \cdot Cl_3 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot COOH$, farblose, prismat. Nadeln, werden durch W. hydrolyt. gespalten. — *Bromwismutpyridinlactat*, $Bi \cdot Br_3 \cdot C_5H_5N \cdot CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$, glänzende Nadeln u. hexagonale Tafeln, werden durch W. u. A. zers. — *Bromwismutchinolinbromhydrat*, $Bi \cdot Br_3 \cdot C_9H_7 \cdot NHBr$, feine lichtbrechende, citronengelbe Nadeln, unzers. l. in HBr. — *Fluorwismutpyridinformiat*, $Bi \cdot F_3 \cdot C_5H_5 \cdot NH \cdot COOH$, weiße Nadeln, durch W. u. A. hydrolyt. gespalten. — *Fluorwismutchinolinsulfat*, $Bi \cdot F_3 \cdot C_9H_7 \cdot NH_2 \cdot SO_4$, weißes krystallines, in Eg. wl. Pulver, wird durch W. unmittelbar zers.

Die Darst. beliebiger Reihen Wismutamine stößt dazwischen auf Schwierigkeiten. Verschiedentlich greifen organ. Säuren Aminsalze stark an, andere Aminsalze, besonders Nitrate u. Sulfate sind öfters zu wl. Dem begegnet Vf. durch Ausarbeitung einer *Acetonmethode* von sehr großer Anwendbarkeit. BiF_3, $BiCl_3$ u. $BiBr_3$ sind in wasserfreiem Aceton ll., Aminsalze fällen aus diesen Lsgg. Wismutamine, die sich meist als amorphe Ndd. absetzen. BiJ_3 ist in Aceton unl. Vf. findet aber, daß *Jodide von Bi, Sb, Sn, Pb, Cu, Ag* u. a. mit Alkalijodiden oder anderen *Alkalihalogeniden* in Aceton erhitzt, sich unter B. sehr beständiger Homo- u. Heterokomplexe lösen. Beispielsweise sind erhalten worden: *$K_3[BiJ_6]$*; *$K_3[BiJ_3Br_3]$*; *$K_3[BiJ_3(CN)_3]$*; *$K_3[Sb \cdot J_3Br_3]$*; *$Na_3[SbJ_3(CN)_3]$*; *$K_2[SnJ_2Br_2]$*; *$Na_2[SnCl_2Br_2]$*; *$K_2[Pb \cdot J_2Br_2]$*; *$Na_2[Cu_3J_2(CN)_2]$*; *$K[AgJCN]$*. Aus den Acetonlsgg. dieser Komplexe lassen sich durch Wechselwrkg. mit Ammonium- u. Aminsalzen entsprechende, in Aceton meist wl. Metallamin- u. -ammoniumsalze erhalten. Aber schon durch einfaches Erhitzen in Aceton, der trockenen, fein gepulverten äquimolekularen Mengen der zum Komplex zusammentretenden Komponenten wird oft Addition erreicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **150.** 147—56. Athen, Techn. Hochsch.) Ulmann.

Theodor Weichselfelder, *Über die Hydride der Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Chrom.* Unter Mitarbeit von **Bruno Thiede.** In Fortführung der Unterss. von Schlenk u. Weichselfelder (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 2230; C. **1924.** I. 150) sollte versucht werden, reines *Diphenylnickel* aus Nickelchlorid u. Phenylmagnesiumbromid in N_2-Atm. zu isolieren, was jedoch mißlang. Zur Entscheidung der Frage, ob sich bei der Rk. nach der Gleichung:

$$Ni(C_6H_5)_2 + 2H_2 = C_{12}H_{10} + NiH_4$$

intermediär NiH_4 bildet, wurde die Rk.-Fl. direkt mit verd. HCl zersetzt. Ist X die gesuchte, aus dem Nickelhydrid erhaltene H_2-Menge, *A* das Volumen des erhaltenen Gasgemisches, *a* das in Abzug zu bringende Volumen der Zers.-Salzsäure, *B* das Vol. des H_2-Anteils in *A*, bestimmt in einer mit konz. H_2SO_4 gefüllten Absorptionspipette, so ist X in $A-a$ enthalten u. $X = B(A-a)/A$. Die Methode wurde an Al-Draht geprüft u. für gut befunden u. führte zu dem Ergebnis, daß die H_2-Menge bei Zers. der äth. Suspension dieselbe war, die früher mit dem getrockneten Präparat NiH_2 erhalten wurde. Die Existenz eines NiH_4 ist deshalb unter den Bedingungen der vorliegenden Verss. sehr unwahrscheinlich u. die Zers. des vielleicht intermediär entstehenden Diphenylnickels dürfte sofort nach:

$$Ni(C_6H_5)_2 + 2H_2 = 2C_6H_6 + NH_2$$

erfolgen. Auch für *Kobalthydrid*, das mit genau derselben Versuchsanordnung erhalten wurde, gilt die Formel CoH_2. Wenn der Ä., in dem $NiCl_2$ fast unl. ist, durch Pyridin ersetzt wurde, war die H_2-Absorption selbst nach 120 Stdn. nicht abgeschlossen. — Mit wasserfreiem $FeCl_2$ schied sich ein schwarzer, feinpulvriger Nd. ab, der, unter der Rk.-Fl. zers., mit 99,8% der Theorie auf *Eisenhydrid* FeH_2 stimmte. — Das in Ä. sll. wasserfreie $FeCl_3$ lieferte eine schwarze, zähölige Substanz, die, wenn die H_2-Absorption bis zu völliger Sättigung erfolgte, ein *Eisenhydrid*, FeH_6, war. Bei einem vorzeitig abgebrochenen Vers. war nur soviel H_2 absorbiert, daß statt 3 Moll. Bzl. nur eins, neben 1 Mol. Diphenyl entstanden sein konnte. Bei Zusatz von C_6H_5MgBr-Lsg. zu einer äth. Lsg. von $FeCl_3$, ohne H_2, schied sich ein hellrotbrauner flockiger Nd. ab, der sich sofort schwarz färbte u. aus farblosen prismat. Krystallen neben schwarzem Pulver bestand. Eisenphenyl konnte nicht isoliert werden. An der Luft verglimmte der Nd., der neben Mg-Halogenid Eisen u. etwas organ. Substanz enthielt. — $CrCl_3$ lieferte ein schwarzes, feinpulvriges *Chromhydrid*, CrH_3. Da die Zers.-Fl. neben Chromi- auch etwas Chromosalz enthielt, muß der zur Red. verbrauchte H_2 berücksichtigt werden, indem Chromosalz mit $K_2Cr_2O_7$ oxydiert u. dessen Überschuß zurücktitriert wird. — Die Unters. von *Wolframhydrid*, dessen Existenz sicher ist, ist noch nicht abgeschlossen. (Liebigs Ann. **447**. 64—77. Berlin, Univ.) Harms.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

William H. Bragg, *Die Struktur von Quarz.* Gekürzte Wiedergabe der Krystallstruktur von *α*- u. *β*-*Quarz* (vgl. S. 862). (Journ. Soc. Glass Technology **9**. 272—82. 1925. London.) Becker.

C. Porlezza und **A. Donati**, *Neue Untersuchungen über den Autunit von Lurisia.* Im Gegensatz zu älteren Analysen wurden Cu, Pb u. As einwandfrei bestimmt. Isolierte gelbe Krystalle erwiesen sich Cu-haltig, im Gegensatz zu grünen, bei denen As vorwiegt. Das Begleitgestein enthielt geringe Mengen von P_2O_5. Der Ra-Gehalt ist oftmals so hoch, daß sich die techn. Gewinnung desselben lohnen würde. Die chem. u. spektrograph. Analysenwerte sind in mehreren Tabellen mitgeteilt. (Annali Chim. Appl. **15**. 518—34. 1925. Pisa.) Grimme.

J. Ssamoilow, *Die Phosphoritlagerstätten in Estland.* Geolog. Schilderung. Die Phosphorite enthalten 36,4% P_2O_5. (Trans. Inst. Fertilisers Lief. **21**. 19 Seiten. 1923 [russ.].) Bikerman.

A. Kasakow, *Die Phosphaterze der U. S. S. R.* I. *Phosphoritlagerstätten von Jegorjewsk.* Die Phosphoritlagerstätten bei Jegorjewsk erstrecken sich über ca. 250 qkm. Eingehender untersucht wurde die ca. 5 qkm große Fläche neben Chorlowo (95 km südöstlich von Moskau). Die Phosphorite liegen dort an der Grenze der Kreide- u. der Juraformation in zwei durch eine ca. 120 cm dicke leere Schicht getrennten Schichten. Die obere (Rjasanhorizont) liegt ca. 2—4 m unter der Erdober-

fläche u. ist 70—80 cm dick, die tiefere (Portlandhorizont) ist ca. 30 cm stark. Die erste Schicht enthält durchschnittlich 17—18% P_2O_5, kann aber nach mechan. Anreicherung 22%ig. Erz liefern, die zweite liefert nach der Anreicherung 20—26%ig. Prod. (Trans. Inst. Fertilisers. Lief. **24**. 59 Seiten. 1925 [russ.].) Bikerman.

F. Fischer, *Neuere Forschungen zur Entstehung der Kohle.* Das Holz zerfällt unter dem Einfluß von Pilzen u. Enzymen in Cellulose u. Lignin. Die erstere wird von den Bakterien u. Pilzen abgebaut u. verschwindet, während Lignin keinen Nährboden für dieselben bildet. Es verliert nur seine Acetyl- u. Methoxylgruppen u. geht in Huminsäuren u. durch Abspalten von W. in die Anhydride derselben über. Diese stellen den Huminstoff der Braunkohle dar. Durch Gebirgsdruck u. Temp.-Erhöhung setzt ein Inkohlungsprozeß unter Abspaltung von CO_2 u. CH_4 ein, wodurch die schwarze Steinkohle entsteht, deren Huminstoffe unl. sind u. auch durch Kochen mit NaOH nicht mehr l. werden, wie dies bei den Huminstoffen der Pechkohle der Fall ist. Letztere nimmt ein Zwischenglied zwischen der Steinkohle u. der Braunkohle, deren Huminstoffe ohne weiteres l. sind, ein. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. A. **77**. 534—50. 1925. Müllheim [Ruhr], Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohleforschung.) Enszlin.

Jean Gandillot, *Über die Anwesenheit eines Steinkohlenlagers in den metamorphen Gebieten im südlichen Limoges.* Vf. beschreibt ein Zutagetreten von Steinkohle im südlichen Limoges. Inmitten Eruptivgesteins liegt das Gebiet durch dünne Schichten metamorphen Gesteins getrennt. Diese Schichten sind ca. 10 m stark, enthalten deformierten Quarz u. kohleartiges Material in bedeutendem Umfange. Es konnten weitere VV. in 150 m Entfernung festgestellt werden. Die Mächtigkeit der Kohleschicht überstieg 8—10 cm nicht. Die Kohle besaß eine geringe D., einen glänzenden Bruch u. hatte einen Heizwert von 6048 cal. Fossile Organismen wurden nicht gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 274—75.) Haase.

A. F. Lindemann, *Ein möglicher Ursprung der Petroleumfelder.* Vf. erläutert die Möglichkeit der Entstehung der Erdölfelder durch Zers. von Fischen an einer Betrachtung der Wanderung der europäischen Aale an eine Tiefseestelle des Atlantischen Ozeans, wo sie laichen. Die Betrachtung führt rein zahlenmäßig zu annähernd richtigen Werten. (Nature **117**. 159. Sidholme, Sidmouth.) Josephy.

C. Porlezza und **A. Donati**, *Spektrographische Untersuchungen einiger Rückstände von Mineralwässern.* Bericht über eingehende spektrograph. Unters. des Abdampfrückstandes des *W. von Salsomaggiore* im Abschnitt Grün bis Ultraviolett mit den App. von Krüss u. Hilger. Ersterer ergab bessere Werte, vor allem ließ sich *Ba* einwandfrei nachweisen. Tabellen im Original! (Annali Chim. Appl. **15**. 535—42. 1925. Pisa.) Grimme.

—, *Die radioaktiven Phosphor-Arsenik-Eisen-Sulfat-Quellen der Diadochithöhlen (Feengrotten) von Saalfeld in Thüringen.* Das W. der Heilquellen enthält im Liter 700 mg H_3PO_4, 5,1 mg arsenige Säure, 2000 mg Fe, 1000 mg H_2SO_4, außerdem Mo, Cu, Al, Mn, Ca, Mg, Na u. K. Sie schlagen ein Sediment nieder, sog. roten Ocker, der aus 40% Fe, 10% H_3PO_4, 5% H_2SO_4 u. 0,1% arseniger Säure besteht. In einem Grottenraum, Märchendom genannt, entspringt die „an Mineralgehalt stärkste Quelle der Welt.“ Sie enthält auf 1 l 4000 mg arsenige Säure, 80000 mg H_3PO_4, 110000 mg H_2SO_4, 130000 mg Fe, 20000 mg Al, 200 mg Mn, 150 mg Mo u. 100 mg Cu. D. = 1,31. Die Restaktivität beträgt pro l 30 Mache-Einheiten. Die von den Heilwässern abgesetzte Bergbutter enthält 12,3% $FeSO_4$, 26,194% Eisenphosphat, 25,630% Fe_2O_3, 19,420% Al_2O_3, 6,310% $MgSO_4$, 8,450% W, 0,100% $CuSO_4$, 0,018% $MnSO_4$, 0,150% MoO_3, 0,192% arsenige Säure u. 2,100% $K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Die Heilquellen enthalten auf 1 l W. 10 Mache-Einheiten Restaktivität, die Luft in den Grotten durchschnittlich 6 Mache-Einheiten/l. Die Grottenluft be-

steht aus 18% O_2, 79% N_2, 1,6% CO_2 u. aus 1,4% Edelgasen, die Quellgase aus 91,5% N_2, 6,8% CO_2 u. 1,7% Edelgasen. (Gas- u. Wasserfach **69**. 28—29.) WILKE.

Edson S. Bastin, *Die Gegenwart von Sulfat reduzierenden Bakterien in Ölfeldwassern.* Unter Mitarbeit von **Frank E. Greer, C. A. Merritt** und **Gail Moulton.** Die Tatsache, daß W. von Ölfeldern arm an Sulfaten, dagegen verhältnismäßig reich an H_2S ist, hat verschiedene Erklärungen gefunden. Einige Forscher suchen sie durch die Rk. von Sulfaten mit organ. toter Materie zu deuten, andere haben die Ansicht, daß hier *sulfatreduzierende Mikroorganismen* die Umsetzung bewirken. Auf Grund von Verss. vieler Autoren konstatieren Vff., daß organ. tote Stoffe bei gewöhnlicher Temp. keine Neigung haben, Sulfate zu reduzieren. Erst bei höheren Tempp. wäre dies möglich. Dagegen wird durch Verss. der Vff. gezeigt, daß Bakterien in den Wassern von Ölfeldern vorhanden sind, die die Sulfate zu H_2S reduzieren. Die Verss. wurden so angestellt, daß zu Sulfat enthaltenden Lsgg. Eisensalze u. Bakterien zugesetzt wurden. Der gebildete H_2S zeigte sich durch Ausfällen von FeS an. (Science **63**. 21—24. Chicago, Univ.) HANTKE.

B. Issatchenko, *Über die Salpeterbildung in den Meeren.* Stickstoffbakterien wurden bis jetzt in Meeren sehr wenig gefunden. Vf. gelang es nun, in dem Schlamm aus dem Hafen von Cathérine u. bei Yourgorski Schar, sowie aus dem Asowschen Meer solche nachzuweisen. An der Oberfläche sind sie nie zu finden, höchstens in Küstengebieten, wo die durch die Flüsse zugetragenen Teilchen sich noch nicht sedimendiert haben. Das Schwarze Meer ist sehr arm an solchen Bakterien, da es eine Steilküste hat, u. am Boden dauernd H_2S entwickelt wird. Die Art des Bodens hat auch Einfluß auf das Fortkommen, insofern als die Bakterien auf sandigem u. muschelreichem Boden besser gedeihen als auf tonigem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 185—86.) ENSZLIN.

G. Georgalas und **N. Liatsikas**, *Über die Spektralanalyse der Flammen des Vulkans Santorin (Ausbruch von 1925).* Bei der Unters. der bis 20 m hohen gelbgrünen bis blauen Flammen, welche aus den Kegeln des Santorin schlugen, konnte einwandfrei nachgewiesen werden H_2, Na, Cl u. N_2, mit großer Wahrscheinlichkeit Fe(?) u. N_2. Aus den Fumarolen mit 150—220° wurden neben Wasserdampf HCl, H_2SO_4 u. CO_2 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 148—50.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

N. Prileschajew, *Über organische Halogenoxyde. Die Oxydation des Chlor-1-heptens-1 und Chlor-2-octens-2 mit Benzopersäure.* Vf. findet, daß die genannten Halogenide bei der Oxydation mit Benzopersäure beständige Chloroxyde geben, die mit Alkali in normaler Weise α-Aldehydalkohol bezw. α-Ketoalkohol liefern. a) Chlor-1-hepten-1, $C_5H_{11}CH{:}CHCl$, erhalten durch Einw. von PCl_5 auf Önanthol u. darauffolgende HCl-Abspaltung, wurde mit Benzopersäure oxydiert. Die Fraktion Kp. 93—95° des Rk.-Prod. ist gemäß Analyse u. Mol.-Refr. *Chlorheptenoxyd*, $C_7H_{11}\cdot\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH—CHCl}$. $D.^{16}_4$ 0,9847; n_D = 1,4370. Die Verb. wird von $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, erzeugt einen Spiegel mit Tollensscher Lsg. u. färbt fuchsinschweflige Säure. Beim Kochen mit $CaCO_3$ entsteht *α-Aldehydalkohol* $C_5H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CHO$, F. 98,5—99,5°. b) Chlor-2-octen-2, $C_5H_{11}\cdot CH{:}CCl\cdot CH_3$. Darst. aus Methylhexylketon mit PCl_5 u. nachträglicher Behandlung mit Alkali. Kp.$_{59}$ 84—86°, $D.^{18}_{16}$ 0,8923, n_D^{16} = 1,4424, Mol.-Refr. 43,49. Durch Oxydation mit Benzopersäure entsteht *Chlor-2-octen-2-oxyd*, $C_5H_{11}\cdot\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH—CCl}\cdot CH_3$. Kp.$_{21}$ 81—82°, $D.^0_4$ 0,9755, $D.^{18}_4$ 0,9609, n_D = 1,4359, Mol.-Refr. 43,22. Wird von $KMnO_4$-Lsg. langsam oxydiert, erzeugt einen Spiegel mit Tollensscher Lsg., färbt aber nicht fuchsinschweflige Säure. Beim Erwärmen

mit 10%ig. K_2CO_3 entsteht *α-Ketoalkohol* $C_5H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$, Kp.$_{50}$ 120—122°, D.$^{16}_4$ 0,9299, n_D^{16} = 1,4378, Mol.-Refr. 40,66. *Semicarbazon*, F. 179,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 194—98. Minsk, Univ.) WINKELMANN.

Henry J. Wing und **T. J. Thompson**, *Die Löslichkeit von Bariumpropionat.* Vff. bestimmen die Löslichkeit von *Bariumpropionat* zwischen 0 u. 100°. Bei etwa 10° ist die Löslichkeit am kleinsten. Bei 100° lösen sich 83 g $Ba(C_3H_5O_2)_2$ in 100 g W. In dem ganzen Temp.-Bereich besteht das Salz, das mit der Lsg. im Gleichgewicht ist, nur aus dem Monohydrat. Ein Umwandlungspunkt dieses Salzes wurde nicht gefunden. Die Löslichkeitskurve ist konvex zur Temp.-Achse u. nicht konkav, wie KRASNICKI (Monatshefte f. Chemie **8**. 595 [1887]) angab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 104—6. Lincoln [Nebraska], Univ.) JOSEPHY.

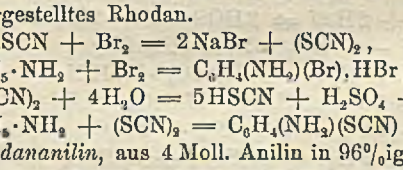
H. P. Kaufmann und **F. Kögler**, *Blei-(4)-Salze der Pseudohalogene.* Die Umsetzung von Bleitetraacetat mit HSCN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 1553; C. **1925**. II. 2258) übertrugen Vff. auf ähnliche Radikale mit halogenartigem Charakter, die BIRCKENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 786; C. **1925**. I. 2686) *Pseudohalogene* nennt. — *Kaliumselenocyanid*, aus A., gibt in Aceton mit Bleitetraacetat in Chlf. unter Kühlung eine gelbrote Fl., die vermutlich *Selenocyan* enthält, das möglicherweise zum Teil als *Polyselenocyanid*, $K(SeCN)_3$, locker gebunden ist, u. *Blei-(4)-selenocyanid*, entsprechend den Gleichungen I u. II. — Die Ggw. von Selenocyan

$$\text{I}\quad 4KSeCN + Pb(CH_3\cdot COO)_4 = Pb(SeCN)_4 + 4K\cdot CH_3\cdot COO;$$
$$\text{II}\quad Pb(SeCN)_4 = Pb(SeCN)_2 + (SeCN)_2;$$
$$\text{III}\quad 2(SeCN)_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + HCN + 3HSeCN;$$
$$\text{IV}\quad 2(SeCN)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HOSeCN + 2HSeCN;$$
$$\text{V}\quad 2HOSeCN \longrightarrow HO_2SeCN + HSeCN;$$
$$\text{VI}\quad HO_2SeCN + H_2O \longrightarrow H_2SeO_3 + HCN;$$
$$\text{VII}\quad KSeCN + 6J + 3H_2O = H_2SeO_3 + KJ + 4HJ + JCN;$$
$$\text{VIII}\quad 4HSeCN + 2O = 2(SeCN)_2 + 2H_2O;$$
$$\text{IX}\quad 2(SeCN)_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + HCN + 3HSeCN;$$
$$\text{X}\quad Pb(CH_3\cdot COO)_4 + 4HOCN \rightleftharpoons Pb(OCN)_4 + 4CH_3\cdot COOH.$$

wurde durch Anlagerung an *Antipyrin* bewiesen u. B. von *Diantipyrylselenid, Bis-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4-selenid*, $C_{22}H_{22}O_2N_4Se$; weiße Krystalle, aus verd. A. + NaOH, F. 236° (Zers.). — Entsteht auch aus Silberselenocyanid u. J in Ä. mit Antipyrin u. NaOH oder aus Selenbromür + Antipyrin in Chlf. — Aus Selenocyan u. anderen organ. Stoffen (z. B. Anilin, α-Naphthol) lassen sich gleichfalls gut krystallisierende Verbb. erhalten. — Bei der Hydrolyse des Selenocyans entsteht nach der Gleichung III *Selenocyanwasserstoffsäure*, die nur in alkal. oder neutraler Lsg. beständig ist, HCN u. selenige Säure, wobei IV, V u. VI als Zwischenstufen, B. von *unterselenocyaniger Säure*, HOSeCN, u. *selenocyaniger Säure*, HO_2SeCN, anzunehmen sind. — Durch Titration des Kaliumselenocyanids mit J (nach VII) konnte Gleichung III bestätigt werden. Gleichung VII läßt sich in die Rkk. VIII, Oxydation zu Selenocyan u. IX, Hydrolyse u. B. von HSeCN, die von neuem der Oxydation unterliegt, zergliedern. — Beim Versetzen von KSeCN mit J im Überschuß bei Ggw. von viel $NaHCO_3$, Zurücktitration mit Na-Thiosulfat wurde der J-Verbrauch entsprechend VII ermittelt. — Damit wurde die erste *jodometr. Best. von Kaliumselenocyanid* ausgeführt, die auf die *Selenanalyse* zu übertragen ist. — Durch Erhitzen einer aus Silberselenocyanid u. J dargestellten Lsg. von Selenocyan in CS_2 wurde *Selendicyan*, $Se(CN)_2$, u. *Selendiselenocyanid*, $Se(SeCN)_2$, erhalten (vgl. VERNEUIL, Ann. Chim. et Phys. [6] **9**. 353 [1883]); letzteres ist als Analogon des Schwefeldirhodanids zu betrachten. — Die B. von Selendicyanid u. Selendiselenocyanid bei der Oxydation von konz. Selenocyanidlsgg. (l. c.) stellen den Chemismus derselben sicher, indem primär Selenocyan gebildet wird. — Aus *Selenbromür* u. *Silbercyanid* in Ä. entstehen auch Selendicyan u. Selendiselenocyan. — Bei der

Dest. von *Cyanursäure* in Chlf. hinein, bei —18° u. Zugabe von Bleitetraacetat entsteht *Blei-(4) cyanat*; sirupartige M.; färbt sich an der Luft braun; wird in W. zu PbO_2 u. Cyansäure hydrolysiert; im Vakuum Aufblähung u. Abgabe eines stechend riechenden Gases (Oxycyan oder dessen Spaltprodd.); in Eg. Zers. u. Auskrystallisation von Bleitetraacetat, ein Vorgang, der auf das Gleichgewicht X hinweist. — Nach den Verss. der Vff. zerfallen Blei-(4)-rhodanid u. Blei-(4)-selenocyanid sofort in die Pseudohalogene u. die Blei-(2)-Salze, während Blei-(4)-cyanat beständig ist. — Die von Birckenbach u. Kellermann (l. c.) bei der Best. der Zers.-Spannung in alkoh. Lsg. gefundene Reihe stimmt mit den Ergebnissen in bezug auf Blei-(4)-Salze überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 178—86.) Busch.

H. P. Kaufmann und **W. Oehring**, *Eine neue Methode der Rhodanierung organischer Verbindungen.* Die Methode beruht darauf, daß man in wss. Lsg. Rhodan aus geeigneten Rhodaniden, vor allem Alkalirhodaniden beispielsweise durch Br derart in Freiheit setzt, daß es im Schoß der Lsg. mit bereits gel. Stoffen, deren Rhodanierung gewünscht wird, in Rk. tritt; dabei darf eine Bromierung nicht stattfinden u. das in Freiheit gesetzte Rhodan muß schneller die zu rhodanierende Verb. angreifen, als es der Hydrolyse anheimfällt. — Bei der Rhodanierung z. B. von *Anilin* in stark saurer Lsg., in der NaSCN gel. ist, + Br unter Kühlung geht I. als Ionenrk. mit derart großer Geschwindigkeit vor sich, daß II. bei Überschuß von NaSCN nicht in Frage kommt, die Hydrolyse III. durch die Säure stark verzögert wird u. sich deshalb die Rhodanierung nach IV. abspielt. — Das so in Rk. gebrachte nascierende Rhodan ist weit aktiver als in indifferenten Lösungsmm. aus Bleirhodanid u. Br dargestelltes Rhodan.

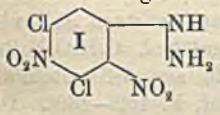


$$\text{I.}\quad 2\,NaSCN + Br_2 = 2\,NaBr + (SCN)_2,$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5\cdot NH_2 + Br_2 = C_6H_4(NH_2)(Br).HBr,$$
$$\text{III.}\quad 3\,(SCN)_2 + 4\,H_2O = 5\,HSCN + H_2SO_4 + HCN,$$
$$\text{IV.}\quad C_6H_5\cdot NH_2 + (SCN)_2 = C_6H_4(NH_2)(SCN) + HSCN.$$

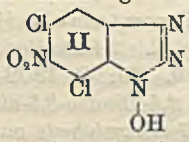
Versuche. *p-Rhodananilin*, aus 4 Moll. Anilin in 96%ig. Essigsäure mit 3 Moll. NaSCN + Br, F. 57—58°. — Entsteht auch aus Anilin zu Rhodan wie 1 : 1. — Bei 1 Mol. Anilin zu 2 Moll. Rhodan entsteht daneben *2,4(?)-Dirhodananilin*, $C_8H_5N_3S_2$, Krystalle, aus W., F. 198°. — *2,4(?)-Dirhodannaphthylamin-(1)*, $C_{12}H_7N_3S_2$, aus Naphthylamin-(1) in 96%ig. Essigsäure + NaSCN + Br; aus A., F. 204°; ll. in Aceton, w. A. — Naphthylamin-1 in Ä. gibt mit einer Rhodanlsg. (aus Pb-Rhodanid u. Br in Ä.) rhodanwasserstoffsaures Naphthylamin-1 u. *4-Rhodannaphthylamin-1*, $C_{11}H_8N_2S$, F. 146—147°, Nadeln aus Lg. oder CCl_4, ll. in A., Ä. — Gibt in A. + w. NaOH + h. W. *Bisnaphthylamin-1,4-disulfid*, gelbe Nadeln, F. 168°. — Mit Rhodan im Überschuß, besonders wenn man das rhodanwasserstoffsaure Salz benutzt, kann man auch mit freiem Rhodan das Dirhodanderiv. erhalten. Das HSCN-Salz entsteht aus Naphthylamin-1 in Chlf. + HSCN, F. 135°; ist bei Ggw. von W. unbeständig, zerfällt an der Luft leicht in die Komponenten. — *1-Rhodannaphthylamin-2*, $C_{11}H_8N_2S$, aus 1 Mol. Naphthylamin-(2) : 1 Mol. Rhodan in Essigsäure + Br; aus Bzl. oder CCl_4, sintert bei 150—154°, erstarrt bei höherer Temp. u. schm. bei ca. 261° (Zers.); l. in Aceton, w. A. — Gibt in A. + w. NaOH *Bisnaphthylamin-2,1-disulfid*, HCl-Salz: braune Nadeln, färben sich mit NH_3 gelb. — Mit freiem Rhodan entsteht auch 1-Rhodannaphthylamin-2. — *Bis-p-rhodanphenylamin*, aus Diphenylamin u. NaSCN mit verd. H_2SO_4 (15%ig.) u. Br; F. 120°. — 4,2 g Naphthol-1 gibt in 96%ig. Essigsäure mit 9 g NaSCN u. Br *4-Rhodannaphthol-1*, F. 113°. — 1 g Naphthol gibt mit 8 g KSCN ebenso *2,4(?)-Dirhodannaphthol-1*, $C_{12}H_8ON_2S_2$, schwach gelbe Nadeln, aus A. + W., F. 118—119° (Zers.). — *5-Rhodansalicylsäure*, aus 1,38 g Salicylsäure + 4 g NaSCN in Ameisensäure + Br; F. 167°. — *1,2-Dirhodanäthan*, aus NaSCN in Essigsäure beim Einleiten von Äthylen u. Cl (getrennt), ersteres im Überschuß; F. 90°; mit Br anstatt Cl ebenso. — *1-Phenyl-1,2-*

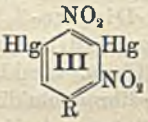
dirhodanäthan, aus 1 g Styrol in Essigsäure mit 2 g NaSCN u. Br; F. 101°. — *1-p-Methoxyphenyl-1,2-dirhodanpropan*, aus 2,8 g Anethol u. 9 g NaSCN in Essigsäure + Br; F. 87°. — *Bis-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4-disulfid*, aus 1,2 g Antipyrin u. 2 g NaSCN in Essigsäure + Br + 15%ig. NaOH, F. 256°, oder aus 1,8 g Antipyrin + 5 g NaSCN in Essigsäure beim Einleiten von Cl usw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 187—94. Jena, Univ.) BUSCH.

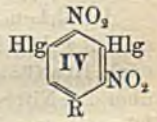
W. Borsche und **W. Trautner**, *Über Dinitro-s-trihydrazinobenzol und einige andere Abkömmlinge des Dinitro-s-trichlorbenzols.* Durch Umsetzung von Derivv. des *1,3-Dinitro-2,4,6-trichlorbenzols* mit Hydrazinhydrat lassen sich Derivv. des *1,3-Dinitro-2,4,6-trihydrazinobenzols* erhalten. Dinitro-s-trichlorbenzol selbst erwies sich als ungeeignet, da das aus ihm zunächst hervorgehende Monohydrazinderiv. (I) bei Ggw. von viel freiem Hydrazin allzu leicht zu *6-Nitro-1-oxy-5,7-dichlorbenzotriazol* (II) reduziert wird. Dagegen erwies sich *Dinitrophloroglucintriphenyläther*, $(O_2N)_2 \cdot C_6H \cdot (O \cdot C_6H_5)_3$, als für die gewünschte Rk. geeignet. — Der Ersatz der Cl-Atome ließ sich durch Na-Phenolat für 1, 2 u. 3 Cl-Atome zu *Dinitrodichlorphenolphenyläther*, $(O_2N)_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot (OC_6H_5)$, *Dinitrochlorresorcindiphenyläther*, $(O_2N) \cdot C_6HCl \cdot (OC_6H_5)_2$, u. *Dinitrophloroglucintriphenyläther* durchführen. Dagegen gelang mit NH_3 nur Ersatz von 2 u. 3 Cl, mit *Anilin* von 3 Cl, mit *Piperidin* von 1 u. 3 Cl, mit *Na-Acetat*, *Na-Malonester* u. *Na-Acetessigester* von 1 Cl. Mit *p-Toluidin* u *β-Naphthylamin* beschränkten sich die Verss. erfolgreich auf Substitution von 2 Cl-Atomen. — An dem Rk.-Prod. mit Na-Malonester konnte Eintritt des neuen Substituenten in 4-Stellung bewiesen werden, weshalb auch dem *Dinitrodichlorphenol*, dem *Dinitrodichlorphenolphenyläther* u. dem *α-[Dinitrodichlorphenyl]-acetessigester* entsprechende Formeln zugeteilt wurden. — Bei Substitution zweier Cl-Atome wird die Entscheidung der Konstitution sehr schwierig. Verss. über Umsetzungen von *2,4-Dinitro-* u. *2,6-Dinitro-3,5-dibrombenzol* zeigten, daß entgegen den Lehren von der ster. Hinderung beide Bromatome im 2,4-Dinitro-3,5-dibrombenzol sich glatt mit NH_3, N_2H_4 u. $C_6H_5NH_2$ umsetzten, während 2,6-Dinitro-3,5-dibrombenzol nur mit einem Br-At. u. sehr viel weniger leicht reagierte. Zur Erklärung ziehen die Vff. die Lage der Äthylenbindungen bezw. die Affinitätsverteilung nach der Kekulé-Formel heran. Auf 1,3-Dinitro-2,4,6-trihalogenbenzole übertragen, führt diese Anschauungsweise zu der Annahme, daß 1. die Halogenatt. 4 u. 6 nicht gleichzeitig reaktionsfähig sein können, daß 2. nach Austausch des 4-At. zunächst das 2-At. das reaktionsfähigste ist (III) u. daß 3. das Halogenatom 6 erst durch Umlagerung der Äthylenbindungen reaktionsfähig gemacht werden muß, das dann auch gegenüber dem Halogen in 2 das reaktionsfähigere ist (IV).

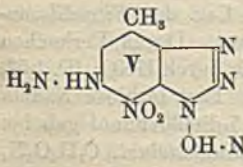


→









Versuche. I. Dinitro-s-trihydrazinobenzol. *Hydrazinsalz des Nitrodichlorbenzazimidols*, $C_6H_6O_3N_6Cl_2$ (II), aus 2,7 g Dinitro-s-trichlorbenzol (F. 131,5°) in 25 ccm A. u. 1,4 g 90%ig. Hydrazinhydrat in 8 ccm A. Rotbraune Nadelbüschel aus A. Zers.-Punkt 169°, ll. in h. W. u. verd. Alkali. — Daraus mit HNO_3 das freie *Nitrodichlorbenzazimidol*, gelbe Nädelchen aus A., Zers.-Punkt 196°. Bei Anwesenheit von viel freiem N_2H_4 u. längerem Kochen scheint ein Dihydrazinsalz eines Chlorbenzodi(oxytriazols) zu entstehen. — *Dinitro-s-trihydrazinobenzol*, $C_6H_{10}O_4N_8$, aus Dinitrophloroglucintriphenyläther (Darst. s. u.) u. 4 Moll. Hydrazinhydrat in A., Ausbeute 80%. Fast

unl. auch in Nitrobzl., l. in w. verd. Alkali, durch 50% Essigsäure unverändert fällbar. Verpufft erst bei hoher Temp.

II. Einige andere Umsetzungen des Dinitro-s-trichlorbenzols. Mit alkoh. NH_3 entsteht bei 100° (3 Stdn.) *1,3-Diamino-4,6-dinitro-5-chlorbenzol* (?), $C_6H_5O_4N_4Cl$, gelbe Nädelchen aus A., F. 206° (Zers.) u. *1,3,5-Triamino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_7O_4N_5$, Nädelchen aus Nitrobzl. Zers.-Punkt ca. 298°, swl. in A., Essigester, Chlf., wl. in Eg. — Durch Kochen mit Piperidin u. Na-Acetat in A. entsteht *1-Piperidino-4,6-dinitro-3,5-dichlorbenzol*, $C_{11}H_{11}O_4N_3Cl_2$, gelbe Blättchen aus A., F. 108°. — *1,3,5-Tripiperidino-4,6-dinitrobenzol*, $C_{21}H_{31}O_4N_5$, citronengelber Nädelchenfilz, wl. in A., ll. in Chlf. u. Essigester + A., F. 147—148°. — Mit Anilin konnte nur *1,3,5-Trianilino-2,4-dinitrobenzol*, $C_{24}H_{19}O_4N_5$, F. 179—180° erhalten werden. — Kochen mit p-Toluidin u. Na-Acetat führt zu *Di-p-toluidinodinitrochlorbenzol*, $C_{20}H_{17}O_4N_4Cl$. Leuchtend rote Krystalle, F. 231°. Unl. in Ä., swl. in A. u. Essigester, leichter in Bzl. — *Di-β-naphthylaminodinitrochlorbenzol*, $C_{26}H_{17}O_4N_4Cl$, dunkelrote Nädelchen aus Chlf. oder Eg., F. 225° (Zers.), unl. in A. — *Dinitrodichlorphenol* aus der Schmelze mit Acetamid u. wasserfreiem Na-Acetat bei 160° (30 bis 40 Min.). Gelbe Täfelchen aus h. W., F. 120°, ll. in A., wl. in Ä. u. Bzl. Krystallisiert nur schwierig, besser das *p-Anisidinsalz*, $C_6H_2O_5N_2Cl_2 \cdot C_7H_9ON$. Gelbe Nädelchen aus verd. A., Zers.-Punkt ca. 195°. — *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenol-1-phenyläther*, $C_{12}H_6O_5N_2Cl_2$, durch 24 Stdn. Kochen mit der berechneten Menge Na-Phenolat in trockenem Ä. Breite Nädelchen aus A., F. 108°, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in PAe. — *2,4-Dinitro-1,3,5-chlorresorcindiphenyläther*, $C_{18}H_{11}O_6N_2Cl$, durch Erhitzen mit Na-Phenolat in Phenolschmelze auf dem Wasserbad. Nadeln aus A., F. 129 bis 130°. — *Dinitrophloroglucintriphenyläther*, $C_{24}H_{16}O_7N_2$, durch Erhitzen mit Na-Phenolat auf 100 (2 Stdn.) bis 125° (4 Stdn.). Nädelchen aus A., F. 110—111°. — *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenylmalonsäuredimethylester*, $C_{11}H_8O_8N_2Cl_2$, durch 36 Stdn. Erhitzen mit Na-Malonsäuredimethylester in Ä. Nadeln aus A., F. 132°. Daneben entsteht eine Verb. vom F. 105°, vielleicht *Dinitrochlorphenylmalonsäuredimethylester*, $C_{11}H_9O_8N_2Cl$. Der zum Vergleich hergestellte *2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonsäuredimethylester* schm. bei 70,5—71,5°. Gelbliche Krystalle aus CH_3OH. Bei Nachprüfung von Verss. von Jackson u. Lamer (Amer. Chem. Journ. **18**. 664 bis 685; C. **96**. II. 969) wurde deren Befund über *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenylessigsäure* bestätigt (F. 140°). — *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenylessigsäuremethylester*, Nadeln, F. 87,5°. — *2,4-Dinitro-3,5-dichlorphenylacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{10}O_7N_2Cl_2$, u. a. schon durch Stehenlassen der Komponenten in Bzl. u. absol. A. bei Zimmertemp. (1 Woche). Nadeln aus A., F. 124°.

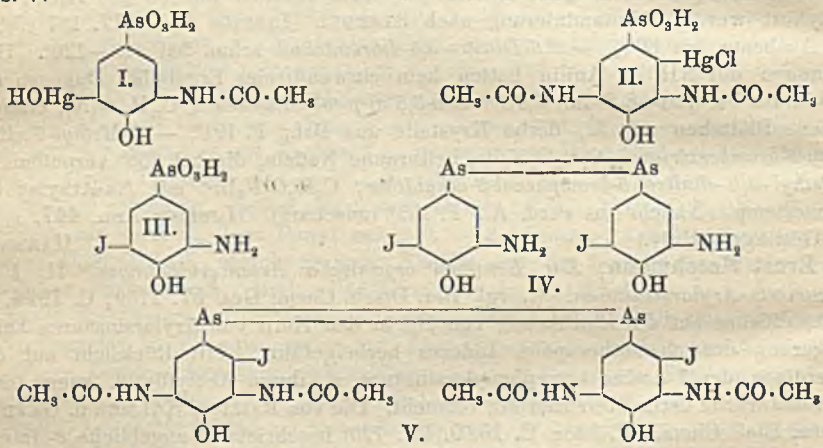
III. 2,4- u. 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol u. ihre Umsetzungen. A) Verss. mit 2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol. *2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol*, $C_7H_4O_4N_2Br_2$, nach Blanksma (Chem. Weekblad **6**. 729; C. **1909**. II. 1219) aus 4-Nitrotoluidin über 2,4-Nitro-3,5-dibromtoluidin-2, *2,4-Dinitro-3,5-dibromtoluol*, F. 159—160°. Die Diazotierung des *2-Amino-4-nitro-3,5-dibromtoluols* muß in verd. H_2SO_4, noch besser in HBr vorgenommen werden, da sich in stark salzsaurer Lsg. das *Nitrodibromtoluoldiazoniumchlorid* in *Nitrodichlordiazoniumbromid* umlagert. Durch Verkochen mit A. wird daraus 4-Nitro-3,5-dichlortoluol erhalten, das sich durch HNO_3 (D. 1,52) zu *2,4-Dinitro-3,5-dichlortoluol*, $C_7H_4O_4N_2Cl_2$, nitrieren läßt. Fast farblose Nadeln aus A., F. 127°. — Ein Gemisch von 2,4- u. 2,6-Dinitro-3,5-dichlortoluol gab bei Erhitzen mit alkoh. NH_3 bei 125° reines *3,5-Diamino-2,4-dinitrotoluol*, $C_7H_8O_4N_4$ (F. 210°), mit Anilin *3,5-Dianilino-2,4-dinitrotoluol*, $C_{19}H_{16}O_4N_4$, F. 163—164°. Beide Verbb. entstehen analog aus den betr. Bromtoluolen. Erstere bildet orangerote Nädelchen, wl. in A., letztere granatrote Nädelchen. — *3,5-Dihydrazino-2,4-dinitrotoluol*, $C_6H \cdot (CH_3) \cdot (NO_2)_2 \cdot (NH \cdot NH_2)_2 + 2H_2O$, $C_7H_{14}O_6N_6$ in wenigen Min. aus den Komponenten auf dem Wasserbad. Dunkelrote Nädelchen aus verd. A., Zers.-

Punkt 173°. Nach längerem Kochen (5—6 Stdn.) bei Überschuß an Hydrazin erhält man ein *Hydrazinsalz eines Methylhydrazinonitrobenzazimidols*, $C_7H_{12}O_3N_8$ (V). Hellrote Nädelchen aus verd. A., Zers.-Punkt 176°. Ll. in w. W., woraus HNO_3 das freie Azimidol bezw. sein Nitrat als gelbes Pulver fällt. — Umsetzungen mit Na-Äthylat u. -Phenolat gaben keine definierbaren Prodd.

B) Versuche mit 2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol. Herst. nach Blanksma. Bei 6 Stdn. Kochen von *4-Amino-2-nitro-3,5-dibromtoluol* mit Acetanhydrid u. Na-Acetat entsteht dessen *Diacetylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_4N_2Br_2$. Derbe Krystalle aus Eg. oder A., F. 170°. Das Monoacetylderiv. konnte mit einem Gemisch von Pyroschwefelsäure u. HNO_3 (D. 1,52) glatt nitriert u. durch Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 entacetyliert werden. Entaminierung nach Staedel (Liebigs Ann. **217**. 197 (1883)] mit Ausbeute bis 80%. — *2,6-Dinitro-3,5-dibromtoluol* schm. bei 119—120°. Umsetzungen mit NH_3 u. Anilin hatten kein einwandfreies Ergebnis. Dagegen mit p-Toluidin bei 130° (8 Stdn.) *2,6-Dinitro-3,5-di-p-toluidinotoluol*, $C_{21}H_{20}O_4N_4$, orangefarbene Blättchen aus A., derbe Krystalle aus Bzl., F. 191°. — *7-Methyl-6-nitro-1-oxy-5-brombenztriazol*, $C_7H_5O_3N_4Br$, hellbraune Nadeln, die bei 236° verpuffen. — *1-Methyl-2,6-dinitro-5-bromphenol-3-äthyläther*, $C_9H_9O_5N_2Br$, mit Na-Äthylat bei Zimmertemp. Nadeln aus verd. A., F. 133° (unscharf). (Liebigs Ann. **447**. 1 bis 18. Göttingen, Univ.) Harms.

Ernst Maschmann, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen.* II. *Über mercurierte Arylarsinsäuren.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1759; C. **1924**. II. 2460.) Bisher hat die Einführung von Hg in den Kern von Arylarsinsäuren keine Steigerung des chemotherapeut. Indexes herbeigeführt. Mit Rücksicht auf das neuerdings der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. ihrem Acetylderiv. zugewandte Interesse wurde deren Mercurierung versucht. Die von Raiziss, Kolmer u. Gavron (Journ. Biol. Chem. **40**. 533; C. **1920**. III. 725) beschriebene angebliche *3-Amino-4-oxy-5-acetatquecksilberphenylarsinsäure* steht, wie auch andere von diesen hergestellte Hg-haltige Arsinsäuren, bzgl. ihres chem. Verh. mit der angenommenen Konst. nicht im Einklang [Abscheidung des Hg als Sulfid durch $(NH_4)HS$ schon in der Kälte sofort, durch 2-n. NaOH teils sofort als Oxyd (Verbb. der *3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure*, *3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure*, *3,5-Dinitro-4-oxyphenylarsinsäure*, *4-Carboxyphenylarsinsäure*), teils nach kürzerer (Verbb. der *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure*, *3,5-Diamino-4-oxyphenylarsinsäure*) oder längerer, dem Grade der Abspaltung der Acetylgruppe entsprechender Zeit als Metall (Verb. der *3,5-Diacetyldiamino-4-oxyphenylarsinsäure*)]. Die 3 letzten gehören nach ihrem Verh. zu den von Schoeller (Med. Klinik **8**. 1200 [1912]) als ψ-Komplex bezeichneten Hg-Verbb. Bei Verss., die Verbb. aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. 3,5-Diamino-4-oxyphenylarsinsäure in die mercurierten überzuführen, zers. sie sich unter Abscheidung von Hg, ehe das Metall von dem Substituenten an ein C des Kernes gewandert ist. Ursache hierfür ist die reduzierende Wrkg. der Oxyamino- u. Oxydiaminogruppierungen. Diese vermögen selbst kernständiges Hg abzuscheiden, so daß es nicht gelingt, durch Verseifen der mercurierten Acetylverbb. mercurierte Oxyamino- oder Oxydiaminosäuren zu gewinnen. Einführung von Hg in den Kern gelingt auch nicht bei 4- u. 3-Carboxyphenylarsinsäure u. 3,5-Dinitro-4-oxyphenylarsinsäure. Wirklich mercurierte Verbb. lassen sich von den in der Arbeit von Raiziss, Kolmer u. Gavron angeführten Arsinsäuren nur aus *3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure* (vgl. Stieglitz, Kharasch u. Hanke, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1185; C. **1921**. III. 1501) u. aus *3,5-Diacetyldiamino-4-oxyphenylarsinsäure* darstellen, aus der ersten in absehbarer Zeit nur durch Kochen des Hg-Salzes in wss. Suspension, aus der zweiten umgekehrt nur unter schonendsten Bedingungen. *3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure* läßt sich auch am besten, aber in kürzerer Zeit als die vorige, bei Raumtemp. mercurieren, *3-Acetylamino-4-phenylarsinsäure* auch in der Wärme.

3-Acetylamino-4 oxy-5-oxymercuriphenylarsinsäure (I.) u. *2-Chlormercuri-3,5-diacetylamino-4-oxyphenylarsinsäure* (II.) sind klar l. in Na_2CO_3-Lsg., Ätzalkalien u. NH_3, die Lsgg. scheiden bei alkal. Rk., sobald die Rk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd die freie NH_2-Gruppe anzeigt, langsam Hg aus. In NH_3-Lsg. wird durch $(NH_4)HS$ erst beim Aufkochen HgS abgeschieden. Die 5-Stellung des Hg in I. wurde durch Ersatz der HgOH-Gruppe durch J u. vorsichtiges Verseifen der resultierenden Jodarsinsäure zu der von BERTHEIM auf anderem Wege erhaltenen *3-Amino-4-oxy-5-jodarsinsäure* (III.) erwiesen. Jene Jodarsinsäure wird durch Hydrosulfit glatt zur entsprechenden Arsenoverb. (IV.) reduziert, ebenso die aus II. erhaltene zur Arsenoverb. V.



Versuchsteil. *3-Acetylamino-4-oxy-5-oxymercuriphenyl-1-arsinsäure*, $C_8H_{10}O_6NAsHg$ (I.). Der bei Raumtemp. nach 6—7 Tagen entstandene hellbraune Nd. ist nach einigem Schütteln mit CH_4O analysenrein, wird farblos erhalten, wenn man rasch in eiskalter verd. NaOH löst, kurz mit Tierkohle schüttelt u. das Filtrat mit HCl ansäuert. Das auf dem Wasserbad in ca. 1 Stde. erhaltene Prod. ist stärker gefärbt, aber ebenso entfärbbar. Bis 300° nicht sichtlich verändert. — *2-Chlormercuri-3,5-diacetyldiamino-4-oxyphenyl-1-arsinsäure*, $C_{10}H_{12}O_6N_2ClAsHg$ (II.), krystallin. Nd. (aus mit Tierkohle behandelter Lsg. in k. verd. NaOH durch HCl), F. 234° (unkorr.). — *3-Acetylamino-4-oxy-5-jodphenyl-1-arsinsäure*, schwach hellgelbes Pulver ohne F., bei Erhitzen zers. — *3-Amino-4-oxy-5-jodphenyl-1-arsinsäure*, $C_6H_7O_4NJAs$ (III.), weiße Flocken (aus Acetonlsg. durch Ä.), ll. in A., l. in CH_4O, zl., in noch feuchtem Zustande ll. in Aceton. — *2-Jod-3,5-diacetyldiamino-4-oxyphenyl-1-arsinsäure*, $C_{10}H_{12}O_6N_2JAs$, der vorigen gleichend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 213—18. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) SPIEGEL.

Georg Sachs und **Minna Ott**, *Zur Mercurierung aromatischer Sulfide.* *S*-Methylthiosalicylsäure, $C_6H_4(COOH)^1(SCH_3)^2$, gab beim Erhitzen ihres Hg-Salzes ein uneinheitliches Rk.-Prod. bei 170—230°, während der Methyläther der Salicylsäure sich schon in sd. W. mercurieren läßt. Aus Diphenylsulfid ließ sich durch Einw. von Hg-Acetat in sd. Amylacetat ein Monoquecksilberacetat, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot CO_2 \cdot CH_3$ erhalten, das Hg in p-Stellung enthält. Das aus dem Acetat gewonnene Chlorid lieferte mit NH_3 analog wie Phenylquecksilberchlorid eine Verb. $(C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot Hg)_2NH_2Cl$. Eine Beeinflussung der komplexbildenden Kraft des Hg durch den im Mol. vorhandenen S kam also nicht zum Ausdruck. Der Phenylester der Thiolessigsäure verhält sich wie der Äthylester (SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 1849; C. **1921.** III. 1348). Die dort angenommene intermediäre Addition von Hg unter Vermittlung des S würde im Gegensatz zu dem Befund von KHARASCH u. JACOBSOHN

Journ. Americ. Chem. Soc. **43.** 1894; C. **1922.** I. 1398) für die Addition von Hg an N, die Mercurierung nicht wesentlich fördern, da eine größere Verwandtschaft des Hg zum S gegenüber dem C besteht.

Versuche: Nach 5 Stdn. Kochen von Diphenylsulfid mit Hg-Acetat in Amylacetat wurde vom Ungelösten filtriert, durch Abkühlen u. Verd. des Filtrats höhermercurierte Verbb. entfernt u. durch Vakuumkonz. das *Phenylmercaptophenylquecksilberacetat* $C_{14}H_{12}O_2SHg$ erhalten. Warzenförmige Krystallaggregate. F. 138°; l. in A., Aceton, CS_2. Aus Lg. Nadeln vom F. 148°. Der Stellungsnachweis des Hg erfolgte durch Ersatz des Hg durch NO_2 nach Hanke (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 1321; C. **1923.** III. 615). Aus den Prodd. der Oxydation mit 65%ig. HNO_3 konnte ein Nitrodiphenylsulfon erhalten werden, das durch Mischprobe als p-Nitrodiphenylsulfon identifiziert wurde. — *p-Phenylmercaptophenylquecksilberchlorid*, $C_{12}H_9ClSHg$, aus der methylalkoh. Lsg. des Acetats mit $CaCl_2$. F. 181°. — *Verb.* $C_{24}H_{20}NClS_2Hg_2$ durch Sättigen der h. alkoh. Lsg. des Chlorids, mit NH_3-Gas. F. 164—70° (geringe Zers.). — Die alkoh. Lsg. von Hg-Acetat gab, bis zur Trübung mit Phenylacetylsulfid gekocht, auf Zusatz von W. u. NaCl *Phenylmercaptoquecksilberchlorid*, C_6H_5ClSHg. Dagegen schied sich aus der Lsg. von Hg-Acetat in wenig W. nach Zusatz von Phenylacetylsulfid u. Aufkochen *Quecksilberphenylmercaptid*, $C_{12}H_{10}S_2Hg$ aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 171—75. Wien, Univ.) Harms.

Georg Sachs, *Über die Spaltung von Azimethinen durch Quecksilberchlorid.* Die Azimethine *Benzaläthylamin* u. *Benzalbenzylamin* addieren $HgCl_2$ in trockenem Ä.; bei Ggw. geringster Spuren Feuchtigkeit erfolgt hydrolyt. Spaltung in Aldehyd u. primäres Amin, wobei letzteres in Form seiner unl. Sublimatverb. zur Ausscheidung kommt. Auch die Additionsverbb. werden durch Feuchtigkeit zers. Beim Benzalanilin konnte keine Additionsverb. gefaßt werden, die Aufspaltung erfolgt träger. Das dabei entstehende Anilin wird als $C_6H_5NH_2 \cdot HgCl_2$ abgeschieden. Diese u. die ihr nahestehende Verb. $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$ sind nicht kernmercuriert, sondern mit $HgCl_2$ durch Nebenvalenz verbunden. Hg-Acetat dagegen wirkt kernmercurierend auf Benzalanilin.

Versuche. *Benzaläthylamin-Quecksilberchlorid*, $2\,C_6H_5CH{=}NC_2H_5 \cdot 3\,HgCl_2$, $C_{18}H_{22}N_2Cl_6Hg_3$. Quaderförmige Krystalle. Zers. bei 150°. — *Äthylaminquecksilberchlorid*, $C_2H_7NCl_2Hg$. Aus $HgCl_2$ u. Benzaläthylamin in alkoh. Lsg. oder feuchtem Ä. oder aus dem vorigen Körper u. wss. Ä. — *Benzalbenzylaminquecksilberchlorid*, $2\,C_6H_5CH{=}NCH_2C_6H_5 \cdot 3\,HgCl_2$. — *Benzylaminquecksilberchlorid*, $C_7H_9NCl_2Hg$, durch Spaltung von Benzalbenzylamin mittels $HgCl_2$. — *Anilinquecksilberchlorid*, $C_6H_5NH_2 \cdot HgCl_2$, durch Spaltung des Benzalanilins oder aus Anilin u. $HgCl_2$. Die Verb. läßt sich ebenso wie *Dianilinquecksilberchlorid*, $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$, durch Dest. im Dampfstrom bei Ggw. eines großen Überschusses von KBr spalten. — *Benzalanilinquecksilberacetat*, $C_{15}H_{13}O_2NHg$. Aus Hg-Acetat u. Benzalanilin neben einem Gemisch von höher mercurierten Verbb., F. 155—157°. (Monatshefte f. Chemie **46.** 137—42. Wien, Univ.) Schuster.

Arthur William Chapman, *Isomerieumwandlungen in aromatischen Verbindungen.* I. *Die Umwandlung von Diacylaniliden in Acylaminoketone.* Chattaway u. Lewis (Journ. Chem. Soc. London **85.** 386 [1904]) haben gefunden, daß Diacylanilide mit HCl oder $ZnCl_2$ in die entsprechenden Acylaminoketone umgewandelt werden u. diese Rk. als intramolekulare Umlagerung angesehen. Es stellt sich jedoch heraus, daß beim Einleiten von HCl-Gas bei 250—270° in geschmolzenes *Dibenzanilid Benzoylchlorid* u. *Benzanilid* entstehen, ebenso reagiert *Diacetanilid* bei 150—170° unter B. von *Acetylchlorid* u. *Acetanilid.* Die Rk. scheint somit wie folgt zu verlaufen:

$$C_6H_5 \cdot N(C_2H_3O)_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot (O \cdot H_3C_2) + C_2H_3OCl \longrightarrow$$
$$C_6H_4 \cdot C_2H_3O \cdot NH \cdot OH_3C_2 + HCl$$

u. das Keton durch eine Wiedervereinigung des Acetylchlorids mit dem Anilid zu entstehen. Ganz reines $ZnCl_2$ reagiert bei 140—160° nicht mit Diacylaniliden, wohl aber wenn HCl eingeleitet wird, wobei dann, im Falle des Diacetanilids *p-Acetylaminoacetophenon* entsteht. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2818—20. 1925. Sheffield, Univ.) Taube.

Rudolf Lesser und **Georg Gad**, *Über die Acetylierung aromatischer Oxy-carbonsäuren.* Die Acetylierung aromat. Oxycarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid in wss.-alkal. Lsg. gestattet mit Sicherheit partielle Acetylierung bei Ggw. mehrerer Acetylgruppen u. Nachweis einer o-ständigen OH-Gruppe, da letztere ausnahmslos nicht acetyliert werden. Die $FeCl_3$-Rk. wird meist in charakterist. Weise verändert. Mehrfach hydroxylierte Säuren zeigen also auch nach der Acetylierung bei Ggw. einer o-OH-Gruppe die Salicylsäurerk. Die Ausbeuten sind zum Teil quantitativ bei nur geringem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Es wurden nach obiger Methode erhalten: *4-Acetoxy-2-oxybenzoesäure*, *5-Acetoxy-2-benzoesäure*, *4-Acetoxy-2,6-dioxybenzoesäure*, *m-* u. *p-Acetoxybenzoesäure*, *Di-* u. *Triacetverbb. der Gallus-* u. *Protocatechusäure.* Bei partieller Acetylierung wird zuerst die m-ständige OH-Gruppe acetyliert: *3-Monoacetgallussäure*, *3,5-Diacetgallussäure* u. höchstwahrscheinlich *3-Acetprotocatechusäure.*

Versuche: *4-Acetoxybenzoesäure*, F. 191—192° (korr.) aus p-Oxybenzoesäure, n. Natronlauge u. Essigsäureanhydrid bei 40°, 1 Stde. Rühren unter schließlicher Eiskühlung u. Ansäuern mit Essigsäure. — Ebenso 3-Acetoxybenzoesäure F. 128° (korr.). — *2-Oxy-4-acetoxybenzoesäure*, $C_9H_8O_5$, Nadeln aus Bzl. 152—153° (korr.). Na-Salz wl. Ausbeute: aus 4,5 g 2,4-Dioxybenzoesäure 4,2 g. — *2-Oxy-5-acetoxybenzoesäure*, $C_9H_8O_5$, Nadeln aus Toluol. F. 131—132° (korr.). Ausbeute aus 4,5 g : 4 g. — *3,5-Diacetoxybenzoesäure*, weil sll. in W. in konz. Lsg. mit 38%ig. NaOH erhalten, Nadelrosetten aus Bzl. F. 152—153° (korr.) Aus 4,5 g Resorcylsäure 3,5—4 g. — *O-Diacetprotocatechusäure* mit fast quantitativer Ausbeute. F. 157—158° (korr.). — *Mono-O-acetprotocatechusäure* bei Anwendung nur 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Methylalkoholxylol. F. 199° (korr.). Wahrscheinlich ident. mit 3-O-Acetprotocatechusäure von Fischer, Bergmann u. Lipschitz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 74; C. **1918**. I. 525). — *O-Triacetgallussäure* mit 94% Ausbeute. F. 171—172° (korr.). — *3,5-O-Diacetgallussäure*, $C_{11}H_{10}O_7 + H_2O$, aus 1 Mol. Gallussäure, 1 Moll. Essigsäureanhydrid u. 3 Moll. NaOH. F. 174—175° (korr.). — *3-O-Acetylgallussäure* aus 10 g Gallussäure, 8 ccm 38%ig. NaOH, 25 ccm W. u. Zutropfen von 6 g Essigsäureanhydrid bei 50—60°. Ausbeute 4,5 g. Nadeln aus Methylalkoholxylol. F. 226 bis 227° (korr.). Mit $FeCl_3$ dunkelblaugrau. — *4-O-Acetylphloroglucincarbonsäure*, $C_9H_8O_6$, Nadelbüschel. F. 177—178° (korr., Zers.) nur bei vorsichtigstem Arbeiten unter Eiskühlung. Aus 8,2 g phloroglucincarbonsaurem K 3 g. Bei höherer Temp. hauptsächlich *Triacetylphloroglucin.* F. 105—106° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 233—36. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) Harms.

K. Feist und **W. Awe**, *Über die Trimethyläthergallocarbonsäure. Trimethyläthergallocarbonsäuren* verschiedener Provenienz zeigten bei früheren Unterss. stark abweichende FF. (aus Gallussäure 195° bezw. 186—187°, aus Pyrogallolcarbonsäure 176—177°). Die Möglichkeit zweier isomerer Formen wird durch folgende Verss. ausgeschaltet. Der Mischschmelzpunkt der Dimethylester der auf verschiedenem Wege erhaltenen methylierten Gallocarbonsäure war mit dem F. der einzelnen Ester ident. Der F. der freien Säuren war, nach vielfachem Krystallisieren aus h. W. konstant 189—190° (korr.), ebenso der Mischschmelzpunkt. Auch nach den Analysenergebnissen ist nur zu schließen, daß aus Gallus- u. Pyrogallolcarbonsäure die gleiche Gallocarbonsäure entsteht. Aus Methylalkohol krystallisierte Trimethyläthergallolcarbonsäure mit dem F. 191°, aus $CHCl_3$: 189°, aus Aceton 191,5° (alle korr.) Der Höchstwert konnte nicht wieder erreicht werden. — Gallocarbonsäure

aus Gallussäure (aus 10 g 7 g), bezw. Gallocarbonsäure (aus 10 g 7,5 g) mit Glycerin u. $KHCO_3$ in CO_2-Atmosphäre ergab mit sehr sorgfältig rektifiziertem Diazomethan *Trimethyläthergallocarbonsäuredimethylester*, $C_{13}H_{16}O_7$. Prismat. Krystalle aus Methylalkohol unter W.-Zusatz, F. 35—36° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 175—77. Göttingen, Univ.) Harms.

Franz Hemmelmayr d. Ä. und Thea Meyer, *Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppen in substituierten aromatischen Säuren. Einfluß einer zweiten Carboxylgruppe und relative Wirkung von Chlor und Brom.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34.** 365; C. **1913.** I. 1679.) Untersucht wurden Dioxyphthalsäuren, um den Einfluß festzustellen, den die 2. COOH-Gruppe auf die Fähigkeit der Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen in W. bezw. Anilin ausübt. COOH haftet fester in der *Hydrochinon-p-dicarbonsäure* u. in der *Brenzcatechin-p-dicarbonsäure* als in den Monocarbonsäuren Gentisinsäure u. Brenzcatechin-o-carbonsäure; dagegen wirkt die 2. COOH-Gruppe auflockernd in den *Resodicarbonsäuren*, die mehr CO_2 abspalten als die entsprechenden Dioxybenzoesäuren. Ferner wurde die Wrkg. der Einführung von Br auf die Haftfestigkeit der COOH-Gruppen in den genannten Dicarbonsäuren geprüft, soweit sie sich bromieren ließen, was bei der Brenzcatechin-p-dicarbonsäure nicht gelang. Die Hydrochinondicarbonsäure spaltete beide COOH-Gruppen ab u. lieferte *Tetrabrom-p-chinon*. Aus der α-Resodicarbonsäure wurde fast ausschließlich das Monobromderiv. erhalten, aus der β-Resodicarbonsäure die Dibromverb. In den bromierten Säuren haftet COOH fester als in den unbromierten. Endlich wurde festgestellt, daß bei gleicher Stellung im Benzolkern Cl stärker festigend auf die COOH-Gruppe wirkt als Br. Aus monohalogenierten Dioxybenzoesäuren wird CO_2 schwerer abgespalten als aus dihalogenierten. Nitrierte Dioxyphthalsäuren darzustellen gelang nicht, auch nicht nach Methylierung der OH-Gruppen. — Für die *Monobrom-α-resodicarbonsäure* wurde der Eintritt von Br in m-Stellung zu beiden COOH-Gruppen angenommen, für die *Monochlor-β-resorcylsäure* die Konst. $C_6H_2(COOH)^1(OH)_2^{2,4}Cl^5$.

Versuche. Ausgedrückt in Prozenten des in COOH-Gruppen enthaltenen CO_2 wurden bei 1-std. Kochen mit Anilin (bezw. W.) abgespalten aus *α-Resodicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH = 1 : 2 : 6 : 3) 100 (7,8)%, aus *β-Resodicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH = 1 : 3 : 5 : 2) 48 (4)%, aus *Hydrochinondicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH = 1 : 2 : 5 : 4) 14%, aus *Brenzcatechin-p-dicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH = 1 : 2 : 3 : 4) 84%, aus *Monobrom-α-resodicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH : Br = 1 : 2 : 6 : 3 : 5) 96 (28)%, aus *Dibrom-β-resodicarbonsäure* (COOH : OH : OH : COOH : Br : Br = 1 : 3 : 5 : 2 : 4 : 6) 18,5%, aus *Monochlor-β-resorcylsäure* (COOH : OH : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 5) 65%, aus *Monobrom-β-resorcylsäure* 93 (20)%, aus *Dichlor-β-resorcylsäure* 89 (62)%, aus *Dibrom-β-resorcylsäure* (85)%, aus *Monochlor-α-resodicarbonsäure* 86%.

Monobrom-α-resodicarbonsäure, $C_8H_5O_6Br$ bezw. $C_8H_5O_6Br + 1^1/_2H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 303°. Lsg. gibt rote Fe-Rk., ll. in A., ziemlich ll. in W., wl. in Ä., unl. in Bzl. — *Dibrom-α-resodicarbonsäure*, $C_8H_4O_6Br_2$. Aus der Mutterlauge der vorigen Verb. Prismen. — *Ba-Salze der Monobrom-α-resodicarbonsäure*, 1. $C_8H_3O_6BrBa$. Aus der neutralen Lsg. des NH_4-Salzes. 2. $C_{16}H_4O_{12}Br_2Ba_3$. Aus der ammoniakal. Lsg. des NH_4-Salzes. — *Ag-Salz*, $C_8H_2O_6BrAg_2$. — *Dibrom-β-resodicarbonsäure*, $C_8H_4O_6Br_2$ bezw. $C_8H_4O_6Br_2 + 1^1/_2H_2O$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 245°. Lsg. gibt blauviolette Fe-Rk. Wl. in k. W. u. k. A., ll. in h. A., unl. in k. Ä. u. Bzl. — *Ba-Salz*, $C_8H_2O_6Br_2Ba$ bezw. $C_8H_2O_6Br_2Ba + 2H_2O$. — *Ag-Salz*, $C_8H_2O_6Br_2Ag_2$ bezw. $+ 2H_2O$. — *Tetrabrom-p-chinon*, $C_6O_2Br_4$. Durch Einw. von Br_2 auf Hydrochinondicarbonsäure. Verkohlen beim Erhitzen. — *Monochlor-β-resorcylsäure*, $C_7H_5O_4Cl$. Nädelchen aus verd. A., F. 175°. Geben violette Fe-Rk. Wl. in k. W., ll. in A. u. Ä. — *Dichlor-β-resorcylsäure*, $C_7H_4O_4Cl_2$ bezw.

$C_7H_4O_4Cl_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen aus verd. A., F. 229°. Lsg. gibt carminrote Fe-Rk. Wl. in k. W., in Bzl., ll. in A. u. in Ä. — *Ba-Salz*, $C_7H_2O_4Cl_2Ba$ bezw. $+ 1^1/_2H_2O$. — *Ag-Salz*, $C_7H_2O_4Cl_2Ag_2$ bezw. $+ 3H_2O$. — *Monochlor-α-resodicarbonsäure*, $C_8H_5O_6Cl$ bezw. $C_8H_5O_6Cl + 2H_2O$. Nadeln aus verd. A., F. 297° (Zers.). Lsg. gibt rote Fe-Rk. Wl. in k. W., ll. in A. u. Ä., unl. in k. Bzl. — *Ba-Salz*, $C_8H_3O_6ClBa$ bezw. $+ 7H_2O$. — *Ag-Salz*, $C_8H_3O_6ClAg_2$ bezw. $+ 7H_2O$. — *Styphninsäure*. Beim Vers. der Nitrierung der α-Resodicarbonsäure, F. 173°. — *Monomethyläther-α-resodicarbonsäuredimethylester*, $C_{11}H_{12}O_6$. Nadeln aus verd. A., F. 108°. Lsg. zeigt hellrote Fe-Rk. Wl. in W. u. k. A., ll. in Ä. u. Bzl. HNO_3 verändert das Prod. nicht. — *Dinitro-β-resodicarbonsäure*, $C_8H_4N_2O_{10}$. Wurde nicht ganz einheitlich erhalten. Mit Oxalsäure verunreinigt. Gelbe Nadeln aus W., F. 207°. — *Dimethyläther-β-resodicarbonsäuredimethylester*, $C_{12}H_{14}O_6$. Aus verd. A., F. 122°. Nitrierungsverss. geben negative Resultate. (Monatshefte f. Chemie **46**. 143—56. Graz, Landesoberrealschule.) Schuster.

George William Clough, *Die Beziehung zwischen optischem Drehungsvermögen und der relativen Konfiguration optisch-aktiver Verbindungen.* II. *Die relative Konfiguration der optisch-aktiven Mandel- und β-Phenylmilchsäure.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **113**. 526; C. **1919**. I. 713.) Vf. untersucht das opt. Drehungsvermögen der *Mandelsäure* u. *β-Phenylmilchsäure* u. ihrer Derivv. u. findet, daß die Mandelsäure u. l-Hexahydromandelsäure zur „d"-Reihe der α-Oxysäuren (l. c.) gehören, was Schlüsse auf die Konfiguration des l-Benzoins zuläßt. Ebenso gehört auch die d-β-Phenylmilchsäure der „d"-Reihe an, was Rückschlüsse über die Konfiguration der von ihr abgeleiteten Glykole u. der vier akt. Phenylglycerinsäuren gestattet. Die Molekularrotation der „d"-Säuren ist in wss. Lsg. geringer als die ihrer Salze, sie wächst im Falle der Ester mit dem Mol.-Gew. Acetylierung der Methylester der „d"-Säuren erhöht die Molekularrotation, eine Ausnahme macht die Weinsäure, bei welcher eine Acetylgruppe die Molekularrotation des Methylesters erhöht, zwei dagegen erniedrigen. Benzoylierung erhöht die Molekularrotation u. spezif. Drehung des d-β-Phenylmilchsäuremethylesters, erhöht die spezif. Drehung, aber erniedrigt die Molekularrotation des l-Mandelsäuremethylesters.

Versuche. *l-Mandelsäure*, in W. $[\alpha]^{14}_{5461} = -188°$; *l-Mandelsäureäthylester*, $[\alpha]^{15}_{5461} = -156{,}4°$, in Methylalkohol $[\alpha]^{15}_{5461} = -141{,}0°$; *l-Phenylbenzoyloxyessigsäuremethylester*, Kp.$_{18}$ 224—225°, $[\alpha]_D^{20} = -141{,}4°$; *l-β-Phenylmilchsäuremethylester*, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}74$; *d-α-Acetoxy-β-phenylpropionsäuremethylester*, Kp.$_{20}$ 185°, F. 30—31°, $[\alpha]_D^{18} = -7{,}33°$; *l-α-Benzoyloxy-β-phenylpropionsäuremethylester*, Kp.$_{16}$ 224—225°, $[\alpha]_D^{20} = -32{,}45°$. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2808—13. 1925. London, Kgl. Veterinär Coll.) Taube.

W. Ipatjew und **G. Rasuwajew**, *Hydrierung aromatischer Säuren und ihrer Salze unter Druck.* I. Mitt. Es wurden *Benzoate*, *Salicylsäure* u. ihre Salze, *p-Oxybenzoesäure* u. *mandelsaures Na* in trockenem Zustande, gemischt mit Nickeloxyd, bei einer Temp. von ca. 275—300° im Hochdruckapp. unter 80 at mit Wasserstoff behandelt. Dabei stellte es sich heraus, daß sich von den Benzoaten nur die der Alkali- u. Erdalkalimetalle hydrieren lassen, während die Zn-, Ni- u. Fe(II)-Salze unter B. von CH_4 u. CO_2 Zers. erleiden. Li-, Na- u. Ba-Benzoat ergeben 60% *Hexahydrobenzoat*, Ca-Benzoat sogar 66%; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen ungefähr gleich; K-Benzoat wurde aber nur sehr langsam u. mit minimaler Ausbeute hydriert. Während die Hydrierung der freien Salicylsäure u. p-Oxybenzoesäure, bei der sehr reines *cyclo-Hexanol* entsteht, ziemlich langsam verläuft (über 48 Stdn. waren erforderlich), geht sie beim Natriumsalicylat sehr schnell vonstatten; dabei entsteht neben einer geringen Menge höher sd. Prodd. ebenfalls hauptsächlich cyclo-Hexanol. Mandelsäure wird nicht hydriert. Beim Hydrieren ihres Na-Salzes entsteht zunächst *Phenylessigsäure*, die teilweise weiter zu *Hexa-*

hydrophenylessigsäure hydriert wird. Es zeigt sich also, daß beim Hydrieren aromat. Säuren unter Druck eine Abspaltung von CO_2 beobachtet wird, wenn die Carboxylgruppe im Kern sitzt; das Hydroxyl bleibt unangetastet; Carboxyl in der Seitenkette bleibt erhalten, ein Hydroxyl in der Seitenkette wird gegen Wasserstoff ausgetauscht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 306—11. Moskau.) Winkelmann.

Robert Kremann und **Karl Zechner**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XLVIII. Mitt. *Die binären Systeme von Azobenzol mit Säuren.* (XLVII. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 355; C. **1925**. I. 2627.) Die Unters. der Zustandsdiagramme ergab, daß *Azobenzol* mit den nachstehenden Säuren keine Verbb. in festem Zustand bildet. Die Lage der Eutektika ist folgende: Im System Azobenzol mit *Benzoesäure* bei 58° u. 83% Azobenzol, *Zimtsäure* bei 62° u. 90% Azobenzol, *Salicylsäure* bei 63,5° u. 95% Azobenzol, *Bernsteinsäure* bei 65° u. nahe 100% Azobenzol, *Essigsäure* bei 16° u. ca. 1% Azobenzol, *Dichloressigsäure* bei —9° u. 15% Azobenzol, *Trichloressigsäure* bei —10° u. 27% Azobenzol. (Monatshefte f. Chemie **46**. 171—76.) Schuster.

Robert Kremann und **Eduard Zechner**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* XLIX. Mitt. *Die binären Systeme von Zimtaldehyd und Salicylaldehyd mit Phenolen.* (XLVIII. vgl. vorst. Ref.). Die Verbindungsfähigkeit von Phenolen mit *Zimtaldehyd* (I) u. *Salicylaldehyd* wurde durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen untersucht. Zimtaldehyd gibt mit den beiden *Naphtholen*, sowie mit *o-Nitrophenol* keine Verbb. Dagegen existieren nach dem Verlauf der zugehörigen Schmelzlinien mit größter Wahrscheinlichkeit folgende Verbb.: I + 1 *p-Nitrophenol*; I + 1 *Brenzcatechin*; 2 × I + 1 *m-Nitrophenol*; I + 1 *Resorcin*; 2 × I + 1 *Resorcin*. (Über die Verb. 2 × I + 1 *Hydrochinon* (vgl. Baeyer u. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1211 [1902].) Die Neigung des *Salicylaldehyds* (II) zur B. von Verbb. mit Phenolen ist erheblich geringer. II gibt mit *Phenol*, den beiden *Naphtholen*, *Pyrogallol*, *Hydrochinon*, *o-Nitrophenol* u. *1,2,4 Dinitrophenol* einfache Eutektika, erst mit *Pikrinsäure* zwei durch Umwandlungspunkte gekennzeichnete Verbb.: 1 Pikrinsäure + 1 × II, 1 Pikrinsäure + 2 × II. Die Verbindungsfähigkeit geht bei II vermutlich wenigstens teilweise von dem Restfeld der OH-Gruppe, bei I von dem Restfeld der ungesättigten Kette aus.

Experimenteller Teil. In den Systemen I mit *α-Naphthol*, *β-Naphthol* u. *o-Nitrophenol* treten vermutlich Verbb. auf, deren Krystallisationsgeschwindigkeit aus den hochviscosen Schmelzen sehr gering ist. — In dem System I—*p-Nitrophenol* tritt ein Eutektikum einer äquimolekularen Verb. mit I auf bei —25° u. 90% I; die Schmelzlinie der Verb. verläuft von dort zu einem Schnittpunkt mit der Schmelzlinie des p-Nitrophenol bei 33,5°. In dem System I—*Resorcin* tritt die Schmelzlinie der äquimolekularen Verb. mit dem F. dieser bei ca. 21° auf; sie verläuft zu einem Umwandlungspunkt in eine aldehydreichere Verb. bei —1° u. 78% I (2 × I + 1 Resorcin). — I—*Brenzcatechin*: Eutektikum nahe bei 22° u. 52% bezw. bei —11° u. ca. 98,5% I; flaches Maximum für die äquimolekulare Verb. bei 22°. — I—*m-Nitrophenol*: Eutektikum bei +4° u. 63,5% bezw. —20° u. 86,5% I; Maximum für die Verb. 2 × I + 1 m-Nitrophenol etwas über 4°.

Lage der Eutektika in den Systemen von *Salicylaldehyd* (II): mit *Phenol* bei —30° u. 53% II; mit *α-Naphthol* bei —20° u. 60% II; mit *β-Napthol* bei —11° u. 82% II; mit *Pyrogallol* bei —8° u. 95% II; mit *Hydrochinon* bei —7,5° u. 97,5% II; mit *1,2,4-Dinitrophenol* bei —14° u. 78% II. Im System *Pikrinsäure*—II treten außer den Schmelzlinien der Komponenten auf die Schmelzlinien für die Verbb. 1 Pikrinsäure—1 × II u. 1 Pikrinsäure 2 × II mit Umwandlungspunkten bei 55° u. 40% II bezw. 35° u. 65% II. (Monatshefte f. Chemie **46**. 177—92.) Schuster.

Robert Kremann, **Gustav Weber** und **Karl Zechner**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. L. Vorläufig letzte*

Mitt. Die binären Systeme von Säuren und Aminen. (XLIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Zustandsdiagramme von Systemen aus organ. Säuren u. Aminen aufgenommen. Von Säuren wurden untersucht: *Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Essigsäure* u. *Bernsteinsäure*, von Aminen *α*- u. *β-Naphthylamin, p-Toluidin, Anilin*, die drei *Phenylendiamine* u. *Harnstoff*. — Benzoesäure (I) gibt mit *α*- und *β*-Naphthylamin einfache Eutektika, auch mit Anilin wurde keine Verb. in festem Zustand nachgewiesen; mit p-Toluidin gibt I eine äquimolekulare Verb., mit *o-Phenylendiamin* eine Verb. 2 I + 1 Amin, mit *m*- u. *p-Phenylendiamin* Verbb. 1 × I + 1 Amin. — Mit Salicylsäure geben p-Toluidin, *α*- u. *β*-Naphthylamin äquimolekulare Verbb., ebenso die drei Phenylendiamine. — Zimtsäure gibt mit *α*- u. *β-Naphthylamin* u. mit p-Toluidin einfache Eutektika, ebenso mit m-Phenylendiamin; mit o-Phenylendiamin eine äquimolekulare Verb. Die mit p-Phenylendiamin primär gebildete Anlagerungsverb. scheint sekundär einer weitergehenden chem. Rk. zu unterliegen.

Bernsteinsäure gibt mit *α*-Naphthylamin ein einfaches Eutektikum, mit *β*-Naphthylamin eine äquimolekulare Verb. In den Systemen Bernsteinsäure mit o- u. p-Phenylendiamin läßt sich die Schmelzlinie der Anlagerungsverb. nur ein kurzes Stück verfolgen, da eine sekundäre Rk. eintritt. — Essigsäure gibt mit *α*- u. *β*-Naphthylamin, p-Phenylendiamin nur einfache Eutektika, ebenso *Propionsäure* mit *β*-Naphthylamin u. *Buttersäure* mit o-Phenylendiamin. Mit o-Phenylendiamin gibt Essigsäure wahrscheinlich eine Verb. 2 Essigsäure + 1 Diamin, mit m-Phenylendiamin eine Verb. 4 Säure + 1 Diamin. — Harnstoff gibt mit Salicylsäure eine Verb. 1 Säure + 1 Harnstoff, mit Essigsäure eine Verb. 2 Säure + 1 Harnstoff, mit Benzoesäure u. Zimtsäure keine festen Verbb.

Experimenteller Teil. *Benzoesäure* (I), *α*- bezw. *β-Naphthylamin*: Eutektikum bei 33° u. 79% *α*-Naphthylamin, bezw. bei 78° u. 54% *β*-Naphthylamin. — I—*p-Toluidin*: Eutektikum bei 28° u. 75% p-Toluidin, Maximum des dritten Astes des Diagramms bei 52° u. 48% p-Toluidin (äquimolekulare Verb.), Eutektikum der Verb. mit I bei 52° u. ca. 44% p-Toluidin. In den Systemen von I mit den drei Phenylendiaminen tritt jeweils ein dritter durch ein Maximum gehender Ast auf. Lage der Eutektika: I—p-Phenylendiamin bei 126° u. 16% bezw. 104° u. 79% I; I—m-Phenylendiamin bei 51° u. 13% bezw. 81° u. 64% I; I—o-Phenylendiamin bei 85°. Lage der Maxima: für p-Phenylendiamin bei 142°, für m-Phenylendiamin bei 83,5°, für o-Phenylendiamin bei 107°. — System *Salicylsäure* (II)—p-Toluidin: Eutektikum bei 31° u. 76% bezw. 82° u. 36% p-Toluidin. Maximum für die äquimolekulare Verb. bei 84,5°. — System II—*β*-Naphthylamin: Eutektikum bei 91° u. 31%, bzw. nahe bei 96° u. 51% II, Maximum für die äquimolekulare Verb. bei 96°. Das System II—*α-Naphthylamin* besitzt ein Eutektikum bei 38° u. 8% II u. einen Umwandlungspunkt der äquimolekularen Verb. bei 83° u. 40% II. Systeme von II mit den drei Phenylendiaminen: mit p-Phenylendiamin Eutektikum bei 100° u. 29%, bezw. 107° u. 73% II, F. der äquimolekularen Verb. ca. 137°; mit m-Phenylendiamin Eutektikum bei 38° u. 9%, bezw. 113° u. 73% II, F. der äquimolekularen Verb. ca. 127°; mit o-Phenylendiamin Eutektikum bei 86° u. 26%, bezw. 109° u. 71% II, F. der äquimolekularen Verb. ca. 116°.

In den Systemen von Zimtsäure (III) mit p-Toluidin, *α- und β-Naphthylamin* schneiden sich die Schmelzlinien der Komponenten in einfachen eutekt. Punkten u. zwar mit p-Toluidin bei 23° u. 46%, mit *β*-Naphthylamin bei 82° u. 44%, mit *α*-Naphthylamin bei 34° u. 18% Zimtsäure. — III-o-Phenylendiamin. Eutektikum bei 86° u. 28% bezw. 94° u. 69% III, F. der äquimolekularen Verb. 95,5°. — III—m-Phenylendiamin: Schmelzlinien der Komponenten schneiden sich in einem Eutektikum bei 35° u. 41% III. — *Bernsteinsäure* IV gibt mit *α*-Naphthylamin ein einfaches Eutektikum bei 44° u. 3% IV. — IV mit *β*-Naphthylamin: Eutektikum bei

108° u. 19% bezw. etwas unter 133,5° u. 47% IV, flaches Maximum für die äquimolekulare Verb. bei 133,5°. — IV—*o-Phenylendiamin*: Eutektikum bei 118° u. 73% IV; von 73—60% IV verläuft die Schmelzlinie einer Verb. beider Komponenten nach steigenden Tempp. Im Gebiet von 5—60% sekundäre Rk. F. über 200°. Ähnliche Verhältnisse mit p-Phenylendiamin. Eutektikum mit einer Verb. beider Komponenten bei 125° u. 19% IV. In den Systemen *Essigsäure* (V)-*α*-Naphthylamin bezw. *β*-Naphthylamin schneiden sich die Schmelzlinien der Komponenten in den eutekt. Punkten bei —31° u. 52% bzw. —7° u. 68% V. — Ebenso verhalten sich *Propionsäure—β-Naphthylamin* u. *Buttersäure—o-Phenylendiamin*. Eutektika (extrapoliert) bei —27° u. 20% *β*-Naphthylamin bezw. —48° u. 24% o-Phenylendiamin. — V—o-Phenylendiamin: Eutektikum bei —12° u. 74% V, Schmelzlinie der Verb. 2 × V + 1 Diamin verläuft zu einem Umwandlungspunkt bei —3° u. 59% V. — V—m-Phenylendiamin: Eutektikum bei —21° u. 49% bezw. 16,5° u. 74% V; flaches Maximum für die Verb. 4 × V + 1 Diamin bei —16°. — V—p-Phenylendiamin: Schmelzlinien der Komponenten schneiden sich im Eutektikum bei +10° u. 17% p-Phenylendiamin. Die Diagramme von V mit Anilin u. p-Toluidin ließen sich nicht vollständig ausarbeiten. — In den Systemen *Harnstoff* (VI) mit Zimtsäure u. VI mit Benzoesäure schneiden sich die Schmelzlinien der Komponenten in den eutekt. Punkten bei 90° u. 72% Zimtsäure, bezw. 76° u. 70% Benzoesäure. — VI mit Essigsäure: Eutektikum bei +10° u. 10%, bezw. 35° u. 41% VI; Maximum für die Verb. 2 Essigsäure — 1 × VI bei 40°. — VI mit Salicylsäure; Eutektikum bei 105° u. 20% bezw. 102° u. 48% VI, Maximum für die äquimolekulare Verb. bei 110°. (Monatshefte f. Chemie **46**. 193—224. Graz, Univers.) Schuster.

John Read und **Alison Mary Ritchie Cook**, *Untersuchungen in der Menthonreihe*. I. Aus dem *dl-Piperiton* (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2916; C. **1924**. I. 656) lassen sich nach folgendem Schema *dl-Menthon* u. *dl-i-Menthon* gewinnen, von denen Vff. einige einheitliche Derivv. hergestellt haben:

(1) dl-Piperiton

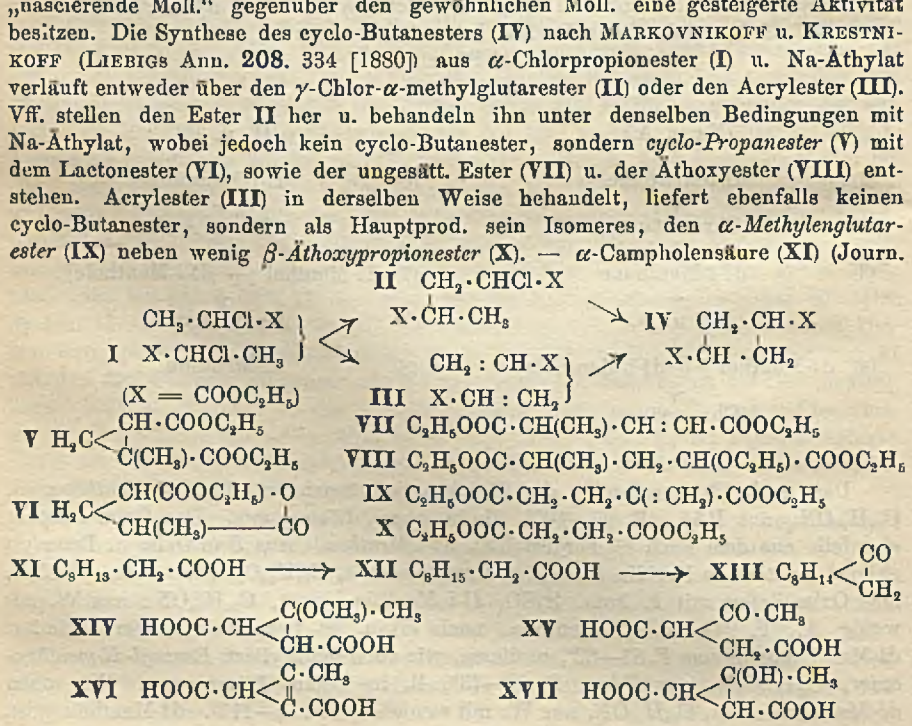
	(Na u. A.)		(H_2 u. Pd)
(2)	dl-i-Menthole	(6)	dl-i-Menthon
	(Chromsäure)		(Na u. A.)
(3)	dl-i-Menthone	(7)	dl-Menthol [+ dl-i-Menthole]
	(Na u. A.)		(Chromsäure)
(4)	dl-Menthol [+ dl-i-Menthole]	(8)	dl-Menthon
	(Chromsäure)		
(5)	dl-Menthon		

Das nach (3) hergestellte *dl-i-Menthon* liefert oximiert das *dl-i-Menthonoxim*, $C_{10}H_{19}ON$, aus PAe., F. 99—100°, ll. in organ. Lösungsmm. Das Oxim entsteht ebenfalls aus dem nach (6) hergestellten *dl-i-Menthon*. Aus dem Oxim u. Benzoylchlorid entsteht in Pyridin *Benzoyl-dl-i-menthonoxim*, $C_{17}H_{23}O_2N$, aus PAe., F. 55,5°. Das Oxim liefert mit k. konz. H_2SO_4 *dl-i-Menthon-i-oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, aus W. mit wenig A., F. 94—95°. dl-Menthon, nach (5) u. (8) hergestellt, liefert oximiert dl-Menthonoxim vom F. 81—82°, u. dieses, wie oben benzoyliert, *Benzoyl-dl-menthonoxim*, $C_{17}H_{23}O_2N$, aus PAe., F. 72—73°, ll. in organ. Lösungsmm. Wie oben *dl-Menthon-i-oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, aus W. mit wenig A., F. 114—115°. dl-Menthon gibt,

mit Semicarbazid wie früher (l. c.) behandelt, *dl-Menthon-α-semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$, aus Methylalkohol, F. 185—186°, u. *dl-Menthon-β-semicarbazon*, F. 161—162°. Das β-Deriv. ist leichter l. als das α-Deriv. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2782—88. 1925. St. Andrews Univ.) TAUBE.

Friedrich Richter, *Zur Frage des Geruchs von Stereoisomeren.* Der Vf. bezweifelt, nach einer Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Fälle von Geschmacks- u. Geruchsdifferenzen stereoisomerer Verbb., daß die Verss. von BRAUNS (v. BRAUN u. KAISER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2268; C. **1923**. III. 1644 u. v. BRAUN u. TEUFFERT, S. 641) eine wesentliche Stütze für die Theorie sind. Da es sich um Verbb. handelt, die aus ganz verschieden riechenden Ausgangsmaterialien hergestellt sind u. die fl. Zwischenprodd. von auch bei größter Sorgfalt nur natürlich begrenzter Reinigungsmöglichkeit ergeben, so ist kaum zu erwarten, daß die Endprodd. gleich riechen werden. Der Vf. regt an, eine stark riechende Verb., bei der Stereoisomerie aus strukturellen Gründen unmöglich ist, aus möglichst verschieden riechenden Ausgangsmaterialien herstellen, weitestgehend reinigen u. durch einen erfahrenen Physiologen auf Unterschiede in der Nuance prüfen zu lassen. Er hält es für möglich, daß sich auch hier geruchliche Differenzen feststellen lassen können. Die Verss. von WERNER u. CONRAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3052. 3502. [1899]) verdienten bestätigt zu werden, da eine u. dieselbe trans-Hexahydrophthalsäure als Ausgangsmaterial dient. (Ztschr. f. angew. Ch. **38**. 1200 [1925] Berlin.) HARMS.

Frank Robert Goss und **Christopher Kelk Ingold**, *Die hypothetische, gesteigerte Aktivität neugebildeter Moleküle.* Vff. machen auf die Tatsache aufmerksam, daß häufig hypothet. Zwischenprodd., wenn isoliert u. den Bedingungen der ursprünglichen Rk. unterworfen, anders reagieren als in der Gesamtrk., d. h. daß „nascierende Moll." gegenüber den gewöhnlichen Moll. eine gesteigerte Aktivität besitzen. Die Synthese des cyclo-Butanesters (IV) nach MARKOVNIKOFF u. KRESTNIKOFF (LIEBIGS Ann. **208**. 334 [1880]) aus α-Chlorpropionester (I) u. Na-Äthylat verläuft entweder über den γ-Chlor-α-methylglutarester (II) oder den Acrylester (III). Vff. stellen den Ester II her u. behandeln ihn unter denselben Bedingungen mit Na-Äthylat, wobei jedoch kein cyclo-Butanester, sondern *cyclo-Propanester* (V) mit dem Lactonester (VI), sowie der ungesätt. Ester (VII) u. der Äthoxyester (VIII) entstehen. Acrylester (III) in derselben Weise behandelt, liefert ebenfalls keinen cyclo-Butanester, sondern als Hauptprod. sein Isomeres, den *α-Methylenglutarester* (IX) neben wenig *β-Äthoxypropionester* (X). — α-Campholensäure (XI) (Journ.



Chem. Soc. London **121**. 1552; C. **1923**. I. 832) gibt mit alkal. Ag_2O behandelt, *Campher* (XIII), wobei angenommen wurde, daß intermediär *Dihydrocampholensäure* (XII) entsteht. Es zeigt sich jedoch, daß *cis-* u. *trans*-Dihydrocampholensäure unter diesen Bedingungen unverändert bleiben. Methoxy-cyclo-propane liefern mit demethylierenden Agenzien zunächst cyclo-Propanole, welche dann weiter offene Ketone geben. Die Methoxy-cyclo-säure XIV müßte analog die Acetobernsteinsäure (XV) liefern, welche, wenn Säure als demethylierendes Agens angewandt wird, unter CO_2-Verlust Lävulinsäure bilden müßte. Es zeigt sich jedoch, daß auch bei Einw. von konz. Alkali *Lävulinsäure* entsteht, obwohl Acetobernsteinester unter diesen Bedingungen Bernsteinsäure u. Eg. liefert. Wird andererseits die cyclo-Propensäure XVI mit Alkali aufgespalten, eine Rk., welche wegen der Neigung der Glutaconsäure, W. aufzunehmen u. β-Oxysäuren (XVII) zu liefern, am leichtesten als über die Acetobernsteinsäure verlaufend gedacht werden kann, so entstehen dagegen nur Bernsteinsäure u. Eg.

Versuche. α-Oxy-γ-methylglutarsäureäthylesterlacton liefert mit PCl_5 α-Chlor-γ-methylglutarsäureäthylester, u. dieser gibt mit Na-Äthylat bei 80° *trans-cyclo-Propansäure* (vgl. V) als Ca-Salz isoliert, ferner den Lactonester (VI), *α-Methylglutaconsäure* u. den *Äthoxyester*, $C_{12}H_{22}O_5$ (VIII), Kp.$_{12-14}$ 126—129°, freie *Äthoxysäure*, $C_8H_{14}O_5$. Aus α,β-Dibrompropionsäureäthylester hergestellter Acrylester liefert wie oben *β-Äthoxypropionsäureäthylester* (X), *Amid*, $C_5H_{11}O_2N$, aus W., F. 50°, u. *α-Methylenglutarsäureäthylester* (IX), freie Säure, F. 130°. 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure gibt mit 20% HCl 2 Stdn. gekocht quantitativ Lävulinsäure, mit 64% KOH 30 Min. erhitzt ebenfalls Lävulinsäure, das Lacton wird durch Alkali nicht angegriffen. Mit konz. HBr 1 Stde. gekocht liefert die Säure *3-Methyl-Δ^2-cyclo-propen-1,2-dicarbonsäure*, u. diese mit KOH Bernsteinsäure u. Eg. (Journ. Chem. Soc. London **127**. 2776—81. 1925. Leeds, Univ.) TAUBE.

W. Madelung, *Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe.* Die Aufgabe vorliegender Mitteilung ist es, zu zeigen, daß die von A. v. BAEYER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 569; C. **1905**. I. 821 u. a.) entwickelte *Carboniumauffassung* von Salzen der *Triphenylmethanreihe* sich einer allgemeinen *Komplexauffassung der organ. Salze* im Sinne WERNERS als Teilglied einordnen läßt. In Fortführung früherer Entwicklungen zum Problem der Konstitutionsauffassung von Elektrolyten u. unter Bezugnahme auf neuere Ergebnisse der Arbeiten anderer Forscher (KAUFFMANN, HANTZSCH, BRAND, DILTHEY), die aus ähnlichen Gedankengängen entstanden sind, mögen sie dazu dienen, das aus den Arbeiten BAEYERS entwickelte Bild des metallähnlichen organ. Komplexes zu erweitern, zu präzisieren u. die Bedenken dagegen zu zerstreuen. — Zunächst werden die Beziehungen der *Di-* u. *Triphenylmethanfarbstoffe* zu den Salzen von Carbonsäuren u. Amidinen vom Standpunkte der Komplexauffassung erörtert. — Die Frage nach der Konst. der Farbsalze ist eine solche nach der Konst. ihrer Ionen. Läßt sich zeigen, daß es theoret. denkbar ist, daß im Ion eines Aurinsalzes 3 Reste C_6H_4O gleicher Funktion mit dem zentralen C-Atom verbunden sind, so lebt auch die Carboniumauffassung der bas. Farbstoffe als diskutierbar wieder auf. Man kann dann die Carboniumauffassung verallgemeinern als Komplexauffassung, wobei als Komplex ein elektr. geladenes oder neutrales Atomaggregat definiert werden mag, dem folgende Eigenschaften zukommen: 1. Um ein Zentralatom mit im Sinne der Valenzauffassung anormaler, d. h. in elektr. neutralen Verbb. erster Ordnung nicht vorkommender Bindefähigkeit ist eine bestimmte, bei allen unter Erhaltung des Komplexes verlaufenden Umwandlungen sich gleichbleibende Zahl (Koordinationszahl) von Liganden (Atomen, Resten, Moll.) angeordnet. 2. Liganden gleicher Atomart u. gleicher Atomverkettung sind nach Bindungsweise u. Funktion gleich, u. an die Stelle eines Liganden kann nur eine andere entsprechende Bindungs-

weise u. Funktion treten, wenn nicht der Komplextypus, d. h. seine Eigenart als ein- oder mehrfach geladenes Anion oder Kation bzw. als Neutralkomplex eine Änderung erfahren soll. — Da der Aufbau so komplizierter Moleküle, wie es die salzartigen Triphenylmethanverbb. sind, nur durch Ableitung aus einfacheren erkannt werden können, betrachtet Vf. zunächst die einfachen Verbb., die als Stammformen der genannten salzartigen Verbb. betrachtet werden können, Carbonate u. carbonsaure Salze, Guanidoniumsalze u. Salze der Amidine, Carboniumsalze ohne andere Elemente als C u. H im Kation. Vf. stellt dem Ammoniumkomplex $[NR_4]^{\cdot}$ den Guanidoniumkomplex $[C(NR_2)_3]^{\cdot}$ als gleichartiges Gebilde gegenüber. Wenn man das Carbonation in Parallele setzt mit dem ebenso als Komplex aufgefaßten Aurinion $[C(C_6H_4O)_3]^{\cdot\cdot}$, oder das Guanidoniumion mit dem Ion der Salze des Pararosanilins $[C(C_6H_4NH_2)_3]^{\cdot}$, so muß das gleiche auch für andere ionisierbare Triphenylmethylderivv. gelten in ihrer Beziehung zu solchen Stammformen, aus denen sie durch Zwischenschaltung von Phenylresten zwischen Central-C-Atom u. peripheren Resten hervorgehen. — In dem 2. Abschnitt geht Vf. für die Darst. der Bindungsverhältnisse zu *Elektronenformeln* über. Hierbei kommt eine Unterscheidung der in einer Verb. enthaltenen Atome nur dadurch zum sichtbaren Ausdruck, daß man bei ungesätt. Verbb. (Neutralmolekeln oder Ionen) gezwungen ist, einzelnen Atomen eine von der Edelgaskonfiguration abweichende Zahl oder Anordnung seiner Außenelektronen zuzuweisen. Während die im period. System den Edelgasen nächststehenden Elemente die stärkste Tendenz besitzen, die Edelgaskonfiguration anzunehmen, dürfte dem in der ersten Periode den Edelgasen He u. Ne fernstehenden Element C diese Tendenz am schwächsten zukommen, worauf wohl die Eigenart der C-Bindungen zurückgeführt werden kann. — Aus den theoret. Betrachtungen (vgl. Original) zieht Vf. den Schluß, daß die Bedingungen, die für das Wiederaufleben der Baeyerschen Carboniumtheorie bei den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe gefordert werden, als gegeben angesehen werden können, einerseits aus der folgerichtig entwickelten Komplexauffassung Werners heraus, andererseits aus der Anwendung der Erforschung des Atomaufbaus. — Um weiter zu prüfen, ob die einfachen Verbb. nach ihrem chem. Verh. wirklich als Stammformen anzusehen sind u. ob die gegen die Komplexauffassung aller dieser Verbb. erhobenen Einwände haltbar sind oder nicht, ist eine vergleichende Unters. geboten, die sich nicht nur auf die Farbsalze u. ihre Stammformen, die Salze der Carbonsäure u. Amidine, aus denen sie durch Zwischenschaltung der Phenylengruppen hervorgehen, zu erstrecken hat, sondern besonders auch auf Übergangsglieder u. Mischformen. Als Übergangsglieder bezeichnet Vf. Formen, die als periphere Teile gleichzeitig solche der Farbsalze der Triphenylmethanreihe wie solche der Stammformen enthalten, als Mischformen solche, bei denen gleichzeitig säure- u. basenbildende Peripherieteile am gleichen C-Atom haften. Dieser vom Standpunkte der Komplexauffassung auszuführenden Unters. schickt Vf. eine Erörterung voraus, welche Verbb. u. Zustände von Verbb. man in die Komplexauffassung organ. Verbb. einreihen kann. — Die folgenden theoret. Erörterungen über die erschöpfend nicht referiert werden kann, beziehen sich auf die Systematik der einfachsten organ. Komplexe u. Übergangsreihen, auf *Komplex-*, *Oszillations-* u. *Konjunktionsformeln*, auf die Ableitung von Komplexformeln aus den Eigenschaften der Salze, auf die gegenseitigen Beziehungen von *Aminofuchsoniminen*, *Farbsalzen* u. echten *Farbbasen*, *Carbonium-* u. *Pseudosalzen*, *Carbinol-* u. a. *Pseudobasen* u. auf Farbsalze aus acetylierten *p-Aminotriphenylcarbinolen*. — Während nach Hantzsch u. Osswald (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 278; C. **1900**. I. 595) die Carbinolbase oder Pseudobase die stabile Form zweier Isomeren ist, indem sich die in der echten Farbbase als Ion vorliegende OH-Gruppe an das centrale C-Atom in nicht mehr dissoziierender Weise anlagert, besteht vielmehr zwischen echter Farbbase u. Pseudo-

base ein Gleichgewichtszustand. — Wenn man die farblose Lsg. der Carbinolbase des *Parafuchsins* oder *Krystallvioletts* in Aceton, Pyridin, Nitrobenzol im Rohr, bei Ausschluß von CO_2 u. a. Säuren aufhebt, so nimmt sie zunehmend die Farbe des entsprechenden Farbsalzes an, besonders bei höherer Temp. u. Bestrahlung. Für die Lsg. von *Pararosanilin* in Aceton tritt das Gleichgewicht ein, wenn 7% der Carbinolbase in die echte Farbbase umgewandelt sind. Für den Vorgang ist die Natur des Lösungsm. sehr wesentlich; Säureamide sind ganz besonders wirksam u. zwar besonders Formamid u. Acetamid, schwächer Harnstoff u. Acetanilid. — In dem Vorhandensein von Säureamidbindungen in den Proteinen wird man die primäre Ursache des Aufziehens von Farbstoffen unmittelbar aus ihrer Carbinolform zu suchen haben. Der Einfluß des Lösungsm. bei der Umwandlung der farblosen Carbinolbase ist wohl nur so zu verstehen, daß sich jenes mit der OH-Gruppe assoziiert u. sie dadurch leichter ablösbar macht. Bei dieser Dissoziation entsteht dann neben dem positiv aufgeladenen Farbkomplex nicht ein einfaches OH-Ion, sondern ein Komplex-Ion OH,X, wobei X eines der verschiedensten assoziationsfähigen Moleküle, u. a. jedenfalls auch OH_2 sein kann. Es erscheint daher fraglich, ob überhaupt eine mit der Carbinolbase isomere farbige Verb. existiert, die als salzartige Verb. mit Carbonium- oder Imoniumkomplex als Kation u. OH als Anion zu betrachten wäre. Die OH-Gruppe kann also komplexen Kationen gegenüber nur in Form einer Anlagerungsverb., d. h. als Teil eines komplexen Anions $OH^{\cdot\cdot}X$ bestehen, wobei X ein anlagerungsfähiges Molekül sein mag. — Während nach E. u. O. Fischer (Liebigs Ann. **194**. 274. [1878]) das salzsaure Salz des *Hydrocyanrosanilins* bei 180—190° in HCl, HNC u. Rosanilinsalz zerfällt, ist für eine solche Dissoziation nicht vorhergehende Salzbildung nötig; doch tritt sie nur unter dem Einfluß von Wärme oder Licht ein; auch ist der Einfluß des Mediums feststellbar. Hydrocyanrosanilin gibt mit Säureamiden, wie Acetamid oder Harnstoff bis über 150° intensive Rotfärbung, die beim Erkalten wieder abblaßt. Weit stärkere Wrkg. hat das Licht. — Bei Belichtung des *Hydrocyanpararosanilins* mit direktem Sonnenlicht beobachtet man sofort einsetzende Rotfärbung; beschleunigt wird die Dissoziation, wenn durch Ggw. freier Säure die Rückbildung des Pseudosalzes verhindert oder erschwert wird; eine Lsg. in Eg. konnte so schon nach 5stdg. Belichtung als zu 30% dissoziiert erkannt werden. — Die alte Annahme, wonach bei der Überführung von Carbinolbasen in *Farbsalze* diese aus den Salzen der Carbinolbase durch W.-Abspaltung entstehen, ist unrichtig; der primäre Vorgang bei solcher Überführung setzt vielmehr an der Carbinolgruppe ein, u. durch Salzbildung der NH_2-Gruppe wird die B. des Farbsalzes weder bedingt noch erleichtert, sondern erschwert. — Es ist denkbar, daß durch Einführung schwächerer negativer Gruppen in die NH_2-Gruppen bas. Triphenylmethanfarbstoffe die bei diesen vorausgesetzte aktivierende Wrkg. solcher Gruppen wohl dem Wirkungsgrade der in dieser Beziehung untersuchten Methoxygruppe angenähert aber doch nicht so weit abgeschwächt wird, daß eigenes Salzbildungsvermögen ganz fortfällt. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die *Acetylderivv. des Mono-, Di- u. Tri-p-aminotriphenylcarbinols* einer vergleichenden Unters. unterzogen. Von den aus diesen Verbb. darstellbaren Farbsalzen sind besonders die dem Doebnerschen Violett u. dem Parafuchsin entsprechenden charakteristisch u. lassen sich als Perchlorate isolieren. — Die acetylierte NH_2-Gruppe wirkt stärker aktivierend als die Methoxylgruppe, aber schwächer als die vereinigte Wrkg. zweier Methoxylgruppen. — In k. Eg. ist beim 3-fach substituierten Carbinol deutliche, beim 2-fach substituierten schwache, beim 1-fach substituierten keine Halochromie feststellbar. Die Absorption dieser Lsgg. wird beim Erhitzen sehr viel stärker, beim 2- u. 3-fach substituierten ist sie ein kräftiges Rot, beim 1-fach substituierten ein schwaches Gelb. Ähnliches gilt von den Lsgg. der Perchlorate in A. Das 3-fach substituierte ist mit roter Farbe l., das 2-fach substi-

tuierte zeigt nur Andeutung von Farbe; beim Erhitzen wird die Absorption stärker, Zusatz von W. entfärbt bei Abwesenheit freier Mineralsäure. — Die Farbe der acetylierten Aminotriphenylcarbinole in Eg.-H_2SO_4 oder starker HCl ist ein tiefes blaustichiges Rot bei den 2- u. 3-fach substituierten, bei dem 1-fach substituierten viel gelbstichiger; in konz. H_2SO_4 erhält man gelbe Lsgg., deren Absorption derjenigen der nicht substituierten Triphenylcarboniumsalze entspricht.

Versuche: Zur Darstellung der Perchlorate aus den Carbinolen fügt man zu der Lsg. in Essigsäureanhydrid 70%ig. Überchlorsäure. Das Perchlorat des Monoderiv. konnte nicht isoliert werden, das Di-Deriv. $C_{23}H_{21}O_6N_2Cl$ u. das Tri-Deriv. $C_{25}H_{24}O_7N_3Cl$ bildet Blättchen mit Goldglanz, aus Essigsäureanhydrid + Bzl. Die trisubstituierte Verb. nähert sich im Aussehen dem von Fuchsinkrystallen, die disubstituierte zeigt mehr stahlblauen Glanz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **111.** 100—46. 1925. Freiburg i. B., Univ.) Busch.

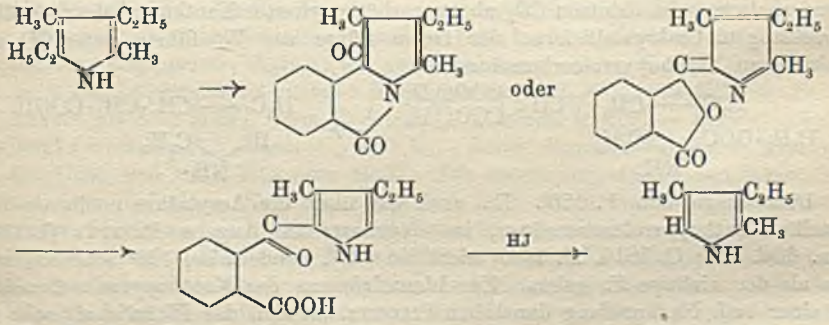
Oscar L. Brady und **Hilda M. Perry**, *Die Methylierung der Benziloxime.* Nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie sollen α-Benzildioxim drei, β-Benzildioxim drei, α-Benzilmonoxim zwei u. γ-Benzilmonoxim zwei Methyläther geben. Von diesen 10 Verbb. haben Vff. 8 hergestellt, indem die entsprechenden Oxime mit Dimethylsulfat methyliert u. mit Hilfe der Zeiselschen bzw. Valtonschen (vgl. Journ. Chem. Soc. London **127.** 40; C. **1925.** I. 2177) Methode die Stellung der CH_3-Gruppe ermittelt wurde. *γ-Benzildioxim* gab bei der Methylierung ein Öl, aus welchem *γ-Benzilmonoxim-O-methyläther* u. *Benzil* isoliert werden konnten. *α-Benzildioxim-N,N-dimethyläther* gibt mit konz. HCl verkocht Benzil, *α-Benzildioxim-O,N-dimethyläther* u. γ-Benzilmonoxim-O-methyläther u. entsprechend liefert *β-Benzildioxim-O,N-dimethyläther* γ-Benzilmonoxim-O-methyläther. *α-Benzildioxim-O,O-dimethyläther* gibt mit konz. HCl im Rohr auf 110° erhitzt *β-Benzildioxim-O,O-dimethyläther.* Die O-Äther sind gegen hydrolysierende Agenzien außerordentlich beständig, die N-Äther werden leicht verseift u. bilden im Gegensatz zu den ersteren Hydrochloride. Von den Dioximen sind die β-Derivv., von den Monoximen die γ-Derivv. bei hohen Tempp. am beständigsten.

Versuche. Die Methylierung des γ-Benzilmonoxims mit Alkali u. Dimethylsulfat liefert *γ-Benzilmonoxim-N-methyläther*, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus Lg. F. 109—110°, ll. in Ä., Bzl. u. A., wl. in Lg. u. *γ-Benzilmonoxim-O-methyläther*, aus A. F. 63°. Analog methyliert entsteht aus α-Benzilmonoxim *α-Benzilmonoxim-O-methyläther*, aus Methylalkohol F. 58—59°. α-Benzildioxim gibt wie oben methyliert *α-Benzildioxim-N,N-dimethyläther*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, aus Bzl. mit $^1/_2$ C_6H_6, F. 185°, aus A. F. 165 bis 166°, Analysenrein, F. 192° (Zers.) u. *α-Benzildioxim-N,O-dimethyläther*, aus PAe. F. 109°. Mit Ag_2O u. CH_3J methyliert entsteht aus dem α-Dioxim *α-Benzildioxim-O,O-dimethyläther*, aus Aceton F. 163—164°. α-Benzildioxim liefert in Anilin erhitzt β-Benzildioxim, welches mit Krystallanilin ausfällt. Das β-Dioxim gibt mit Dimethylsulfat methyliert *β-Benzildioxim-N,O-dimethyläther*, aus Lg. F. 102—103° u. *β-Benzildioxim-O,O-dimethyläther*, aus A. F. 72—73°. (Journ. Chem. Soc. London **127.** 2874—82. 1925. London, Ralph Foster Lab.) Taube.

Alexander Rollett, *Versuche in der Anthrachinonreihe.* I. Mitt. *Amide aus substituierten Anthrachinoncarbonsäuren mit Aminoanthrachinonen.* Unter Mitarbeit von **Oskar Haider** und **Alois Merka.** Aus *1-Chlor-2-anthrachinoncarbonsäure* wurde mittels Thionylchlorid das Säurechlorid hergestellt, aus diesem durch Kondensation mit 2-Amino- u. 1-Aminoanthrachinonen anthrachinonsubstituierte Säureamide. Als Verdünnungsmittel diente trockenes Bzl. Durch Erhitzen mit NH_3 wurden die Cl-Verbb. in die entsprechenden Aminoverbb. übergeführt, die Küpenfarbstoffe von guten Echtheitseigenschaften sind. — *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid*, $C_{15}H_6O_3Cl_2$. Gelbe Nadeln aus Thionylchlorid, F. 210° (unkorr.). Wl. in k. Bzl., Toluol u. k. $SOCl_2$, zl. in Nitrobzl. u Dimethylanilin, löst sich mit gelber

Farbe in konz. H_2SO_4. Ziemlich beständig. — *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureanthrachinon-2-amid*, $C_{29}H_{14}O_5NCl$. Fahlgelbe Nadeln, F. 317° (unkorr.). Lsg. in H_2SO_4 orangegelb. — *Amid aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon*, $C_{29}H_{13}O_5NCl_2$. Fahlbraungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 363° (unkorr.). Lsg. in H_2SO_4 orangegelb. Die Kondensation in Nitrobzl. ergibt ein weniger reines Prod. — *Amid aus 1-Aminoanthrachinon*, $C_{29}H_{14}O_5NCl$. Gelbe Nadeln aus Nitrobzl., F. 241° (unkorr.). Lsg. in H_2SO_4 gelb. Zieht aus rotbrauner Küpe auf Baumwolle rotbraun auf, wird beim Verhängen grünstichiggelb. — *Kondensationsprod. aus 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid u. 1,5-Nitroaminoanthrachinon.* Braunes, schwer zu reinigendes Pulver. — *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinon-2-amid*, $C_{29}H_{16}O_5N_2$. Aus dem entsprechenden Cl-Deriv. bei 200—210°. Rote Nadeln aus Nitrobzl., F. 365° (unkorr.). Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkelorangerot. Zieht aus rotbrauner Küpe auf Baumwolle rotbraun auf, wird beim Verhängen blaustichigrosa. — *Amidierungsprod. des Amids aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon.* Dunkelrote Nadeln aus Nitrobzl., F. 368°. Blaustichigrosa färbender Küpenfarbstoff. — *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinon-1-amid*, $C_{29}H_{16}O_5N_2$. Aus Nitrobzl. Nädelchen, F. 331° (unscharf). Küpe braunrot, Anfärbung nach Verhängen rein rot. Bei der Darst. entstehen noch eine in Alkalien violett l. Verb. u. unl. schwarze Nadeln vom F. 293° (unscharf). (Monatshefte f. Chemie **46.** 131—36. Graz, Univ.) SCHUSTER.

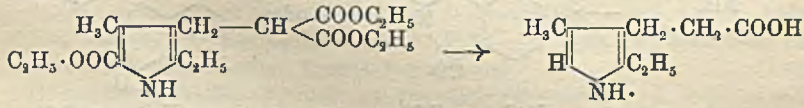
Hans Fischer und **Bruno Walach**, *Synthese der 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure.* (Vgl. S. 1405.) Die Synthese der theoret. als Spaltprod. des Blutfarbstoffs möglichen *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure* gelang auf folgendem Wege: *2,4-Dimethylpyrrol* wurde nach FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (Ztschr. f. physiol. Ch. **77.** 196; C. **1912.** I. 1471) zu *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* alkyliert; dieses mit HCN in *2,4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol* übergeführt, das mit Malonsäure u. Piperidin in *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-acrylsäure* überging. Die Red. gelang leicht, jedoch war die Isolierung der sehr zersetzlichen Säure abnorm schwierig. Es gelang, sie durch Dest. bei 1 mm krystallisiert zu erhalten. — *2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrol* konnte krystallisiert erhalten werden. Es ist äußerst unstabil. — Für *2,3,4-Trimethylpyrrol* bietet die Red. von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol nach WOLFF-KISHNER eine bequeme Darst.-Methode bei 70—75% Ausbeute. — Das bei Äthylierung von 2,4-Dimethylpyrrol als Nebenprod. erhaltene *2,4-Dimethyl-3,5-diäthylpyrrol* wurde mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt, um die relative Haftfestigkeit der Methyl- u. Äthylgruppe in α-Stellung zu untersuchen. Der vermutete Angriff an der Äthylgruppe wurde experimentell bestätigt, da aus dem Rk.-Gemisch Kryptopyrrol isoliert wurde:



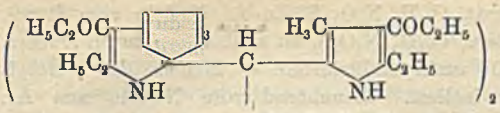
Versuche: Das Verf. zur Darst. von *2,4-Dimethylpyrrol* wird dadurch vereinfacht, daß direkt in dem Kolben, aus welchem nachher mit W.-Dampf abgetrieben wird, mit ca. 40%ig. techn. Natronlauge neutralisiert wird. Ausbeute 32%. Bei der Äthylierung zu *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol* wird mit so geringem

Überschuß von Na-Äthylat gearbeitet, daß die Temp. auf 215—220° erhöht werden kann, ohne nennenswerte β-Äthylierung. Ausbeute 77%. — *2,4-Dimethyl-5-äthyl-3-formylpyrrol*, $C_9H_{13}NO$, durch Sättigen einer Mischung von 2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol, W.-freier HCN u. etwas W. mit HCl. Nadeln aus W., F. 128°. Ausbeute 77%. L. in A., Methylalkohol, Eg., $CHCl_3$; Essigester; weniger in W., Ä., Bzl., wl. in Lg. u. PAe. *Oxim*, $C_9H_{14}N_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 118,5°; *Nitril*, $C_9H_{12}N_2$, derbe Prismen aus verd. A., F. 112°. *Aldazin*, $C_{18}H_{26}N_4$, derbe Nadeln aus A., F. 207° (Zers.). *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}N_4O$, gelbliche Nadeln aus A., F. 203°. *Azlacton*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$, orangerote Krystalle aus A., F. 193°. *Benzoylaminoacrylsäure*, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, hieraus, F. 183°. Verss. mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol das entsprechende gemischte Methen zu erhalten, ergaben unter Absprengung der Formylgruppe nur *Bis-[2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl]-methen* vom F. 212°. — *2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrol*, $C_9H_{15}N$, durch Red. des Aldehydes mit Hydrazinhydrat u. Na-Äthylat im Bombenrohr bei 150°. Isolierung als *Pikrat*, $C_{15}H_{18}N_4O_7$, F. 102—103° mit 70% Ausbeute. Aus dem Pikrat durch Zers. mit 1%ig. NaOH u. Vakuumdest. der Rohbase. Krystalle vom F. 38—39°, $Kp._{27}$ 114—115°. Im Vakuum sublimierbar. Ehrlichsche Rk. k. negativ, h. intensiv positiv. — *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-acrylsäure*, $C_{11}H_{15}NO_2$. Prismen aus A. oder Methylalkohol, F. 205°. Ausbeute 58%. Ll. in CH_3OH, A., Aceton, Essigester u. Eg., unl. in Ä. Ehrlichsche Rk. K. negativ, h. intensiv positiv. — Daraus *2,4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-3-propionsäure*, $C_{11}H_{17}NO_2$, durch Red. mit Na-Amalgam bei 60—70°. Das bei Hochvakuumdest. übergehende Öl erstarrt in einigen Tagen zu Krystallen vom F. 43—44°, die sich an der Luft rasch braun färben. — Das *isomere Phyllopyrrol* (2,3,4-Trimethyl-5-äthylpyrrol) konnte auch durch Äthylierung von 2,3,4-Trimethylpyrrol mit Na-Äthylat erhalten werden u. erwies sich als ident. mit dem oben erhaltenen, F. 39°. Krystallograph. Unters. von Steinmetz. — *2,3,4-Trimethylpyrrol* durch 12 Stdn. Erh. von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3 formylpyrrol mit Hydrazinhydrat u. Na-Äthylat auf 140—160° im Autoklaven. *Pikrat*, $C_{13}H_{14}N_4O_7$, F. 147°. *α-Aldehyd* mit HCN nach Gattermann, F. 147°, *dessen Semicarbazon*, F. 230°, das zugehörige *Dipyrrylmethenchlorhydrat* hat F. 287—288°, die *freie Base* 187—188°, deren *Pikrat* verpufft bei 230—231°, *$HgCl_2$-Verb.*, F. 234°. (Liebigs Ann. **447**. 38—48.) Harms.

Hans Fischer und **Josef Klarer**, *Synthese des Tetra-2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrryläthylens, der Xanthopyrrolcarbonsäure und Umsetzungen einiger Pyrrole.* Zur Synthese der *Xanthopyrrolcarbonsäure* diente *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonester.* Die durch Verseifen des Esters erhaltene freie Carbonsäure spaltete beim Erhitzen CO_2 ab zu carbäthoxylierter Xanthopyrrolcarbonsäure. Verseifung u. Umkrystallisieren der freien Säure aus W. führte unter CO_2-Abspaltung zu Xanthopyrrolcarbonsäure:



Diese zeigte den F. 126°. Da auch die über die Acrylsäure nochmals hergestellte Xanthopyrrolcarbonsäure, im Gegensatz zur Angabe Pilotys (Liebigs Ann. **406**. 443; C. **1914**. II. 1449) nicht bei 108°, sondern bei 126° schmolz, muß dies als der richtige F. gelten. Zur Identifizierung der Xanthopyrrolcarbonsäure bei einer evtl. Nachprüfung der Arbeit Pilotys hat sich das *Phthalid* als sehr geeignet erwiesen, da es enorm stabil ist, auch gegen Luftsauerstoff. — Aus 2-Äthyl-4-methyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol wurde durch Abspaltung des α-Carbäthoxyrestes *2-Äthyl-4-methyl-3-propionylpyrrol* erhalten, mit dem diverse Umsetzungen vorgenommen wurden. U. a. wurde es mit Glyoxal zu *Tetra-2-äthyl-3-propionyl-*



4-methylpyrryläthan (s. nebensteh. kondensiert, das sich mit $FeCl_3$ zum entsprechenden Äthylen oxydieren läßt. Spektroskop. Erscheinungen, die an Porphyrin erinnern, wurden nicht beobachtet. Wird die Oxydation mit konz. $FeCl_3$-Lsg. durchgeführt, so bildet sich quantitativ das Chlorhydrat des *Bis-[2-äthyl-3-propionyl-4-methyl]-methens.* Totale Red. des Äthylens mit HJ-Eg. führt zu *2-Äthyl-4-methylpyrrol*, während β-Methyl-α,α-diäthylpyrrol nicht isoliert werden konnte. — Mit konz. H_2SO_4 entsteht aus 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol ebenfalls *2-Äthyl-4-methylpyrrol*, dessen *Azofarbstoff* sich durch auffallende Unstabilität auszeichnet. Schon beim Umkrystallisieren mit NaOH u. Säure tritt bei Erwärmung Geruch nach 2-Äthyl-4-methylpyrrol auf. Das Methen des 2-Äthyl-4-methylpyrrols gibt, wie auch das Methen des 2-Äthyl-4-methyl-3-propionylpyrrols, schön krystallisierte *Schwermetallsalze.*

Versuche: *2-Äthyl-4-methyl-3-propionyl-5-carbäthoxypyrrol* aus Acetessigester in Eg. u. tropfenweisen Zusatz von wss. $NaNO_2$. Nach dem Eintragen von Dipropionylmethankupfer in Eg. wird Zn-Staub zugesetzt, bis die Temp. 70° erreicht hat. Nach 3 Stdn. Erhitzen auf dem W.-Bad, Eingießen in k. W. Abscheidung des Pyrrols in Nadeln vom F. 114°. Auskochen des Zn-Acetats erhöht die Ausbeute. — Daraus *2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol*, $C_{11}H_{15}NO_3$, durch Verseifen mit alkoh. KOH u. vorsichtiges Eintropfen verd. H_2SO_4. Krystalle aus A., F. 180° (Zers.). — *2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol*, $C_{10}H_{15}NO$, durch vorsichtiges Schmelzen u. Dest. Nadeln aus A., F. 90°. — Daraus *Bis-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol)-methan*, $C_{21}H_{30}N_2O_2$, durch Aufkochen mit Formaldehyd u. einigen Tropfen HNO_3 in abs. A. Swl. in A. — *Bis-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol)-methenchlorhydrat*, $C_{21}H_{29}N_2O_2Cl$, aus vorst. Verb. durch Kochen der alkoh. Lsg. mit wss. $FeCl_3$. Leuchtend rote Nadeln aus A., F. 183°. Auch durch mehrmaliges Aufkochen von in A. gelöstem 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol mit Ameisensäure u. konz. HCl erhältlich. — *Bis-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrol)-methen*, $C_{21}H_{28}N_2O_2$, aus dem Chlorhydrat mit NH_3. Gelbe Nadeln, F. 167°. *Kupfersalz*, $C_{42}H_{56}N_4O_4Cu$, grüne Blättchen aus A., F. 220°. *Kobaltsalz*, $C_{42}H_{56}N_4O_4Co$, dunkelgrün schillernde Blättchen aus A. Die Lsg. ist rot u. fluoresziert, F. 247°, *Zinksalz*, $C_{42}H_{56}N_4O_4Zn$, verfilzte orangegelbe Nadeln, wl. in A. *Cadmiumsalz*, $C_{42}H_{56}N_4O_4Cd$, bildet sich mit $CdSO_4$ nur bei Ggw. von Spuren NH_3, da sonst das freie Methen entsteht. — *2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrolazobenzolsulfosäure*, $C_{16}H_{19}O_4N_3S$, beim Schütteln der äth. Lsg. des Pyrrols mit wss. salzsaurer Lsg. von Diazobenzolsulfosäure. Prismen, die beim Erhitzen verpuffen. Swl. in A. — *Phthalid des 2-Äthyl-3-propionyl-4-methylpyrrols*, $C_{18}H_{17}O_3N$, gelbe Prismen aus A., F. 105°. Ausbeute 88%. — *2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-formylpyrrol*, $C_{11}H_{15}NO_2$, mit HCN u. HCl-Gas. Nadeln aus A., F. 140°. *Oxim*, $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Prismen, F. 212°. — *Tetra-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrryl)-äthan*, $C_{42}H_{58}O_4N_4$, durch Kondensation mit Glyoxal in A. bei Ggw. von konz. HCl oder HNO_3. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle enthalten Krystallalkohol. Krystalle aus A., F. 249°. Wird die Kondensation mit Eg. u. konz. H_2SO_4 ausgeführt, so entsteht eine intensiv rote Fl. mit den Streifen 526—504 u. 487,7—468,4. — *Tetra-(2-äthyl-3-propionyl-4-methylpyrryl)-äthylen*, $C_{42}H_{56}O_4N_4$. Gelbe Nadeln aus A. (Lsg. zeigt schwache Fluorescenz), F. 209°. Ist mit 2%ig. Na-Amalgam bei 35° reduzierbar zum Äthan. — *2-Äthyl-3-propyl-4-methylpyrrol*, $C_{10}H_{17}N$, durch Red. von 2-Äthyl-3-propionyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol mit Hydrazinhydrat u. Na-Äthylat im Bombenrohr bei 145°. Goldgelbes Öl, $Kp._{12}$ 82°. An der Luft äußerst unbeständig. *Pikrat*, $C_{16}H_{20}O_7N_4$, wl. in A., Nadeln vom F. 168°. — *2-Äthyl-4-methylpyrrol*, $C_7H_{11}N$, dickes Öl, $Kp._{40}$ 93°. Ver-

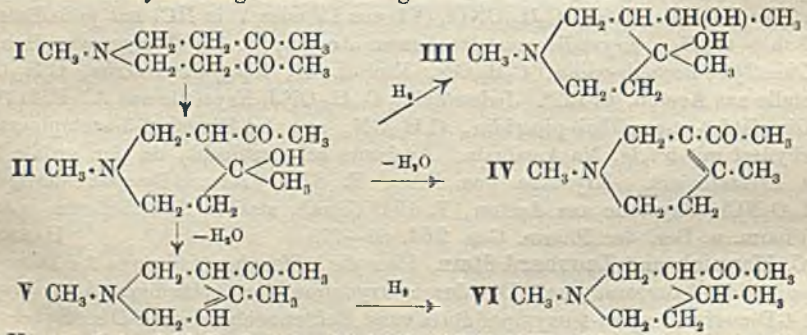
harzt schnell unter Rotfärbung. *Pikrat*, $C_{13}H_{14}N_4O_7$, ll. in A., Nadeln vom F. 86°. *2-Äthyl-4-methylpyrrolazobenzolsulfosäure*, $C_{13}H_{15}N_3O_3S$, ist z. T. schon durch Kochen mit W. zersetzlich. Aus A. von 60° umkrystallisierbar. — *Methen des 2-Äthyl-4-methylpyrrols* wird als Perchlorat isoliert. Leuchtend rote Nadeln aus A.: $C_{15}H_{21}O_4N_2Cl$. Verpuffung bei 240°. *Kupfersalz*, $C_{30}H_{40}N_4Cu$, grüne Blättchen aus A. *Kobaltsalz*, $C_{30}H_{40}N_4Co$, aus dem Perchlorat, $Co(NO_3)_2$ u. etwas NH_3. Grüne Blättchen aus A. *Eisensalz*, $C_{30}H_{40}N_4Fe$, F. 190°. — *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonester*, $C_{18}H_{27}O_6N$, durch Rückflußkochen von 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol, Methoxymethylmalonester u. konz. HCl. Krystalle aus schwach verd. A., F. 78°. — *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-β-methylmalonsäure*, $C_{14}H_{19}O_6N$. Krystalle aus sehr verd. A., F. 162° (Zers.). — Daraus *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure*, $C_{13}H_{19}O_4N$, durch Schmelzen unter vermindertem Druck. Ausbeute fast quantitativ. Krystalle aus verd. A., F. 138°. Verseifung mit überschüssiger NaOH u. Ansäuern mit verd. Essigsäure führt nach Umkrystallisieren des Nd. aus W. mit bis 90% Ausbeute zu *2-Äthyl-4-methylypprrol-3-propionsäure* vom F. 126°. *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_9N_4$. Krystalle aus A. von 50—60°, F. 143°. Schon in der Kälte positive Ehrlichsche Rk. — *Phthalid der Xanthopyrrolcarbonsäure*, $C_{18}H_{17}O_4N$, durch Erhitzen der Säure mit Phthalsäureanhydrid in Eg. auf 180° (4 Stdn.). Gelbe prismat. Nadeln aus A., F. 133°. Sehr gute Ausbeute. — *Hydrierung der 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure* mit *Al-Amalgam* erhöhte die Ausbeute gegenüber Na-Amalgam um ca. 25%. Sehr gute Ausbeute an der entsprechenden Propionsäure (F. 138°). (LIEBIGS Ann. **447**. 48—63. München, Techn. Hochsch.) HARMS.

Hans Fischer und **Paul Ernst**, *Einwirkung von Pyridin und Bromcyan auf einige Pyrrole.* Die Rk. von *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* mit Bromcyan u. Pyridin wurde neu studiert (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 163; C. **1914**. I. 1435) u. das Rk.-Prod. nach sehr häufigem Umkrystallisieren nunmehr farblos u. von der Zus. $C_{27}H_{30}O_2N_6$ erhalten. Der Körper enthält 2 Moll. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, die sich durch Hydrolyse bezw. bei Einw. von Br als 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol nachweisen lassen. Nach MALATESTA u. GERMAIN (Boll. Chim. Farm. **53**. 225; C. **1914**. II. 952) ließen sich darin 2 Moll. Pyridin, nach ZEREWITINOFF zwei akt. H-Atome, durch Hydrolyse ferner 2 Att. N als NH_3 nachweisen. — Durch direkte Einw. von Bromcyan u. Pyridin auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol in Ggw. von Halogenwasserstoffsäure wird ein blaukrystallisierender, nicht näher untersuchter Farbstoff erhalten. — 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol u. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrol wurden unverändert zurückerhalten; mit *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol* wurde ein krystallisierter Körper erhalten, der eine Oxygruppe u. nur 1 Mol. Pyrrol enthielt. Auf Zusatz von konz. HCl zur alkoh. Lsg. des Rk.-Prod. entweicht *Chlorcyan*; ein blauer Farbstoff krystallisiert aus. Er ist das Dichlorhydrat eines Kondensationsprod. aus 2 Moll. Pyrrol u. 1 Mol. Glutaconaldehyd. Die freie Base krystallisiert schlecht. Auch die Analyse des gutkrystallisierenden Perchlorats ließ die genauere Zus. nicht erkennen.

Versuche. *Verb.* $C_{27}H_{30}O_2N_6$. F. 218°. Stark lichtbrechende Rhomboeder. Swl. in allen organ. Lösungsmm., am leichtesten in Pyridin. Die Lsg. zers. sich bei längerem Kochen. — *Verb.* $C_{20}H_{24}O_3N_4$ (entsprechend 1 Mol. Pyrrol, 2 Moll. Pyridin + HOCN) durch Einw. äth. Bromcyan-Lsg. auf äth. Lsg. von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. Pyridin. Gelbe Blättchen aus Aceton, F. 151°, sll. in allen organ. Lösungsmm. In der Zers.-Fl. mit konz. HCl ließen sich Pyridin u. NH_3 nicht bestimmen. Beim Abtreiben dieser Zers.-Prodd. destillierte eine Substanz mit über, die Ferriammoniumsulfatlsg. äußerst intensiv rot färbte u. durch Br-Lsg. oxydiert wurde. — Der nach dem Aufkochen der mit konz. HCl versetzten alkoh. Lsg. vorstehender Verb. entstandene *Farbstoff* wird durch Lösen in sd. Eg. u.

Zusatz von $^1/_3$ des Vol. konz. HCl umkrystallisiert. Blaugrüne Krystallm. Zers.-Punkt 190—94°. Zl. in A. u. Eg, sonst wl. Die verd. Lsgg. in A., Aceton u. Essigester verfärben sich nach Rot. Zusatz von HCl färbt die Lsg. wieder blau. Die blaue Lsg. zeigt starke Endabsorption im Rot bis 640 $\mu\mu$. Zwischen 580 bis 553 $\mu\mu$ verwaschener Streifen. Bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, ist die Zus. $C_{23}H_{30}O_4N_2Cl_2$, bei 100° im Vakuum getrocknet, $C_{20}H_{31}O_4N_2Cl$. Der Zers.-Punkt ist in beiden Fällen derselbe. *Farbstoff aus der Verb.* $C_{20}H_{24}O_3N_4$, $C_{21}H_{27}O_4N_2Br$ durch Einw. von konz. HBr auf die alkoh. Lsg. unter Entw. von *Bromcyan.* Feine blaue Nadeln aus Eg.-A. + wenig HBr. Zers.-Punkt 220—225°, sintert bei 215°. Entsteht auch aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol u. Pyridin in A. mit äth. Bromcyan-n-lsg. u. überschüssig. HBr. Alkoh. NH_3 liefert daraus die freie *Base* $C_{26}H_{43}O_{12}N_3$. Sintert bei 120°, ist jedoch bei 220° noch nicht geschmolzen. Swl. in W. Äußerst ll. in allen organ. Lösungsmm. Die rote alkoh. Lsg. zeigt starke Endabsorption in Rot, die Bande im Grün fehlt. Durch Säuren Umschlag nach Blau. *Perchlorat*, $C_{32}H_{44}O_{14}N_3Cl$ ohne F. P. Explosionsartige Zers. über 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 138—44. München, Techn. Hochsch.) Harms.

C. Mannich und **G. Ball**, *Über die Synthese von Piperidinderivaten aus Methylamin, Formaldehyd und Aceton.* Die früher (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **255.** 267; C. **1917.** II. 279) beschriebene *Base* $C_9H_{17}O_2N$, bildete sich bei der Rk. zwischen Methylaminchlorhydrat, Formaldehyd u. Aceton. Bei Unters. dieser Kondensation stellte sich heraus, daß die Verb. in 2 Formen auftritt, für deren Isomerie die Strukturformel als Methylaminobutanon (I) keine Anhaltspunkte gab. Dimorphie lag nicht vor. Auf Grund der Umsetzungen mit Hydroxylamin u. Benzoylchlorid kommen die Vff. zu der Entscheidung, daß die zweifellos primär entstehende Diketobase durch innere Kondensation unter Ringschluß in 2 stereoisomere Ketoalkoholbasen übergegangen ist (II). Da hierin 2 asymm. C-Atome enthalten sind, dürften sich je 2 opt.-akt. Formen zu 2 Racematen zusammengeschlossen haben, als welche die beiden erhaltenen Basen anzusprechen sind. Die B. natürlicher, den Piperidinring enthaltender Basen dürfte auf ähnlichem Wege vor sich gehen, da die Bedingungen der Synthese biolog. möglich sind. — Oxydation mit NaOBr führte zu 1 Mol. Bromoform; Red. der α-Form (F. 130°) zu einem, der β-Base (F. 85°) zu zwei krystallin. Prodd., denen allen die Formel **III** zuzuschreiben ist. Die Jodmethylate gaben beim Kochen mit W. *Methylvinylketon* u. *Dimethylaminhydrojodid.* Das Jodmethylat der β-Form liefert mit sd. verd. Sodalsg. neben Methylvinylketon *1-Dimethylaminobutanon*-3, Pikrat, F. 108°. Intermediär findet wohl Ringöffnung zu dem Jodmethylat von **I** statt. Wasserentziehung führt zu einer ungesätt. Ketobase **IV** oder **V**, die aus beiden Verbb. **II** völlig ident. erhalten wurde. Deren Hydrierung lieferte eine gesätt. Ketobase **VI**.

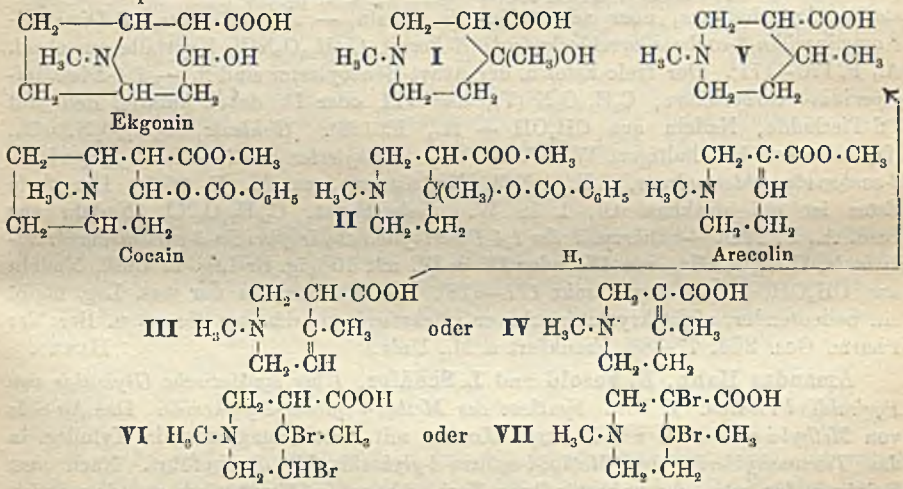


Versuche. 5 Moll. Aceton, 2,4 Moll. 30%ig. Formaldehydlsg. u. 1 g Methylaminchlorhydrat wurden 8 Stdn. rückflußgekocht. Nach Zers. mit 50%ig. KOH

wurden die aus dem Extraktions-Chlf. erhaltenen Krystallrückstände fraktioniert krystallisiert. Die innerhalb 1 Stde. ausgeschiedenen Prismen waren die α-Form. Ausbeute 35—50 g. Die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle wurden mit Ä. extrahiert, in dem die β-Form l. ist. Auch durch Vakuumdest. des Mutterlaugenrückstandes wurde die β-Form erhalten. Gesamtausbeute beider Formen ca. 100 g aus 290 g Aceton. — *α-Form des 1,4-Dimethyl-3-aceto-4-oxypiperidins*, $C_9H_{17}O_2N$ (II), Prismen, F. 130°. Ll. in A., etwas weniger in Aceton, Chlf., Essigester u. W., swl. in Ä., reagiert stark alk. *Chlorhydrat*, Krystalle aus abs. A., F. 173°. *Oximchlorhydrat*, $C_9H_{19}O_2N_2Cl \cdot H_2O$, Rhomben aus W., F. 141° (Zers.), W.-frei ist der F. 205°. *Oxim*, $C_9H_{18}O_2N_2$, Blättchen aus A., F. 149°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}O_2NJ$, Nadeln aus A., F. 217° (Zers.). L. in W., unl. in Aceton. *Chlormethylat*, Nadeln aus A., F. 179°. *Benzoesäureesterchlorhydrat*, $C_{16}H_{22}O_3NCl$, Blättchen aus A., F. 176°. Starkes Anästheticum. — *1,4-Dimethyl-3-acetotetrahydropyridin* (IV oder V), aus II durch 10-tägiges Stehenlassen in mit HCl gesätt. abs. A., Kp.$_{15}$ 108°. Hellgelbe Fl., die bei längerem Stehen dunkelbraun wird. *Platindoppelsalz*, $C_{18}H_{32}N_2O_2PtCl_6$. Orangerote Prismen aus HCl-haltigem W., F. 155° (Zers.). *Jodmethylat*, $C_{10}H_{18}ONJ$. Prismen aus 90%ig. A., F. 173°. — *1,4-Dimethyl-3-(α-oxäthyl)-4-oxypiperidin* (α-Form), $C_9H_{19}O_2N$ (III) durch Red. von II mit Na-Amalgam. Krystalle aus Aceton, F. 114°. Der Hauptanteil des Reduktionsprod. blieb ein Sirup. — Das bei Wasserdampfdest. aus dem Jodmethylat entstandene *Methylvinylketon* wurde als *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}N_2$, F. 76°, isoliert, das eventuell auch das Pyrazolonderiv. sein kann. — *β-Form des 1,4-Dimethyl-3-aceto-4-oxypiperidin* (II), Rhomben aus Ä., F. 85°. Ll. in A. u. Chlf., etwas schwerer in Aceton, Essigester u. W. *Chlorhydrat*, $C_9H_{18}O_2NCl \cdot H_2O$, Prismen aus absol. A., F. 92°. Das Krystallw. wird erst im Vakuum bei 100° über P_2O_5 abgegeben. Dann F. 149°. *Oxim*, $C_9H_{18}O_2N_2$, Stäbchen aus A.-Ä., F. 182°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}O_2NJ$, Rhomben aus 90%ig. A., F. 205° (Zers.). *Chlormethylat*, Rhomben aus A., F. 68°. *Benzoesäureesterchlorhydrat*, $C_{16}H_{22}O_3NCl$. Krystalle aus Aceton + Ä. bis zur Trübung, F. 140°. Hygroskopisch. Schwach anästhesierend. — *1,4-Dimethyl-3-(α-oxyäthyl)-4-oxypiperidin*, $C_9H_{19}O_2N$, β- u. γ-Form (III) aus der β-Form von II mit Na-Amalgam. Das Rohprod. konnte mit trockenem Ä. in 2 stereoisomere Verbb. getrennt werden. Die *β-Form* ist in Ä. swl., Tafeln aus Essigester; sintert bei 133°, F. 140°. Stark bas., l. in W., Ä., CH_3OH, schwerer in Aceton. *Jodmethylat (β)*, $C_{10}H_{22}O_2NJ$, derbe Krystalle aus absol. A., F. 173°. — *γ-Form* ist ll. in Ä., Krystalle aus Aceton, F. 80—83°. *Jodmethylat (γ)*, Krystalle aus 60%ig. A., F. 240°. Das aus einem Gemisch von α- u. β-Form von II erhaltene Prod. war ident. mit dem oben erhaltenen *1,4-Dimethyl-3-acetotetrahydropyridin* (IV oder V). Dessen *Chlorhydrat* bildet Krystalle aus Aceton, F. 118°. *Oxim*, $C_9H_{16}ON_2$, Krystalle aus Ä.-PAe., F. 120°. — *1,4-Dimethyl-3-acetopiperidinchlorhydrat*, $C_9H_{18}ONCl$, (VI) aus IV oder V in HCl mit palladinierter Tierkohle u. H_2. Krystalle aus trockenem Aceton, F. 161°. Hygroskopisch. — *1,4-Dimethyl-3-acetopiperidin*, $C_9H_{17}ON$, leichtfl. Öl, Kp.$_{15}$ 91°. *Oxim*, $C_9H_{18}ON_2$, Krystalle aus Aceton, F. 127°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}ONJ$, Krystalle aus A., F. 217°. — *1,4-Dimethyl-3-(α-oxyäthyl)-piperidin*, $C_9H_{19}ON$, aus 1,4-Dimethyl-3-acetopiperidinchlorhydrat mit 5%ig. Na-Amalgam. Ausbeute sehr schlecht, da der größte Teil nicht krystallisiert. Krystalle aus PAe., F. 87°. *Benzoesäureesterchlorhydrat*, $C_{16}H_{24}O_2NCl$, Krystalle aus Aceton, F. 194° (Zers.), starkes Anästheticum. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 65—77.) Harms.

C. Mannich und **Leonhard Stein**, *Über die beiden diastereomeren 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäuren.* Die durch Oxydation der 3-ständigen Acetylgruppe aus 1,4-Dimethyl-3-aceto-4-oxypiperidin (s. vorst. Ref.) entstehenden 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäuren u. Derivv. zeigen in ihrem Aufbau weitgehende Ähnlichkeit mit der einen Hälfte von Alkaloidmoll. Die Säuren selbst ähneln einem „*Halb-*

ekgonin" (I), nach Veresterung mit Äthyl u. Benzoyl einem „*Halbcocain*" (II), von dem 2 diastereomere Formen erhalten wurden. Beide sind kräftige Anästhetica u. Racemformen, die sich, wie auch die „Halbekgonine", indessen weder mit Weinsäure, noch mit Bromcamphersulfonsäure oder Camphersäure spalten ließen. Da nicht entschieden werden konnte, welche Verb. dem d,l-Cocain, bezw. dem d,l-ps-Cocain entspricht, werden sie als α- u. β-Form bezeichnet. Die α-Form gleicht in Anästhesierungsvermögen u. Giftigkeit dem Blättercocain, die β-Form ist weniger wirksam. — Eine dem Übergang von Ekgonin in ps-Ekgonin entsprechende Umlagerung des „Halbekgonins" ließ sich wegen der geringeren Beweglichkeit des Methyls nicht erzielen. — Durch W.-Abspaltung aus I entsteht eine ungesätt. Aminocarbonsäure (III oder IV), die dem *Arecaidin* nahe verwandt ist. Beide stereoisomeren Säuren I geben die gleiche Verb. III oder IV. Die Doppelbindung dürfte nach III zwischen dem β- u. γ-C-At. liegen, wie beim Anhydroekgonin. Dieselbe Verb. entsteht auch bei Oxydation von 1,4-Dimethyl-3-acetotetrahydropyridin mit Bariumhypobromit. Bei Veresterung mit Methyl entsteht entweder ein 4-Methylarecolin oder ein Isomeres von kaum arecolinähnlicher Wrkg. — Ferner wurde die Aminosäure III oder IV hydriert zu V. Addition von Br gelang (VI oder VII), dagegen nicht die Anlagerung von HBr u. die CO_2-Abspaltung aus V. — Für die Oxydation der Acetylgruppe zu COOH hat sich frisch bereitete $Ba(OBr)_2$-Lsg. bewährt, da sich $Ba^{\cdot\cdot}$ u. Br' quantitativ entfernen lassen.

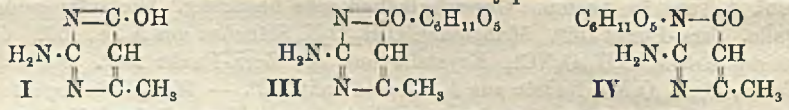


Versuche. *α-Form der 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure*, $C_8H_{15}O_3N \cdot H_2O$ (I). Aus 20,4 g 1,4-Dimethyl-3-aceto-4-oxypiperidin (α-Form) in W. u. 3000 ccm $Ba(OBr)_2$-Lauge (3 Liter 5%ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. + 64 g Br) werden 13—15 g Säure erhalten. Große Krystalle, zers. bei ca. 240°. Sll. in W., l. in CH_3OH, schwerer in absol. A., unl. in Aceton. Gegen Alkalien sehr beständig. *Goldsalz*: goldgelbe Krystalle. Zers.-Punkt 162°. *Methylester*, $C_9H_{17}O_3N$, Stäbchen aus Ä., F. 109°. *Chlorhydrat des Esters*, $C_9H_{18}O_3NCl$, Krystalle aus A., Zers.-Punkt 203°. *Jodmethylat des Esters*, $C_{10}H_{20}O_3NJ$, Nadeln aus A., Zers.-Punkt 200°. — *Methyl-Benzoylester des 1,4-Dimethyl-4-oxy-piperidin-3-carbonsäurechlorhydrats (α-Form)*, $C_{16}H_{22}O_4NCl$, aus dem Methylester mit C_6H_5COCl, Nadeln aus absol. A., F. 199°. In anästhesierender Wrkg. etwa dem Cocainchlorhydrat gleich. Der freie Ester ist ein helles, stark alkal. reagierendes Öl. *Jodmethylat*, $C_{17}H_{24}O_4NJ$, Rosetten aus absol. A., F. 182°. — *Äthylester der 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure (α-Form)*, $C_{10}H_{19}O_3N$, Stäbchen aus Bzl., F. 100°. *Jodmethylat*, $C_{11}H_{22}O_3NJ$, Nadeln aus A., F. 195°. — *Äthyl-*

Benzoylester des 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäurechlorhydrats (*α-Form*), $C_{17}H_{24}O_4NCl$, Nadeln vom Zers.-Punkt 219°. Starkes Anästheticum. — *1,4-Dimethyltetrahydropyridin-3-carbonsäure* (**III** oder **IV**) aus **I** (*α*-Form) mit $POCl_3$, $C_8H_{13}O_2N$, Stäbchen aus absol. A., F. 184°. Unl. in Aceton. *Goldsalz*, Zers.-Punkt 198—199° aus HCl-haltigem W. *Chlorhydrat*, Nadeln aus verd. A., Zers.-Punkt 236—238°. *Bromhydrat*, $C_8H_{14}O_2NBr$, Nadeln, Zers.-Punkt 225°. — *Methylester der 1,4-Dimethyltetrahydropyridin-3-carbonsäure*. Leicht bewegliches Öl, Kp.$_{15}$ 111—112°. *Chlorhydrat* äußerst hygroskop. *Bromhydrat*, $C_9H_{16}O_2NBr$, Krystallbüschel aus A., F. nach vorherigem Sintern 158—159°. Die Verb. zeigt keine arecolinähnl. Wrkg. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{18}O_2NJ$, Nadeln aus A., F. 172°.

β-Form der 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure, $C_8H_{15}O_3N$, Darst. analog der *α*-Form. Ausbeute 70%. Große Körner aus W., Zers.-Punkt 280°. Unl. in organ. Lösungsmm. Gegen starke Alkalien sehr beständig. *Goldsalz*, Stäbchen aus W., F. 180—181°. — *Methylester der 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure* (*β-Form*), Fl., Kp.$_{15}$ 120—121°. *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 166—167°. *Golddoppelsalz*, $C_9H_{18}O_3NAuCl_4$, Stäbchen aus HCl-haltigem W., F. 115—116°. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}O_3NJ$, Nadeln aus 90%ig. A., F. 184°. — *Methyl-Benzoylester der 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäure* (*β-Form*) u. sein Chlorhydrat krystallisiert nicht. *Pikrat*, $C_{22}H_{24}O_{11}N_4$, Krystalle aus verd. Aceton, F. 205—206°. Ebenfalls krystallisieren Sulfat u. *Nitrat*, $C_{16}H_{22}O_7N_2$, Krystalle aus A., Zers.-Punkt 133—134°. Ziemlich starkes Anästheticum, aber schwächer als Cocain. — *Äthylester des 1,4-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäurechlorhydrats* (*β-Form*), $C_{10}H_{20}O_3NCl$, Krystalle aus absol. A., F. 170—171°. Der freie Ester u. der Äthyl-Benzoylester sind fl. — *1,4-Dimethylpiperidin-3-carbonsäure*, $C_8H_{15}O_2N$ (**V**), aus **III** oder **IV** durch katalyt. Red. mit Pd-Tierkohle, Nadeln aus CH_3OH + Ä., F. 188°. *Goldsalz*, $C_8H_{16}O_2NAuCl_4$, Krystalle aus HCl-haltigem W., F. 159°. — *Methylester des 1,4-Dimethylpiperidin-3-carbonsäurechlorhydrats*, $C_9H_{18}O_2NCl$, Nadelsterne aus A., F. 166°. Der freie Ester ist ein starkbas. Öl, l. in W. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}O_2NJ$, Nadeln aus verd. A., F. 222°. — *Dibromid des 1,4-Dimethyltetrahydropyridin-3-carbonsäurebromhydrats*, $C_8H_{14}O_2NBr_3$, aus **III** oder **IV** in W. mit 10%ig. Br-Lsg. in Chlf., Nadeln aus CH_3OH + Ä., Zers.-Punkt 177—178°. Bei Eindampfen der wss. Lsg. bleibt ein bedeutender, nicht krystallisierbarer Rückstand. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **264**. 77—88. Frankfurt a. M., Univ.) HARMS.

Amandus Hahn, H. Fasold und **L. Schäfer**, *Über synthetische Glykoside von Pyrimidinderivaten.* I. Mitt. *Synthese des Methyl-i-cytosin-d-glykosids.* Das Ag-Salz von *Methyl-i-cytosin* (**I**) wurde durch Kochen mit Acetobromglucose in Xylollsg. in das *Tetraacetylderiv.* des *Methyl-i-cytosin-d-glykosids* (**II**) übergeführt. Nach dem Reinigen der roh sehr unbeständigen Verb. über das Pikrat wird aus dem freien Tetraacetylglykosid das in reinem Zustande beständige **II** erhalten. Es ist nicht möglich, zwischen den beiden möglichen Konstst. **III** u. **IV** des Glykosids zu unterscheiden. Die *β*-Natur wurde durch Spaltung mit Emulsin bewiesen. Der Glucoserest wird bei der freien Verb. u. dem Acetylprod. schon bei 1 Min. langem



Kochen mit n. HCl abgespalten. — Verss. Ag-Salz von **I**, $C_5H_6ON_3 \cdot Ag$. — *Pikrat des Tetraacetyl-d-glykosids* von **I**, $C_{25}H_{28}O_{17}N_6$, aus A., sintert bei 150°, Zers. bei 170—180°. — *Tetraacetyl-d-glykosid* von **I**, $C_{20}H_2O_{10}N_3$ (?; $C_{19}H_{25}O_{10}N_3$, Ref.), Nadeln durch Fällung mit PAe. aus Chlf., F. 142—145°; swl. in W., ll. in A. u. Methylalkohol; $[\alpha]_D^{21}$ in Methylalkohol = —19,1°; reduziert nicht Fehlingsche Lsg. — *Pikrat* von **I**, F. 233—237° (Zers.). — *Methyl-i-cytosin-d-glykosid*, $C_{11}H_{17}O_6N_3$, aus

A. Nadeln, F. 190° (Zers.); zl. in W., swl. in A. u. Methylalkohol; $[\alpha]_D^{24}$ in W. = —66,91°; reduziert nicht Fehlingsche Lsg. (Ztschr. f. Biologie **84**. 35—40. München, Physiol. Inst.) LOHMANN.

Maurice Nicloux und **J. Roche**, *Vergleichende Untersuchung über die Empfindlichkeit von Methämoglobin und von Oxyhämoglobin gegenüber der Wirkung eines Reduktionsmittels.* In Mischungen von Methämoglobin u. Oxyhämoglobin 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 wird in allen Fällen letzteres bevorzugt, wenn nicht ausschließlich von Na-Hydrosulfit reduziert. (C. r. soc. de biologie **93**. 1659—62. 1925. Straßburg, Inst. de chim. biol.) OPPENHEIMER.

E. Biochemie.

Marcel Gompel, *Über das Eindringen von Säuren in die Zellen von Ulva lactuca.* Maßgebend ist p_H. Schwächere Konzz. dringen nicht oder nur langsam ein. $p_H = 4,4$ ist die krit. $[H^+]$, bei der fast alle Säuren gleich rasch eindringen. Die Eindringungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge: Tri-, Di-, Monochloressigsäure, Propionsäure, Butter- u. Citronensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure ab. HNO_3, H_2SO_4 u. HCl dringen viel langsamer ein. Beziehungen zur Dissoziation der Säure, ihrem Mol.-Gew., Mol.-Größe, Oberflächenspannung, W.- oder Lipoidlöslichkeit zu dieser Reihe sind nicht erkennbar. Temp. beeinflußt die Permeabilität, die auch durch A.Ä., Aceton, Chlf. erhöht wird. (Ann. d. physiol. **1**. 166—77; Ber. ges. Physiol. **32**. 727—28. 1925. Paris, Lab. d'hist. nat. d. corps organ. coll. de France. Ref. SPECK.) OPPENHEIMER.

René Wurmser, *Über das Oxydationspotential in der Zelle und die Oxydoreduktionsphänomene.* Energet. Betrachtungen über die intracellulären Oxydoreduktionen der Glucose. (C. r. soc. de biologie **93**. 1478—79. 1925.) OPP.

E_2. Pflanzenchemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über ein Vorkommen krystallisierter Fructose.* Krystallisierte Fructose fand sich als spitzige Nädelchen auf gelatinösen Ausschwitzungen an halbreifen Tomaten, die nach einer Periode ungewöhnlicher Herbstwärme plötzlich von scharfem Frost überfallen wurden. Durch Behandlung mit h. Aceton, Pyridin oder Ä.-A. ließen sie sich von dem schleimigen Kern isolieren u. einwandfrei identifizieren. Der letztere besteht vielleicht aus irgendwelchen Komplexen von Anhydriden der Fructose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 348 bis 349.) HARMS.

P. Epple und **S. Ruhemann**, *Über das Kienöl und seine Autoxydationsprodukte.* Das *Kienöl* schien geeignet, die bei der Unters. des Neutralöls des Braunkohlenteers angewandten Methoden nachzuprüfen, da es mit dem Braunkohlenteer in genet. Beziehung steht, hauptsächlich aus ungesätt., sehr autoxydablen Terpenen besteht u. vor allem schwefelfrei ist. Die zur Isolierung der Autoxydationsprodd. des Braunkohlenteerneutralöls verwendete Ferrocyanwasserstoffsäure hat sich auch beim Kienöl bewährt. Auf diese Weise ist es gelungen, aus dem Kienöl *Campher* als Semicarbazon, *Borneol* als Phenylcarbamat u. *Cineol* zu isolieren. Das als Ferrocyanat isolierte *Terpinhydrat* war erst unter dem Einfluß der Ferrocyanwasserstoffsäure aus *Terpineol* entstanden. Von besonderem Interesse ist ein durch Autoxydation hervorgerufener Übergang aus der hydroaromat. zur aromat. Reihe, bei dem *p-Methyloxy-i-propylbenzol* (Dimethyl-p-tolylcarbinol), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, entstanden war. Es konnte nachgewiesen werden, daß die isolierten Sauerstoffverbb. erst bei der Autoxydation gebildet u. nicht ursprünglich im Kienöl enthalten waren.

Versuche. Ausgangsmaterial war der von bas. u. sauren Bestandteilen befreite

Nachlauf eines schwed. Kienöls, das mehr als 10 Jahre in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt war. Durch Vakuumdest. bei 12 mm wurde es in 6 Fraktionen von 50—120° zerlegt, die mit steigendem Kp. immer sauerstoffreicher wurden. Für die Isolierung der Autoxydationsprodd. kamen Fraktion 4 (80—90°) u. 5 (90 bis 100°) in Frage. Sie wurden mehrfach auf der Maschine mit frischen Lsgg. von Ferrocyanwasserstoffsäure geschüttelt, die Ndd. mit 20%ig. HCl gewaschen u. nach dem Trocknen mit PAe. gereinigt. 1. Extraktion mit Ä. spaltete bereits einige Anteile des Ferrocyanatgemisches. Der Rest wird 2. durch Schütteln mit 5%ig. wss. Sodalsg. in Lsg. gebracht u. das ausgeschiedene Öl abgetrennt. 3. Kochen der Sodalsg. u. Ausziehen der hydrolyt. abgespaltenen Alkohole. 4. Fällung der organ. Säuren aus der rückständigen alkal. Fl. Ihre Isolierung gelang nicht, da sie mit Ferrocyanwasserstoffsäure Additionsprodd. eingehen. — 500 g der Fraktion 4 gaben 315 g Ferrocyanat, woraus erhalten wurden nach 1. 58 g Ä.-Extrakt (*Campher*, *Borneol*, *Cineol*), nach 2. 9 g Öl (nicht untersucht), nach 3. 26 g Öl, daraus 17 g *p-Methyloxy-i-propylbenzol* als Phenylcarbamat, nach 4. 47 g Säureadditionsprodd. an Ferrocyanwasserstoffsäure. — 600 g der Fraktion 5 gaben 380 g Ferrocyanate. Daraus wurden erhalten nach 1. 61 g Öl (EZ. 15,5), die 8,9 g *Terpineol* u. 2,54 g *Campher* enthielten, nach 2. 9 g Öl (EZ. 25), die nicht näher untersucht wurden, nach 3. 49 g Öl, die 51 g *Phenylcarbamat des p-Methyloxy-i-propylbenzols* lieferten. Letzteres darf — entgegen PERKIN — nicht aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert werden, da sich die Lsg. beim Erhitzen auf dem Wasserbad zersetzt. Nadelbüschel aus PAe. (Kp. 60—70°). F. 118—119°. — Die Veränderung eines 1 Jahr lang bei Luftzutritt aufbewahrten Kienöls zeigen folgende Zahlen. Vor dem Lagern: C: 87,85%, H: 11,78%, O: 0,37%, SZ. 0, EZ. 0, nachher: C: 77,20%, H: 11,22%, O: 11,58%, SZ. 6,1, EZ. 23,4. *Campher* u. *Dimethyl-p-tolylcarbinol* ließen sich nach obiger Methode darin nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59.** 294—301. Berlin, Techn. Hochsch.) HARMS.

O. A. Oesterle und **G. Wander**, *Über das „Diosmin"*. Der Inhalt ist ident. mit dem eines früheren Referats (S. 417). (Pharm. Acta Helvetiae **1.** 1—7. Bern, Lab. der Dr. A. WANDER A.-G.) SPIEGEL.

Lucien Daniel, *Veränderungen des Inulins bei gepfropften Erdäpfeln.* Vf. stellte je nach der Art der aufgepropften Pflanzen verschiedene Mengen *Inulin* in den Knötchen fest u. noch andere Erscheinungen an den Pflanzenteilen über der Erde, die mit Förderung bezw. Hinderung der B. von Inulin in Beziehung stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182.** 282—84.) HAASE.

A. J. Ultee, *Milchsäfte.* Die Definition der Milchsäfte ist schwer zu geben. Es müssen vorläufig noch alle deutlich undurchsichtigen Säfte so bezeichnet werden, am besten wohl mit Begrenzung auf Säfte von Pflanzen, die zu den typ. Milchsaft enthaltenden Familien gehören u. bei anatom. Unters. die charakterist. Kanäle aufweisen. Die Analysen derselben Milchsäfte durch verschiedene Untersucher zeigen erhebliche Unterschiede. Der Grund liegt zunächst in erheblichen individuellen Verschiedenheiten von Bäumen der gleichen Art selbst bei übereinstimmenden Bedingungen von Alter, Größe, Standort. Verschiedenheiten ergeben sich ferner bei demselben Baum nach den meteorolog. Verhältnissen, nach Tiefe u. Lage des Einschnitts. Alle Milchsäfte stimmen darin überein, daß sie erheblichen Trockenrückstand ergaben (Vf. fand gelegentlich >50, nie $<15\%$) u. stets saure Rk. haben. An *Kautschuk* im durch A. bewirkten trockenen Coagulum fand Vf. bei ausgewachsenen, unter günstigen Umständen angezapften Bäumen bei niedrigem u. tiefem Einschnitt von *Ficus elastica* 96,2%, *Castilloa elastica* 84,9%, *Ficus Vogelii* 72,9%, *Ficus glomerata* 16,6%, *Ficus procera* 12,1%, *Ficus fulva* 1,1%, *Ficus alba* Spur, *Artocarpus elastica* u. *Broussonetia papyrifera* 0 (vgl. Bull. du Jardin Botan. de Buitenzorg [3] **6.** 264; C. **1925.** I. 581). — Man kann die Milchsäfte etwa folgendermaßen einteilen:

1. Kautschukreiche Milchsäfte. — 2. Phytosterinreiche Milchsäfte, hauptsächlich Lupeol u. α- u. β-Amyrin enthaltend. — 3. Eiweißreiche Milchsäfte. — 4. Gerbstoffreiche Milchsäfte, am typischsten der Saft von *Jatropha curcas*. — 5. Salzreiche Milchsäfte. Im Coagulum des Saftes von *Plumiera acutifolia* fand Vf. 46,42%, Salze, hauptsächlich Ca-Salz der Plumierasäure, neben 44,6% Sterinen. — 6. Alkaloidreiche Milchsäfte. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie **2**. 515—28. 1925. Malang.) SPIEGEL.

Antonino Fichera, *Über die chemische Zusammensetzung der Scheidewände der Citronen.* Die Scheidewände der Citronen bestehen aus Cellulose u. Hemicellulosen, in den äußeren wurden außerdem Galaktosan u. Glucosan, in den inneren Glucosan festgestellt. (Annali Chim. Appl. **15**. 568—72. 1925. Catania.) GRIMME.

Th. Sabalitschka, *Über Cannabis Indica, insbesondere über eine Gewinnung hochwertiger Herba Cannabis Indicae durch Kultur in Deutschland.* Monographie über Eigenschaften u. Verwendung des *ind. Hanfes* (Cannabis Indica), über dessen wirksame Substanz *Cannabinol*, $C_{21}H_{30}O_2$, u. besonders über den Anbau dieser Pflanze in Deutschland. Es ist auf der Versuchsstation für techn. u. offizinellen Pflanzenbau in Happing (Oberbayern) gelungen, eine Pflanze mit hohem Harzgehalt zu züchten, die einen reichlichen u. wirksamen Extrakt liefert. Sie ist nicht besonders kälteempfindlich u. kann in Deutschland überall mit Erfolg gebaut werden, wo guter Weizen gedeiht. (Heil- u. Gewürzpflanzen **1926**. 10 Seiten. Sep.) LB.

José K. Santos, *Pharmakognostische Studie über Chenopodium ambrosioides Linnaeus der Philippinen.* Untersuchungen über die Lokalisation von Öl u. Calciumoxalatkrystallen in den einzelnen Teilen der Pflanze. (Philippine Journ. of Science **28**. 529—41. 1925. Univ. der Philippinen.) HÜCKEL.

E_5. Tierphysiologie.

Plinio Atzeni Tedesco, *Die fettspaltende Wirkung der endrokinen Drüsen.* Untersucht wird die Spaltung zugesetzten Olivenöls u. die Spaltung des eigenen Organfetts durch Nebennierenrinde, Hypophysen-Hinterlappen, Nebennierenmark, Hoden, Schilddrüse, Thymus, Ovar, Hypophysen-Mittel- u. Vorderlappen, Epiphyse. Die Intensität der Fettspaltung nimmt in dieser Reihenfolge ab. Es ergaben sich, abgesehen von dem Parallelismus zum Katalasegehalt, auch Beziehungen zur autonom-nervösen Einstellung des betreffenden Organs. Bemerkenswert ist noch, daß das Fettspaltungsvermögen der beiden zuerst genannten Drüsenteile vergleichsweise demjenigen der Organe, die als erste Stationen für die Fettaufnahme anzusehen sind, Leber, Lunge u. Pankreas, kaum nachsteht. (Clin. med. ital. **56**. 28—41. — Ber. ges. Physiol. **32**. 799—800. 1925. Cagliari, Inst. di clin. e pathol. med. Ref. STRAUSS.) OPPENHEIMER.

H. P. Rush und **L. T. Jones**, *Schilddrüsenstudien.* II. *Veränderungen in der Schilddrüse, hervorgerufen durch Fäcesextrakte.* Durch ultrafiltrierte, mit NaCl-Lsg. hergestellte Fäcesauszüge, die wiederholt in längeren Perioden intraperitoneal injiziert werden, können degenerative Veränderungen der Schilddrüsen der behandelten Tiere auftreten u. zwar desto stärker je höher die Extraktdosen waren. Bei kürzeren Behandlungsperioden werden, ebenfalls in ihrer Intensität abhängig von der Dosengröße, Kolloidschwund, Hyperplasie u. Hypertrophie bemerkt. (Am. journ. of physiol. **70**. 1—8. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 113. 1925. Portland, Dep. of physiol., univ. of Oregon. Ref. FROMBERZ.) OPPENHEIMER.

B. A. Houssay und **E. A. Molinelli**, *Wirkung verschiedener Substanzen auf die Adrenalinsekretion.* Außer den Substanzen, die das Nebennierenmark direkt erregen (*Nicotin*, *Lobelin*, *Cytisin*, *quaternäre Ammoniumbasen*, vgl. S. 1221) bewirken durch Erregung zentraler Abschnitte verstärkte Adrenalinsekretion: *Strychnin*, *Eserin*, *Skorpiongift*, weniger intensiv: *Morphin*, *Pilocarpin*, *Chinin*.

Wirkungslos wurden befunden *Santonin, Campher, Spartein Digitoxin, Strophanthin, Diuretin, Atropin, Hypophysenextrakt* u. einige *Schlangengifte.* (C. r. soc. de biologie **93.** 1637—38. 1925. Buenos Aires, Inst. de physiol.) OPPENHEIMER.

E. Gley und **Alf. Quinquaud**, *Neue Versuche über die physiologische Adrenalinämie.* Die Vff. stellen nochmals fest, daß sie nicht an der physiolog. Adrenalinsekretion der Nebennieren zweifeln, aber der Überzeugung sind, daß die Menge nicht ausreicht, um einen Blutdruckeffekt zu erzielen. (C. r. soc. de biologie **93.** 1577—79. 1925.) OPPENHEIMER.

G. Viale, *Über den Mechanismus der Insulinwirkung.* Verss. von SLOSSE (C. r. soc. de biologie **89.** 98; C. **1924.** I. 73) u. WINTER u. SMITH (Jl. of physiol. **57.** 100; C. **1923.** I. 709) können nicht bestätigt werden. Bei Einengung des Ultrafiltrats des Blutes durch den warmen Luftstrom ergibt sich immer Übereinstimmung zwischen Reduktions- u. Polarisationswerten. Leberextr. + Insulin + Glucose nach 5 Stdn. Aufenthalt bei 38° geben im enteiweißten Filtrat ebenfalls gleiche Polarisation u. Red. Im n. Blut Glykolyse durch Insulin nicht beschleunigt, im pankreasdiabet. Blut stark herabgesetzt, aber auch nicht durch Insulin beschleunigt. Rk. des Blutes ändert sich unter Insulin nicht. *Ameisensäure* im Blut nimmt unter Insulin deutlich zu, nach Pankreasexstirpation ab. (Arch. ital. de biol. **74.** 131 bis 140. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 77. 1925. Turin, Inst. de physiol. Ref. LESSER.) OPP.

Christen Lundsgaard und **Svend Aage Holboell**, *Neue Untersuchungen über die Wirkung des Insulins und des Muskelgewebes auf den Traubenzucker in vitro. Studien über den Kohlenhydratstoffwechsel.* (Journ. Biol. Chem. **62.** 453; C. r. soc. de biologie **91.** 1108; C. **1925.** II. 199.) „*Neo*-Glucose" ist eine Traubenzuckerkonfiguration, die eine viel niedrigere opt. Drehung zeigt als α-Glucose. Sie entsteht bei Zusatz von Insulin u. gekochtem Muskelgewebe bei 37° zu α,β-Glucose. — Durch die Muskulatur oder Insulin allein erfolgt nicht als erste Rk.-Stufe eine B. von intermediärer Glucose, die dann für Insulin oder Muskelfermente angreifbar ist. — Nur gleichzeitiges Einwirken beider Komponenten erzeugt Änderung der opt. Rotation in der Traubenzuckerlsg. (C. r. soc. de biologie **93.** 957—59. 1925. Kopenhagen.) MÜLLER.

S. E. de Jongh und **Ernst Laqueur**, *Einfluß des Trockengehalts (Reinheitsgrad) auf die Wirkung des Insulins.* (Vgl. S. 1435 u. Biochem. Ztschr. **154.** 483; C. **1925.** II. 1458.) Nur bei Insulinpräparaten, die stark mit Eiweiß verunreinigt sind u. daher einen hohen Gehalt an Trockensubstanz haben, hat der Reinheitsgrad einen Einfluß auf die Resorbierbarkeit. Bei n. Präparaten ist dies nicht feststellbar. — Beimengung von Gummi arabicum verzögert die Wrkg. ein wenig. Man sollte es beim Diabetiker auch erproben. (Biochem. Ztschr. **163.** 371—80. 1925. Amsterdam.) MÜLLER.

H. Pénau und **H. Simonnet**, *Der Einfluß der Ernährung auf das Verhalten des normalen Kaninchens gegenüber Insulin.* 8 Tage vor der Insulininjektion mit Heu gefütterte Kaninchen erwiesen sich empfindlicher gegenüber Insulin als mit Hafer gefütterte Tiere. Sämtliche Tiere hatten vor der Injektion 24 Stdn. gehungert. (C. r. soc. de biologie **93.** 1292—93. 1925.) LOHMANN.

X. Chahovitch, *Einfluß des Insulins auf die experimentelle Beriberi der Taube.* Durch Injektion von $^1/_4$—$^1/_2$ Einheit Insulin (WELLCOME) wird der Ausbruch der experimentellen Beriberi der Taube verzögert, die Temp. u. das Gewicht sinken langsamer ab. Bei hypotherm. Tieren beschleunigen jedoch schließlich die Insulininjektionen den Tod des Tieres um einige Tage. (C. r. soc. de biologie **93.** 1333 bis 1335. 1925. Belgrad, Univ.) LOHMANN.

D. Bindi, *Der Einfluß des Insulins auf das Leberglykogen* In der abfließenden Fl. bei künstlich durchströmter Leber ist bei Insulinzusatz stets eine Abnahme festzustellen. Bei Teilung, so daß die eine Hälfte der Leber mit, die andere ohne

Insulin durchströmt wird, fanden sich in der mit Insulin behandelten Seite immer größere Glykogenmengen. (Arch. ital. de biol. **74.** 141—45. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 78—79. 1925. Padua, Inst. de physiol. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

A. Moschini, *Die Wirkung von Mono- und Disacchariden bei oraler Zufuhr auf die Insulinhypoglykämie.* Um den gerade ausgebrochenen hypoglykäm. Symptomen-Komplex zu beseitigen, sind per os 10 g *Glucose* nötig, 5 g wenn der Zucker gleichzeitig mit Insulin gegeben wurde. *Lävulose* muß, wenn sie wirksam sein soll, $^1/_2$ Stde. vor der Insulininjektion gegeben werden. Galactose ist so gut wie unwirksam (Verzögerung der Hypoglykämie gegenüber dem Hunger um 1 Stde.). *Rohrzucker* verhält sich wie Glucose, *Maltose* hält eine Mittelstellung zwischen Rohrzucker u. Lävulose, Lactose ist unwirksam. (Arch. ital. de biol. **74.** 126—30. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 76—77. 1925. Pavia, Inst. de physiol. Ref. LESSER.) OPP.

A. Moschini, *Der Einfluß des Glucosamins auf die Insulinhypoglykämie. Die Möglichkeit der Umwandlung von Glucosamin in Glucose im Organismus.* Der hypoglykäm. Symptomenkomplex beim Insulinkaninchen kann weder durch subcutane Zufuhr des salzsauren Glucosamins, noch durch perorale beseitigt werden. Dagegen tritt der Zustand später u. schwächer auf, wenn gleichzeitig mit oder vor der Insulingabe 8—10 g Glucosamin gegeben werden, woraus geschlossen wird, daß diese Substanz im Organismus nur langsam in Zucker umgewandelt wird. (Arch. ital. de biol. **74.** 117—25. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 76. 1925. Pavia, Inst. de physiol. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

Carl F. Cori und **Gerty T. Cori**, *Vergleichende Untersuchung der Zuckerkonzentration im arteriellen und venösen Blut während der Insulinwirkung.* (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 72—73. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 77. 1925. Buffalo, State inst. f. the study of malign. dis. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

Hugo Ehrenfest, *Der Kohlenhydratstoffwechsel während der Schwangerschaft und der Wert des Insulins in der Geburtshilfe.* In der Schwangerschaft ist der Kohlehydratstoffwechsel erhöht, weil im Interesse des Fötus mehr Kohlehydrate aufgenommen u. assimiliert werden müssen. Trotz erhöhter Zuckerassimilation bleibt die Blutzuckerkonz. n., da die Zuckernierenschwelle erniedrigt wird. Hinweis auf die diagnost. Ausnutzung dieser Erscheinung u. Verwertbarkeit des Insulins bei die Schwangerschaft komplizierendem Diabetes. (Am jl. of obstetr. a gynec. **8.** 685—709. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 133. 1925. Ref. MAHNERT.) OPPENHEIMER.

George N. Papanicolaou, *Über einige scharf unterschiedene Reaktionsweisen bei Anwendung von Ovarialextrakten.* Extrahierte Corpus-luteum-Lipoide sind per os unwirksam, injiziert bewirken sie Rückgang der großen Follikel, Aufhören der Ovulation, Unterdrückung der Brunsterscheinungen. Extrakte aus Follikeln, Follikelcysten u. restlichem Ovarialgewebe entwickeln die kongestive, hypertrophierende Wirksamkeit am Genitalextrakt. Sie sind per os ebenso unwirksam. Die in W. l. Fraktionen alkoh. Extrakte ganzer Ovarien inclusive Corpora lutea, die auch bis zu einem gewissen Grad oral wirksam sind, regeln die cycl. Ovarialfunktion ohne zu den hypertroph. Brunsterscheinungen zu führen. Die Organe, aus denen die Extrakte hergestellt wurden, stammen von Kuh u. Schwein. (Proc. of he soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 106—08. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 115. 1925. New York, Labor. Cornell univ. med. coll. Ref. RISSE.) OPPENHEIMER.

S. A. Holboell, *Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Faktoren auf den Verlauf der Glykolyse im Blut. Studien zur Umwandlung der Kohlehydrate.* XI. Die Glykolyse geht im Plasma nicht vor sich. Das glykolyt. Enzym ist an die Blutkörperchen gebunden (Hinweis techn. Art auf die Notwendigkeit des steten Schüttelns in entsprechenden Verss.). *Fluorid*zusatz verhindert die Glykolyse; *Oxalat* verzögert sie; *Citrat* u. *Hirudin* hat keinen Einfluß. Bei 37° ist die Geschwindigkeit des glykolyt. Vorgangs größer als bei 20°; dagegen sind kleinere

Veränderungen der Blutalkalescenz nach der alkal. Seite hin irrelevant. Auch die Anfangskonz. der Glucose im Blut ist für die Ablaufgeschwindigkeit des Prozesses ohne Bedeutung. (C. r. soc. de biologie **93.** 1681—83. 1925. Kopenhagen, Clin. méd.) OPPENHEIMER.

S. A. Holboell, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Glykolyse im Blut von gesunden und diabetischen Individuen.* XII. *Studien zur Umwandlung der Kohlehydrate.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Sowohl im diabet. wie n. Blut ist die Geschwindigkeit der Glykolyse von der Konz. der Glucose unabhängig. Im n. Blut geht die Glykolyse in den ersten 2 Stdn. nach Entnahme rascher vor sich, als im diabetischen. Später verwischt sich dieser Unterschied. Er wird auf den Umstand zurückgeführt, daß das Diabetikerblut weniger „Neoglucose" besitzt, als das n. Blut. Da nicht anzunehmen ist, daß das glykolyt. Enzym in einem der Fälle stärker oder schwächer ist u. auch die Ketokörper des Diabetikerbluts die Glykolyse nicht beeinflussen, bleiben die verschiedenen Zustandsformen der Glucose, bezw. deren verschiedene Mengen in den beiden Blutarten, die z. Zt. einzig mögliche Erklärung. Nach 2 Stdn. haben sich die Differenzen zwischen α-β-Glucose u. Neoglucose ausgeglichen. (C. r. soc. de biologie **93.** 1684—86. 1925.) OPPENHEIMER.

C. Lundsgaard und **S. A. Holboell**, *Untersuchungen über die Gegenwart eines Insulinkomplements in den Muskeln der Warm- und Kaltblüter. Studien zur Umwandlung der Kohlehydrate.* XIII. (XII. vgl. vorst. Ref.) Wie im Warmblütermuskel (LUNDSGAARD u. HOLBOELL, Journ. of biol. Chem. **62.** 453. 1924) kann auch im Kaltblütermuskel eine Substanz nachgewiesen werden, die mit Insulin zusammen α-β-Glucose in „Neoglucose" umwandelt. Wird zerschnittene Froschmuskulatur mit einer isoton. α-β-Glucoselsg. u. Insulin versetzt u. nach 2 Stdn. eine Probe der Dialyse unterworfen, so ergeben sich zwischen Reduktionsvermögen des Dialysats u. seinem polarimetr. erhaltenen Rotationswert Differenzen. In später entnommenen Proben wird der Rotationswinkel immer größer, bis der für α-β-Glucose charakterist. Wert $+52{,}5^0$ erreicht ist. Tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse im Original. Bemerkenswert ist, daß diese in der Muskulatur vorhandene Substanz, die mit Insulin zusammen die angenommene α-β-Glucose $\longrightarrow$ Neoglucose Umwandlung bewirkt, u. die Insulinkomplement genannt wird, beim Kaltblüter ein Optimum ihrer Wirksamkeit bei 20°, beim Warmblüter bei 37° besitzt. (C. r. soc. de biologie **93.** 1687 bis 1688. 1925.) OPPENHEIMER.

C. Lundsgaard und **S. A. Holboell**, *Untersuchungen über die Gegenwart der Neo-Glucose im Verlauf der α-β-Glucose Fermentation. Studien zur Umwandlung der Kohlehydrate.* XIV. (XIII. vgl. vorst. Ref.) α-β-Glucoselsgg. werden mit verschiedenen Hefesorten, wss. u. äther. Auszügen aus Hefen versetzt. Zu bestimmten Zeiten werden Proben der Dialyse unterworfen u. im Dialysat Reduktionsvermögen u. Rotation bestimmt. Beide Werte gaben immer befriedigend übereinstimmenden Wert für α-β-Glucose-Ggw. Die B. von Neoglucose konnte nirgends nachgewiesen werden. Damit soll aber die Hypothese der Vff., nach der Neoglucose ein Intermediärprod. bei der Zuckerfermentation ist, nicht entkräftet sein, da die Möglichkeit offenbar vorliegt, daß das Intermediärprod. nur nicht gefaßt werden konnte. (C. r. soc. de biologie **93.** 1688—90. 1925.) OPPENHEIMER.

Robert A. Hatcher, *Extraktion von Alkaloiden aus dem Blut.* Strychnin, Kodein, Heroin, Chinin lassen sich aus dem Blut durch Chlf. extrahieren: Schwierigkeiten bereitet Morphin. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 141—42. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 153. 1925. New York, Dep. of pharmacol. Cornell. univ. Ref. HORSTERS.) OPPENHEIMER.

E. Kirschenberg, *Die Veränderungen der Blutviscosität während der Hypnose.* Verminderung der Blutviscosität im hypnot. Schlaf wird auf eine Abnahme der

spezif. Viscosität u. diese wieder auf eine Verminderung des Hydratations- u. Quellungsgrades der Blutserumeiweißkörper zurückgeführt. Als Ursache hierfür wird eine geringere B. oder Retention von Gewebsabbauprodd. angenommen. (Folia neuropathol. estoniana. **3/4.** 366—69. 1925; Ber. ges. Physiol. **32.** 98. 1925. Dorpat, Nervenklin. Ref. SPIRO.) OPPENHEIMER.

J. Kaneko, *Experimentelle Studie über die Blutviscosität.* Zahl u. Hämoglobingehalt der Erythrocyten geht der Viscosität des Gesamtbluts parallel. Angabe von Viscositätswerten für verschiedene Teile des Ziegenblutes. (Journ. of orient. med. **2.** 290. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 98. 1925. Dairen, Childr. clin. hosp. Ref. RHODE.) OPPENHEIMER.

Robert Lévy, *Über die hämolytischen Eigenschaften der Pedicillarien einiger regulärer Seeigel.* Die Pedicillarien enthalten ein hämolyt. Toxin, das nur in Ggw. von Lecithin wirkt. (Wss. Extrakte werden erst durch Lecithinzusatz wirksam.) Die Wrkg. ist ein katalyt. Vorgang u. entspricht dem der Gifte von Schlangen, Skorpionen usw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 690—92. 1925.) OPPENHEIM.

L. C. Maillard und **H. Wunschendorff**, *Über die Bildung von Komplexverbindungen zwischen Eiweiß und den Hydraten dreiwertiger Metalle. Enteiweißung mittels Alaune.* Serum u. andere biolog. Fll. werden durch Alaune, Al-K, Cr-K oder Fe-K, völlig enteiweißt. Die Technik ist folgende: Zu 2 ccm Serum werden 25 ccm einer 5%ig. Al-K-Lsg. gegeben, dann 10 ccm $^1/_2$-n. Soda. Mit Bromthymol als Indicator wird mit dem tropfenweisen Zusatz der Soda so lange fortgefahren, bis bei $p_H = 7$ die gelborange Farbe dunkler zu werden beginnt; ein grüner Farbton darf jedoch nicht zu sehen sein. Die filtrierte Lsg. ist völlig eiweiß- u. prakt. Al-frei. Hinzugefügte NH_4-Salze, Harnstoff, Harnsäure werden von dem Nd. nicht adsorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 941—42. 1925.) LOHMANN.

J. Forssman, *Chemische Untersuchungen an der Wassermannschen Substanz und an den Antikörpern. Formalin* zerstört in kleinen Dosen die Wassermannsche Substanz im Serum. Bei dieser Rk.-Fähigkeit muß geschlossen werden, daß die „Wa-Substanz" keine Aminosäure sein kann, weder eine freie, noch eine endständige. Antikörper mit Ausnahme der Antitoxine werden durch Formalin in gleicher Weise zerstört; die Zerstörung wird durch Aminosäurezusatz verzögert u. abgeschwächt. (Acta pathol. et microbiol. scandin. **1.** 5—22. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 144. 1925. Lund, Pathol. labor. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

W. H. Manwaring, J. R. Enright, Dorothy F. Porter und **H. Bing Moy**, *Über die innere Sekretion der Leber bei der Anaphylaxie des Hundes.* Auf *Histamin*injektionen u. im anaphylakt. Shock treten beim Hunde die gleichen Kontraktionserscheinungen auf. Beim entleberten Hund, der mit artfremdem Eiweiß gespritzt wird, bleibt die Rk. des Darms aus, während er auf Histamin noch reagiert, woraus zu schließen ist, daß die Kontraktionszustände des Magen-Darmtraktus, die von der anaphylakt. Blutdrucksenkung u. der passiven Kongestion unabhängig sind, auf der raschen B. chem. Stoffe in der Leber, die eine histaminartige Wrkg. haben, ausgelöst werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 61—62. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 142. 1925. San Francisco, Labor. of bacteriol. a. exp. pathol. Ref. SCHNITZER.) OPPENHEIMER.

W. H. Manwaring, V. M. Hosepian, F. I. O'Neill und **H. B. Moy**, *Das Leberanaphylatoxin.* (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Tierexperimente mit Transfusionen, die auf die B. besonderer Lebergifte im anaphylakt. Shock hinweisen, aber erkennen lassen, daß diese Lebergifte nicht die einzige Ursache des Shocks sind. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 123—24. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 143. 1925. San Francisco, Labor. of bacteriol. a. exp. pathol. Ref. v. GUTFELD.) OPPENHEIMER.

A. Desgrez, R. Moog und **L. Gabriel**, *Über die Veränderungen der Menge der stickstoffhaltigen Substanzen, besonders des Harnstoffs im Speichel.* Pro l sind n. 59—197 mg Harnstoff im Speichel, bei Azotämien, Nierenerkrankungen steigt die Menge u. betrug bei ca. 50 Fällen 330—1140 mg. Der Quotient $N_{(Harnstoff)} : N_{(Total)}$, in der Norm 0,16, steigt deutlich u. war im Mittel in den genannten Fällen bis 0,27. Die Proben müssen mit frischem Speichel angestellt werden, da mit der Zeit fermentative Zers. des Harnstoffs zu erwarten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 755 bis 57. 1925.) OPPENHEIMER.

Constance Parhon, *Über den Cholesteringehalt der Follikelflüssigkeit des Ovariums.* Analysen nach der colorimetr. Methode von GRIGAUT. (C. r. soc. de biologie **93**. 1623—24. 1925. Jassy, Lab. de la clin. des malad. nerv. et ment.) OPP.

Jitsusaburo Sameshima, *Über die Theorie der Atmolyse.* Mathemat. Behandlung der Atmolyse bei Gasen mit zwei u. drei Komponenten. (Japan. Journ. of Chem. **2**. 33—44. 1925. Sendai, Tohoku Imperial Univ.) LOHMANN.

Carlo Barinetti, *Die spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungsmittel.* (*Klinische Untersuchung.*) Feststellung des Grundumsatzes u. der spezif. dynam. Wrkg. bei einer Nahrung aus 160 g Brot, 160 g Fleisch u. 10 g Butter bei verschiedenen Erkrankungen. (Arch. di patol. clin. e med. **4**. 201—12. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 86—87. 1925. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

Charles Richet, Öxner und **J. Richard**, *Ernährung von Fischen mit rohem und gekochtem Fleisch.* Wie bei Säugetieren (vgl. RICHET FILS u. MONCEAUX, C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1688: C. **1925**. II. 2067) ergaben sich auch bei Fischen in der Entw. der Gewichtskurve Vorteile zugunsten des rohen Fleisches. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 637—39. 1925.) OPPENHEIMER.

Kurt Scheer, *Hormone und Vitamine.* I. *Über die Wirkungsweise der Thymusdrüse auf das Wachstum.* Thymusdrüsenzusatz zu in Serum oder serumähnlicher Fl. befindlichem Kalbsmuskel oder Gelatine bewirkt erhebliche Verstärkung der Quellung, die in diesem Maße bei anderen Organzusätzen nicht beobachtet wird. Die nicht durch Änderung der [H'] bedingte Quellungssteigerung wird mit der wachstumfördernden Wrkg. von Thymus in Zusammenhang gebracht. (Jahrb. f. Kindhlk. **108**. 3. F. **58**. 79—86. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 113. 1925. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklin. Ref. ARON.) OPPENHEIMER.

Georg von Wendt, *Studien über das Vorkommen und die Bedeutung der A-Vitamingruppe.* Die A-Vitaminstoffe haben eine Bedeutung sowohl für den Zuwachs, die Entw. des jugendlichen Tieres, als auch für den Ca-P-Stoffwechsel u. anscheinend auch für die Tätigkeit der endokrinen Drüsen. Die Ausfallserscheinungen, die bei Abnahme der A-Vitaminmengen in den Nahrungs- u. Futterstoffen auftreten, deuten darauf hin, daß die Substanzen, welche die Gesamterscheinung der Avitaminose bei A-Stoffmangel bewirken, nicht ganz gleichmäßig zerstört werden. Die A-Stoffwrkg. der eingemachten Gemüse u. besonders der Tomaten, geht unabhängig von Witterung u. Jahreszeit allmählich zurück. Ihr Gehalt an diesen Stoffen ist schon recht früh im Winter beträchtlich reduziert. Wahrscheinlich lassen sich durch Änderung der üblichen Konservierungsverff. bessere Verhältnisse schaffen. Vf. konnte experimentell eine deutliche A-Stoff ergänzende Wrkg. des Lichtes feststellen, hauptsächlich auf den Einfluß des äußersten rechten Spektrums zurückzuführen. (Klin. Wchschr. **4**. 2389—90. 1925. Helsingfors.) FRANK.

C. H. Werkman, F. M. Baldwin und **V. E. Nelson**, *Immunologische Bedeutung der Vitamine.* V. *Resistenz der avitaminotischen Albinoratte gegen Diphtherietoxin. Bildung von Antitoxin und Blutdruckwirkungen.* (IV. vgl. Journ. of infect. dis. **34**. 447; C. **1925**. I. 983.) Ratten, die ohne Vitamin A oder B ernährt werden, sind gegen kleine Diphtherietoxindosen empfindlicher als n. Tiere. Die Erscheinung ist aber nicht auf ungenügende Antitoxin-B. oder -bindung zurückzuführen, son-

dern hängt mit der größeren Labilität des Blutdruckes zusammen. (Ber. ges. Physiol. **32**. 140—41. 1925. Ames, Dep. of bacteriol., zool. a. chem. Iowa state coll. Ref. SELIGMANN.) OPPENHEIMER.

L. F. Meyer und **E. Nassau**, *Über den Vitamingehalt der Frauenmilch.* Übereinstimmend mit FRANK (vgl. S. 788) fanden Vff., daß es mißlingt, bei ausschließlicher Fütterung von Hafer u. Frauenmilch, Meerschweinchen längere Zeit am Leben zu erhalten, während dies bei einer Fütterung mit frischer Kuhmilch u. Hafer beliebig lange möglich ist. Bei keinem der gestorbenen Tiere konnten aber die für den Meerschweinchenskorbut charakter. Zeichen gefunden werden. Das Nichtgedeihen u. der Tod der Meerschweinchen erwies sich in der Hauptsache als die Folge eines Eiweißmangels, der sich durch rechtzeitige Zufütterung von Eiweiß beheben ließ. Tiere, die bei ausschließlicher Frauenmilch- u. Haferernährung während 3—4 Wochen nicht gediehen waren, erhielten täglich 2% Plasmon als Zulage. Vom Tage der Eiweißzulage an setzte Gedeihen u. Gewichtszunahme der Tiere ein. Meerschweinchenmilch enthält 3mal soviel Eiweiß wie Frauenmilch, der hohe Eiweißgehalt der Nahrung scheint für das Wachstum des Meerschweinchens unerläßlich zu sein. Hieraus erklärt sich auch, warum die Entw. der Tiere bei Fütterung mit Kuhmilch, die nicht viel weniger Eiweiß enthält als Meerschweinchenmilch, ungestört vonstatten geht. Die Brauchbarkeit des Meerschweinchenvers. für die Prüfung eines Nahrungsmittels auf seinen antiskorbut. Wert scheint durch das Ergebnis obiger Verss. endgültig bewiesen. (Klin. Wchschr. **4**. 2380—83. 1925. Berlin, Waisenhaus u. Kinderasyl.) FRANK.

Anthony Bassler, *Eine quantitative Probe der verdauenden Kraft des Pankreas, leicht klinisch anwendbar. Volumproben für Pankreassaft und Gallensekret.* Annahme, daß Sekretionsstärke des Trypsins u. der Lipase parallel gehen der Amylase u. Feststellung der Diastasemenge nach einer modifizierten Ptyalinprobe von SMITH. (Arch. of. intern. med. **35**. 162—76; Ber. ges. Physiol. **32**. 92. 1925. Ref. VAN REY.) OPPENHEIMER.

C. M. Vonge, *Studien über die vergleichende Physiologie der Verdauung.* III. *Sekretion, Verdauung und Assimilation im Darme von Ciona intestinalis.* Im Darmkanal des Tieres werden nachgewiesen ein amylot. Ferment, das bei 64° zerstört wird u. ein Temp.-Optimum bei 42—43° hat, ferner ein lipolyt. u. ein sehr schwaches proteolyt. Ferment. Angaben über die Verteilung des Fetts u. Glykogens in den Körperteilen. (Brit. journ. of. exp. biol. **2**. 373—88. 1925; Ber. ges. Physiol. **32**. 49. Neapel. zool. Stat. u. Edinburgh. Dep. of Zool. Ref. CORI.) OPPENHEIMER.

Leo Strauss, *Beitrag zur Lokalisation und Größe der Stärke- und Celluloseverdauung beim Menschen.* 50% Ausnutzung der Cellulose bei Zulage von zartem Gemüse in der Norm. Schlechte Ausnutzung bei Pankreaskranken. Ort der Celluloseverdauung sicher zu einem Teil auch im Dünndarm. (Arch. f. Verdauungskrank. **34**. 288—302; Ber. ges. Physiol. **32**. 92. 1925. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Poliklin. Ref. SCHEUNERT.) OPPENHEIMER.

Richard Freise, *Ein Beitrag zur Physiologie des Wasserhaushalts beim fettsüchtigen Kinde.* Prüfung der W.-Ausscheidung nach Zufuhr größerer W.-Mengen bei n. u. fetten Kindern. Bei letzteren ist die Ausscheidung etwas vergrößert. *Thyreoidin*, $CaCl_2$ u. *Novasurol* wirken bei fetten Kindern stärker entwässernd als bei n. (Jahrb. d. Kindhlk. **58**. 180—94. **108**. 37. 1925. — Ber. ges. Physiol. **32**. 267. Berlin, Univ. Kinderkl. Ref. BEHRENDT.) OPPENHEIMER.

A. Schürmeyer, *Über die Harnbildung in der Froschniere.* VIII. Mitt. *Die Ausscheidung von Kochsalz und Glucose durch die in situ belassene Niere.* (VII. vgl. PLÜGERS Arch. d. Physiol. **208**. 604; C. **1925**. II. 1371). Die in situ belassene, künstlich durchströmte Niere eines n. oder pankreasdiabet. Froschs kann

ebenso wenig wie die isolierte Froschniere NaCl u. Glucose konzentrieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **210**. 759—62. 1925. Kiel, physiol. Inst.) OPPENHEIMER.

Jerome S. Leopold, Adolph Bernhard und **Harry G. Jacobi**, *Der Harnsäurestoffwechsel beim Kinde.* Graduelles Anwachsen des Proteinanteils in der purinfreien Kost erzeugt Anwachsen der Harnsäureausscheidung, bis zu einem individuell verschieden starken Maximum, über das hinaus weitere Proteinzugabe sogar zu einer Verminderung der Harnsäureausscheidung führen kann. (Am. jl. of dis. of childr.; Ber. ges. Physiol. **32**. 81. 1925. Ref. BACHSTEZ.) OPPENHEIMER.

H. Baar und **P. Freud**, *Über den Einfluß von Proteinkörperinjektionen auf den Stoffwechsel des Alkaptonurikers.* I. Mitt. Verss., die beim Alkaptonuriker im Harn vorkommende *Homogentisinsäure* durch Serum- bezw. Milchinjektionen zu beeinflussen. Jeder dieser Injektionen folgte prompt ein Abfallen der Homogentisinsäure, das nach einigen Tagen von einem neuerlichen Anstieg abgelöst wurde, ohne das ursprüngliche Niveau ganz wieder zu erreichen. Vf. konnte eine eindeutige Erklärung nicht geben, die weiteren Verss. vorbehalten bleiben muß. (Klin. Wchschr. **4**. 2388—89. 1925. Wien, St. Anna-Kinderspital.) FRANK.

Philipp Keller und **Melita Loeb**, *Über den Einfluß der Ultraviolett-Lichtbestrahlung auf die Acidität des Magensaftes.* Vff. konnten keinen eindeutigen Einfluß der Ultraviolettbestrahlung auf die Acidität des Magensaftes feststellen. (Klin. Wchschr. **4**. 2390—92. 1925. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

A. A. Horvath, *Die Wirkung von Ammoniak auf die Lungen.* Kaninchen atmen NH_3 in einer Konz. von 1,5—0,15 pro 1 l Luft ein. Temp. steigt an, es entwickelt sich das klin. Bild der Pneumonie. Meerschweinchen sind empfindlicher. Schädliche Grenzkonz. bei 0,25%. Gewöhnung an NH_3 gibt es nicht. Bei Injektion entstehen anaphylaxieartige Bilder. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22**. 199 bis 200. 1924; Ber. ges. Physiol. **32**. 94—95. 1925. Peking, Chem. dep. of med.) OPP.

I. Snapper, A. Grünbaum und **J. Neuberg**, *Über die Rolle der Niere bei dem Abbau der β-Oxybuttersäure.* Die Niere muß bei der β-Oxydation eine wichtige Rolle spielen, da sie auch fähig ist, die Ketten aromat. Fettsäuren durch Oxydation der β-CH_2-Gruppen zu verkürzen (SNAPPER u. GRÜNBAUM, Biochem. Ztschr. **150**. 12; C. **1924**. II. 1944). Bei lebhafter, wiederholter Durchströmung der Nieren von Schaf, Schwein, Hund, Kalb, Mensch mit Blut, das ca. 0,6‰ β-Oxybuttersäure (I) enthielt, wurde gefunden, daß 29—63% der zugesetzten I, die nach VAN SLYKE bestimmt wurde, verschwunden waren. Der Abbau erfolgt zu unbekannten Prodd.; in keinem Falle konnte Aceton oder Diacetsäure, die bei der Oxydation von I in der Leber entstehen, nachgewiesen werden. — Der grundsätzliche Unterschied zwischen der β-Oxydation in der Leber u. der Niere besteht auch darin, daß bei der Durchströmung der Niere mit Buttersäure weder Diacetsäure noch I gebildet werden. — Daß nicht alle Organe I abzubauen vermögen, beweist der Vers. von **E. Gluiter**, wonach dieser Abbau in der Lunge z. B. nicht statthat. (Biochem. Ztschr. **167**. 100—06. Amsterdam, Univ.) LOHMANN.

J. E. Abelous und **L. C. Soula**, *Cholesterinbildende Funktion der Milz. Neue Beweise.* Kontrolle des Cholesteringehalts des Femoralvenenbluts nach Ischiadikusreizung bei n. u. milzlosen Tieren, u. bei letzteren nach Injektion von Milzextrakt. Die Ergebnisse lassen auf die cholesterinogene Funktion der Milz schließen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1466—69. 1925. Toulouse, Lab. de physiol.) OPPENHEIMER.

A. Schwartz und **A. Oschmann**, *Untersuchungen über Muskelkreatin.* I. *Verursacht die Entnervung des quergestreiften Muskels eine Verminderung des muskulären Kreatins?* II. *Ist der Kreatingehalt während toxischer Kontrakturen im quergestreiften Muskel vermehrt?* Der Froschmuskel zeigt im aton. Zustand keine Verminderung des Kreatingehalts. Ebenso wenig läßt sich eine Änderung im Kontrakturzustand nach Nicotin, Veratrin, Coffein, NaCNS u. $CaCl_2$ nachweisen.

(C. r. soc. de biologie **93**. 1645—48. 1648—50. 1925. Straßburg, Inst. de méd. experim. et de pharmac.) OPPENHEIMER.

Ernst Mangold und **Constanze Schmitt-Krahmer**, *Über die Milchsäurebildung bei der Totenstarre glatter Muskeln.* I. Der Milchsäuregehalt des Taubenmagens wurde in der frischen Muskulatur sowie bis 20 Stdn. post mortem bestimmt. Der Anfangsgehalt betrug im Mittel 0,075%; das Maximum der Totenstarre war nach 1—3 Stdn. mit etwa 0,105% Milchsäure erreicht. Der Milchsäuregehalt nahm dann langsam ab, bis er nach 20 Stdn. wieder im Mittel etwa 0,072% war. Die mechan. Veränderung der glatten Muskulatur, der Verlauf der Totenstarreverkürzung u. die Härtezunahme stimmen zeitlich in befriedigender Weise mit der postmortalen Milchsäurebildung überein, so daß auch für die glatte Muskulatur ein ursächlicher Zusammenhang zwischen spontaner Anhäufung der Milchsäure u. Totenstarre zu bestehen scheint. (Biochem. Ztschr. **167**. 1—8. Berlin, Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochsch.) LOHMANN.

Otto Meyerhof und **K. Lohmann**, *Über den zeitlichen Zusammenhang von Kontraktion und Milchsäurebildung im Muskel.* Experimentell belegte Entgegnung auf die Einwände EMBDENS (Ber. ges. Physiol. **32**. 690 [Kongreßbericht], Rostock, Physiol. Kongreß) gegen die Richtigkeit der thermo-dynam. Vorstellungen der Muskelkontraktionsprozesse von HILL u. MEYERHOF. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **210**. 790—96. 1925. Berlin-Dahlem, Kais. WILHELM-Inst. f. Biol.) OPPENHEIMER.

Takeshi Hosoda, *Über die physiologische Wirkung des Histidinanhydrids und des Histidylhistidinesters. Histidylhistidin*, aus Histidinanhydrid hergestellt, wurde zu *Histidylhistidinmethylestertrichlorhydat*, $C_{13}H_{18}O_3N_6 \cdot 3HCl$, verestert. Dessen physiolog. Wrkg. auf die glatte Muskulatur ist ähnlich der des Histidinesters, jedoch etwa 7-mal schwächer. Die pharmakodynam. Wrkg. des Aminosäureesters wird also infolge der Verlängerung der Kette abgeschwächt, eine chem. schwer verständliche Tatsache. Das Histidinanhydrid erwies sich schwach wirksam, jedoch viel schwächer als Histamin. — Untersucht wurde die Einw. der Verbb. auf den Blutdruck, die glatte Muskulatur, den Dünndarm, sowie in Durchströmungsverss. u. mit der Wrkg. von Histidin u. Histidylhistidin verglichen. (Biochem. Ztschr. **167**. 221—26. Tokio, Kyoundo-Hosp.) LOHMANN.

Alexandre Cantacuzène, *Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Infusorien gegenüber Alkaloiden der Chinarinde.* Verss. mit Paramäcien, Colpidien usw., deren Beeinflussung durch *Chinin* u. *Chinoidin* festgestellt wird. (C. r. soc. de biologie **93**. 1600—01. 1925.) OPPENHEIMER.

Ch. Mattei, *Der allgemeine und Tag-Nacht-Rhythmus der Ausscheidung von subcutan beigebrachtem Emetinhydrochlorid durch den Harn.* Die Ausscheidung von Emetin (0,16—0,58 g in 3—6 Tagen) kann sich über 5—8 Wochen erstrecken. Wenn die unmittelbare Injektionswrkg. vorüber ist, d. h. wenn das in den Geweben gespeicherte Emetin zur Ausscheidung gelangt, wird Emetin in der Hauptsache in den Nachtportionen des Harnes gefunden. (C. r. soc. de biologie **93**. 1449—52. 1925. Marseille.) OPPENHEIMER.

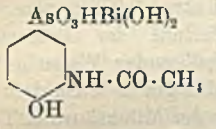
Kurt Tauber, *Über die klinische Auswertung von Hypophysenhinterlappenpräparaten.* Das aus Hypophysenhinterlappen hergestellte *Glanduitrin* (Herst. RICHTER & Co., Budapest) bewährte sich hinsichtlich seiner diureschemmenden u. gallenblasenkontrahierenden Wrkg. ((Wien. klin. Wchschr. **38**. 1377—78. 1925. Wien, Krankenh. Wieden.) FRANK.

Torald Sollmann und **J. D. Pilcher**, *Organische, Eiweiß- und kolloide Silberpräparate.* III. *Ist kolloidales Silber als Antisepticum wirksam?* (II. vgl. Journ. of lab. a clin. med. **8**. 301; C. **1925**. II. 1190.) Antisept. Wrkg. organ., kolloidaler u. Eiweiß-Ag-Verbb. ist durch die Ag-Ionen bedingt. (Journ. of lab. a clin. med.

10. 38—42. 1924; Ber. ges. Physiol. 32. 146. 1925. Cleveland, Dep. of pharmac.; Ref. PERUTZ.) OPPENHEIMER.

E. A. Molinelli, *Wirkung von Arsenverbindungen bei Mumpsinfektion. Sulfarsenol* u. *Salvarsan* sind bei Mumps ohne Einfluß u. können auch die Folgeerkrankungen nicht verhüten. (C. r. soc. de biologie **93**. 1640—41. 1925. Buenos Aires, Hôpital Muniz.) OPPENHEIMER.

C. Levaditi, *Neue Untersuchungen über die Chemotherapie der Syphilis.* Das bas. Acetyloxyaminophenylarsinat des Wismuts (nebenstehende Formel) entfaltete in einer Menge von 0,041 g pro kg Lebendgewicht bei experimenteller Tiersyphilis Heilwrkg. Behandlungsverss. der menschlichen Syphilis mit diesem Präparat, das sich gut injizieren läßt, verliefen erfolgreich. (Lancet **210**. 215—17. Paris, Pasteursches Inst.) HÜCKEL.



J. B. Christopherson und **S. Roodhouse Gloyne**, *Die biochemische Wirkung intravenöser Antimonyltartratinjektionen.* Patienten, denen mehrfach intravenöse Einspritzungen von Antimonyltartrat gemacht wurden, zeigten eine erhöhte Empfindlichkeit gegen nicht toxische Dosen. Es wird eine Veränderung im Eiweißstoffwechsel angenommen. Ein infolge versehentlich zu hoher Dosis verstorbener Patient zeigte Parenchymdegenerationen in Leber u. Nieren. Ähnliche Veränderungen wurden auch in Experimenten mit Kaninchen festgestellt. (Lancet **210**. 227—29. London, Hospital für Herz- u. Lungenkrankheiten.) HÜCKEL.

F. W. Oelze, *Weitere Mitteilung über „Albert 102".* Vf. kann die schlechten Erfahrungen mit „*Albert 102*", die SCHAFER (vgl. S. 1450) gemacht hat, bestätigen. Die klin. Wrkg. ist so ungenügend, daß über $^1/_3$ der Fälle mit *Salvarsan* weiter behandelt werden mußte. „Albert 102" ist nicht einmal ein zuverlässig brauchbares Mittel für eine sterilisierende Oberflächentherapie. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 2122—23. 1925. Leipzig, Univ.) FRANK.

C. Levaditi und **S. Nicolau**, *Die therapeutische Wirkung des Gold-Natriumhyposulfitdoppelsalzes bei Spirillosen und Spirochätenerkrankungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **181**. 163. 1925; C. **1925**. II. 1541). Das Gold-Natriumhyposulfit-Doppelsalz wirkt bei Hühnerspirillose auch prophylakt. Prüfungen in vitro, die feststellen sollten, ob sich mit Au ähnliche Substanzen bilden wie beim Bi in der Art der „Bismoxyle" (vgl. Ann. Inst. Pasteur **28**. 179; C. **1924**. II. 80) führten zunächst zu dem Ergebnis, daß *AuCl* in vitro-Verss. keine spirilliciden Wrkgg. hat. (C. r. soc. de biologie **93**. 1571—73. 1925.) OPPENHEIMER.

Franek, *Sulfartan, ein neues Hypertensionsmittel.* Klin. Bericht über *Sulfartan* (Herst. MERZ & Co., Frankfurt a. M.), eine Kombination aus S, $NaNO_2$ u. Atropinmethylnitrat. Das Präparat übt eine starke, blutdrucksenkende Wrkg. aus, es ist kontraindiziert bei akuten Nephritiden, Oedemen u. Herzschwäche. (Dtsch. med. Wchschr. **51**. 2121—22. 1925. Leipzig, Univ.) FRANK.

H. Busquet und **Ch. Vischniac**, *Wirkungsidentität des aktiven Prinzips des Ginsters auf Herz und Gefäße mit dem Adrenalin.* Blutdrucksteigerung, paradoxe Wrkg. nach Yohimbinbehandlung, Synkope des Herzens am chloroformierten Tier usw. treten nach Zufuhr des akt. Prinzips des Ginsters (vgl. auch C. r. soc. de biologie **87**. 1116; C. **1923**. I. 788) in gleicher Weise auf wie nach Adrenalin. Eine indirekte Adrenalinwrkg. (Ausschüttung aus den gereizten Nebennieren) wird durch Nebennierenexstirpation ausgeschlossen. (C. r. soc. de biologie **93**. 1434 bis 1436. 1925.) OPPENHEIMER.

Louis Bouisset, *Pharmakodynamische Wirkung des Camphers auf Herz und Muskel.* Es wird über tonisierende Effekte am Warm- u. Kaltblüterherzen, über Erregbarkeitserhöhung des Muskels bei direkter Reizung berichtet, wenn die Test-

objekte durch die Nährlsg. mit *Campher* in Berührung kommen. (C. r. soc. de biologie **93.** 1474—75. 1925. Toulouse, Labor pharmacodyn. de l'Univ.) OPP.

Fernand Mercier und **L. J. Mercier**, *Wirkung des Sparteins auf den Herzbeschleunigungsapparat. Spartein* setzt sowohl die Erregbarkeit des Vagus wie des Accelerans herab. Verss. am Hund. (C. r. soc. de biologie **93.** 1468—70. 1925. Paris, Lab. de pharmac. et mat. méd. Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Emile Sergent, *Folgekrankheiten der Atmungsorgane nach Kampfgasvergiftungen.* Zur Beobachtung kamen alle Arten von Erkrankungen der Atmungsorgane. Feststellung von 3 besonderen Typen. Ablehnung der Ansicht, daß Lungentuberkulose eine unmittelbare Folge der Gasvergiftung sein könne. (Presse méd. **33.** 201—05; Ber. ges. Physiol. **32.** 160. 1925. Ref. FLURY.) OPPENHEIMER.

Victor Hion-Jon, *Der Einfluß des Alkohols auf die endokrinen Drüsen.* Histolog. Unters. der Hypophyse, Schilddrüse, Nebennieren bei akuter u. chron. *Alkoholvergiftung.* (Folia neuropathol. estoniana **3/4.** 288; Ber. ges. Physiol. **32.** 116. 1925. Dorpat, Nerv. clin. Ref. JULIUSBURGER.) OPPENHEIMER.

Robert F. Le Guyon, *Giftigkeit einiger Alkaloide für das Beuteltier. Chlorid gehalt vor und nach Injektion.* Es werden die tödlichen Dosen für *Strychninsulfat, Atropinsulfat, Nicotin, Pilocarpin-* u. *Morphinhydrochlorid* festgestellt. Strychnin u. Nicotin senken den Blutchlorgehalt etwas, die anderen 3 heben ihn deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **181.** 820—21. 1925.) OPPENHEIMER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Tschirch, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der galenischen Pharmacie.* (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie **3.** 8—13. Bern. — C. **1925.** II. 1772.) SP.

P. Durocher, *Extraktion der Alkaloide.* Zusammenfassende Darst. mit Abbildungen. (La Nature **1926.** 37—40.) JUNG.

W. Unger, *Ein Beitrag zur anatomischen Kenntnis der Kräuterdrogen.* (*Herb. Polygoni.*) Botan. Beschreibung u. Abbildungen. (Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Ges. **263.** 506—13. 1925.) GROSZFELD.

C. Mannich und **K. Curtaz**, *Zur Kenntnis des Albumosesilbers.* Vff. prüfen die Angaben von UTZ (Pharm. Ztg. **69.** 757; C. **1924.** II. 1712) über die Unters. des Zerteilungsgrades von *Albumosesilberpräparaten* nach, kommen hierbei jedoch zu anderen Ergebnissen. Die nach OSTWALD hergestellten Ultrafilter lieferten bei allen untersuchten Präparaten gleich stark gefärbte Filtrate; diese Filter sind wegen der Schwierigkeit, gleichmäßige Imprägnierung zu erzielen, zu vergleichenden Unterss. nicht verwendbar. Mit gutem Erfolg benutzen Vff. dagegen die schon früher (MANNICH u. WIPPERLING, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **40.** 12; C. **1921.** II. 321 u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **30.** 348; C. **1921.** II. 159) verwandten Kollodiummembranen als Ultrafilter, welche (ohne Saugvorr.) in 15 Stdn. ca. 10 ccm Filtrat lieferten. Die Filtrate sind farblos, nicht weil das Albumosesilber vollständig zurückgehalten wird, sondern weil der Farbstoff von den Kollodiummembranen adsorbiert wird. Am Licht verfärben sich die Filtrate (in dunklen Gläsern auffangen!). Die Filtrate enthielten bei allen untersuchten Präparaten sowohl Ag als auch eiweißartige Stoffe. Der Ag-Gehalt war stets geringer als in der aufgegossenen Lsg. von Argentum proteinicum; 60—90% des Ag waren zurückgehalten. Da das Protargol eine Mittelstellung zwischen allen untersuchten Präparaten einnahm, trifft die Behauptung von UTZ, daß Protargol eine Sonderstellung bzgl. des Zerteilungsgrades des Ag einnimmt, nicht zu. Ebensowenig ergab sich aus der Eiweißdurchlässigkeit eine Sonderstellung des Protargols. — Die gleichen Ergebnisse wurden mit Dialysierungsverss. erhalten. Benutzt wurden hierzu Dialysierhülsen aus Pergament (SCHLEICHER u. SCHÜLL), wie sie für die Abderhalden-

sche Rk. verwandt werden. Auch durch diese viel dichtere Membran waren in allen Fällen Eiweißstoffe u. Ag hindurchgewandert. Auch hier verhielt sich Protargol nicht anders als die Ersatzpräparate. — Ein anderer Unterschied des Protargols von den Ersatzpräparaten ergab dagegen die Best. der Löslichkeit. Protargol ist bis auf Spuren völlig löslich; die Ersatzpräparate hinterließen Rückstände von 0,12 bis zu 1,4%. (Arch. d. Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges. **263.** 669—74. 1925. Frankfurt a. M., Univ.) ZANDER.

C. Morton, *Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse von Kaffeincitrat.* Zur Kontrolle der Literaturangaben, daß Kaffeincitrat nur eine Mischung bezw. eine unbeständige Verb. sei (Brit. Pharmakopöe 1914, Arzneivorschrift der Vereinigt. Staaten, Brit. Pharmaziekodex, Remington, Caspari) wurde der Grad der Hydrolyse gemessen, der sogar in gesätt. Lsg. prakt. 100% ist. Da die freie Citronensäure häufig unverträglich ist, sollte Kaffeincitrat nicht mehr verordnet werden. — Die Dissoziationskonstante des Kaffeins wurde elektrometr. zu $6,8 \cdot 10^{-13}$ bei 37° bestimmt, stark abweichend von früheren Ergebnissen. — Die *Hydrolyse von Kaffeinhydrochlorid* folgt nicht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Seine hydrolyt. Konstante wurde zu $4,8 \cdot 10^{-[illegible]}$ im Durchschnitt ermittelt. Die Dissoziationskonstante der Citronensäure wurde aus den von WHITE u. JONES (Amer. Chem. Journ. **44.** 159; C. **1910.** II. 1451) angegebenen Daten extrapoliert. Der Durchschnittswert für die hydrolyt. Konstante des Kaffeincitrats war 51,9. (Pharmaceutical Journ. **116.** 78—81. Chelsea, School of polytechn. Pharmacy.) HARMS.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln und Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln.* (Vgl. S. 1234.) Weitere Ergebnisse. Besprochen werden: *Schnupfenmittel für Kaninchen „Arusa"* (wss. Lsg. von $KClO_3$), *Bandwurmpulver „Pusta"* (Kamala u. Arekanußpulver), *Gallensteinpulver* (KNO_3 + NaCl), *Carcisinatio* (Pflanzenpulver mit Süßholzsaft), *Antitoxinal* (wss. Lsg. mit 0,4% Rückstand aus K_2CrO_3 u. CH_2O), *Magalia* (Lsg. von Pflanzenauszügen mit NaBr + CH_2O), *Eucorsan männlich* (Lecithin, Ca-Glycerophosphat, Fe-Chinincitrat, Colaextrakt, Hämoglobin, SiO_2, Blutsalze, getrocknete Hoden, Bindemittel), *Priebes Reinigungskur* (Gemisch zahlreicher Drogen), *Matador* (CH_2O + Chinosol + $B(OH)_3$, *Dr. Franks Nervenspiritus* (alkoh. Lsg. von Salicylsäuremethylester u. Campher, kein Menthol), *Antirheumin-Tabletten* (Acetylsalicylsäure + Li-Salicylat + wenig Chininsalz), *Lecithin-Kola-Kraft-Tabletten, 1000,* ein Mittel gegen Rheumatismus (36,3% Rückstand, hauptsächlich Harnstoff u. Glycerin), *Arnicitin,* Mittel gegen Keuchhusten, A.-armer Arnika-Extrakt. *Antiseptikum Frebar* (6% Seife, wenig CH_2O), *„Remedio" Gicht- u. Rheuma-Tropfen, Nerven- u. Neuralgie-Tropfen, Schmerzstillende Tropfen, Ferina* (Lsg. von Eieralbumin u. Ca-Acetotartrat mit Glycerin u. Essig), *Voraxfinis-Pulver* (Sb_2S_3 + S + Zucker), *Ozona Fichtennadelbäder* (Latschenkieferöl, NaCl, Na_2CO_3), *Nervinum Dr. Weil* (90% KBr, 3% Fe_2O_3, Hämoglobin u. anderer Eiweißstoff), *Migränex* (1 g NH_4Br), *Rheumasopan* (Kaliseife mit Menthol u. Salicylsäure), *Dr. Jürgens Wurmkur* (Arekanuß, Ricinusöl), *Wurmschokolade* gleicher Herkunft (mit Arekanuß), *Abführschokolade* (mit Sennesblätterpulver), *Verstärktes Cholerapulver* (*Stopfschokolade*) (mit Tannin), *Gonosin-Kapseln* (mit Copaivabalsam), *Hämoran* (Ka-Na-Tartrat, S, Sennesblätterpulver), *Antigastrin* ($NaHCO_3$, Weinsäure, Fenchelöl), *Magnetan* (Ferrolactat), *Koisan-Sicherheitszäpfchen* (Kakaobutter mit Borsäure), *Wismutal 702* ($BiONO_3$), *Noa's Keuchhustensaft* (schwarzer Johannisbeersirup), *Dr. Buflebs Rheumatee* (Pflanzengemisch), *Frigolin* (Lecithin, Ca-Lactat, Fe_2O_3, Eiweiß, Milchzucker, Saccharose, Talcum), *Hämasal, Salvito, Nervosin.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50.** 374—78. 1925. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

Heinrich Lüers und **Franz Weinfurtner**, *Über die Wirksamkeitsbestimmung gewerblicher Desinfektionsmittel.* Es wird eine „Normalmethode" zur Best. der Wrkg. von Desinfektionsmitteln ausgearbeitet; die Wrkg. des Desinfektionsmittels

wird an Hefesuspensionen ermittelt. Als Kontrollmaß wird die Wrkg. von reinem Phenol benutzt. — *Phenol.* Die Reinheit der Krystalle muß durch Best. des F. (42,5°) nachgeprüft werden. Man stellt sich eine etwa 5%ig. Lsg. her, bestimmt deren Gehalt durch Titration mit Br nach MANCHOT u. OBERHAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 32; C. **1924.** I. 1418) u. verdünnt so, daß die Lsg. genau 1%ig ist, was nochmals durch Titration geprüft wird. Die Wrkg. dieser 1%ig. Phenollsg. wird gleich 1 gesetzt u. die Wrkg. der übrigen Desinfektionsmittel durch einen entsprechenden Koeffizienten angegeben. — Als Prüfungsobjekt wird die Reinzucht von *Saccharomyces cerevisiae* verwendet. Die Reinzucht in Bierwürze wird genau beschrieben. — Ausführung der Best. Von der im Pasteurkolben abgesetzten Hefe wird die überstehende Würze abgegossen u. nach Waschen der Hefe eine Suspension hergestellt, von der 0,1 ccm mit der Desinfektionslsg. gemischt werden. Die genauen Angaben sind im Original nachzulesen. Mit dieser Mischung werden nun neue sterile Würzen geimpft u. zwar derart, daß nach verschiedenen Einwirkungszeiten des Desinfiziens (1, 2, 3, 5, 7, 9, 12 u. 15 Min.) je ein Würzekolben geimpft wird. Diese Kolben läßt man nun im Brutschrank bei 25° 8 Tage lang stehen u. beobachtet den Eintritt der Gärung in den einzelnen Kolben. Für Phenol in einer Verd. 1 : 100 ergab sich, daß in den meisten Fällen die Hefe noch Wachstum zeigte, wenn die Lsg. nur 3 Min. auf sie eingewirkt hatte, während eine 5 Min. dauernde Einw. der Hefe jede Wachstumsmöglichkeit genommen hatte. Dieser „Tötungswert" der Phenollsg. 1 : 100 (d. h. also „Leben nach 3 u. Tod nach 5 Min.") wird gleich 1 gesetzt. Wenn also die Lsg. eines Desinfektionsmittels in der Konz. 1 : 2300 den gleichen „Tötungswert" ergibt wie diese Phenollsg., so berechnet sich der als Maß der Desinfektion geltende Koeffizient zu $K = 2300 : 100 = 23$. — Mit steigender Konz. findet man eine starke Vergrößerung der an sich geringen Wrkg. des Phenols. — Es wurden folgende Koeffizienten ermittelt: *Ammoniumbifluorid* ca. 0,4, *Kieselfluorwasserstoffsäure* 0,4, *Pyricit* 0,4, *Formaldehyd* 0,9; *Phenol* 1,0, *Ameisensäure* 1,6, *Antiformin* 3,3, *Radoform* 3,3, *Mianin* 5, *Benzoesäure* 5, *Aktivin* 8, *Chloramin* 9, *Pantosept* 11—13, *Novocit* 12—13, *Schweflige Säure* 25, *Magnocid* 30, *Salicylsäure* 35, *Chlorkalk* 35, Akt. *Chlor* 65, *cyclo-Tellurodimethylpentan* 4,4, *Diketon* ca. 80, *Sublimat* 110, *Caporit* 120. (Wchschr. f. Brauerei **43.** 25—29. 35—39. 45—49. München, Wiss. Stat. f. Brauerei.) HESSE.

H. K. Mulford Company, Glenolden, Pennsylvania, übert. von: **Peter Masucci**, Nerwood, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung eines blasenziehenden Mittels aus der Rhuspflanze.* Man extrahiert Blätter, Stengel oder Wurzeln der Rhuspflanze mit Fettlösungsmm., wie Bzn., Chlf., Ä. oder CCl_4, filtriert den Auszug u. dampft ihn zur Trockne ein. — Z. B. werden Blätter von *Rhus toxicodendron* (Giftsumach) wiederholt mit reinem Bzn. ausgezogen. Der Auszug wird durch Filtrierpapier filtriert u. mit Fullererde bis zur Entfärbung geschüttelt, erneut filtriert, das Bzn. im Vakuum abdest. u. der konz. Auszug zur Trockne eingedampft. Das Prod. enthält den wirksamen Bestandteil (*Cardol?*) frei von Harzen, Gerbstoffen, Chlorophyll, Kohlenhydraten u. anorgan. Bestandteilen. Es ist von fettiger oder wachsartiger Beschaffenheit, hat einen bestimmten F., VZ., J-Zahl, ist unl. in A., l. in Ä., Bzn., CCl_4, Chlf., Aceton, in h. Baumwollensamenöl, Olivenöl, Mandelöl u. wird der Luft oder dem Sonnenlicht ausgesetzt unter Färbung u. Verlust der blasenziehenden Eigenschaften oxydiert. Es findet in Ölen gel. als *Vesicans* therapeut. Verwendung. Prodd. von analogen Eigenschaften erhält man aus anderen Pflanzen der Gattung Rhus, wie *Rhus vernix L.* (Rhus venenata D. C.) u. *Rhus diversiloba T* u. *G.* (**A. P. 1559340** vom 16/4. 1922, ausg. 27/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Eli Lilly and Company, übert. von: **Josiah K. Lilly**, Indianopolis, Indiana, V. St. A., *Herstellung eines Arzneimittels.* Man mischt gleiche Gewichtsmengen

2-Phenylchinolin-4-carbonsäure u. dessen *Hydrojodid* u. formt die Mischung zu Tabletten oder füllt sie in Kapseln. — Das Prod. findet innerlich therapeut. Verwendung bei chron. *Arthritis*. Es wirkt stärker analget. als das *Hydrojodid* für sich allein u. ruft weniger leicht Jodismus hervor als das reine Salz. (**A. P. 1562459** vom 5/3. 1925, ausg. 24/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Richard Deutschmann und **Wilhelm Kotzenberg**, Hamburg, *Heilserum gegen Krebsgeschwülste u. dgl.* Zu dem Ref. nach E. P. 216014 u. A. P. 1500985; C. **1925**. II. 1778 ist nachzutragen, daß das *Serum* zwecks Verhinderung der bei Injektionen nicht selten auftretenden schweren anaphylakt. Erscheinungen, besser in Tablettenform per os verabreicht wird. (**D. R. P. 424188** Kl. 30h vom 9/5. 1922, ausg. 18/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Wilhelm Lenz**), Biebrich a. Rh., *Nährboden für Influenzabacillen und Impfstoffe aus diesen.* (**D. R. P. 424197** Kl. 30h vom 30/11. 1920, ausg. 18/1. 1926. — C. **1925**. I. 989.) SCHOTTLÄNDER.

E. R. Squibb & Sons, Manhattan, New York, übert. von: **Ferdinand William Nitardy**, Brooklyn, New York, V. St. A., *Verfahren zum Verhindern von Zersetzungen des Vitamins A in Lebertran.* Man behandelt u. lagert die das Vitamin A enthaltenden Stoffe, wie *Lebertran*, unter Ausschluß von Luft-O_2. — Man füllt z. B. den Lebertran nach der Filtration in geeignete Gefäße vollständig ein, gießt einen Teil des Öles ab u. ersetzt ihn durch indifferente Gase, wie CO_2 oder N_2. Das Verf. ist in analoger Weise auf Lebertran haltige Präparate, wie Emulsionen, anwendbar. Während der Gehalt an Vitamin A in bestem Lebertran des Handels nur das 100-fache des in Butterfett enthaltenen Vitamins beträgt, enthält das unter Luft-O_2-Ausschluß gelagerte Öl gegenüber dem Butterfett die 250-fache Menge an Vitamin A. (**E. P. 214238** vom 7/4. 1924, ausg. 4/6. 1924. A. Prior. 9/4. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Leo Mandelstamm, New York, V. St. A., *Zahnreinigungsmittel*, bestehend aus neutralen Schleif- u. Reinigungsmitteln, sowie Salzen des *V* u. *Ba*. — Zu einem Gemisch von gepulvertem $CaCO_3$, gepulvertem KCl, Zucker, weißer Seife, einigen Tropfen Phenol, Nelkenöl, Zimtöl u. W. gibt man z. B. eine wss. 22%ig. VCl_3-Lsg. sowie eine Lsg. von Spuren $BaCl_2$ in Glycerin. Das Prod. hat antisept. u. baktericide Wrkg. (**A. P. 1559722** vom 28/10. 1924, ausg. 3/11. 1925.) SCHOTTL.

G. Analyse. Laboratorium.

F. v. Krüger, *Eine einfache Vorrichtung zum Füllen von Mikrobüretten.* Auf die Bürette wird ein kleiner Gummiballon aufgesetzt u. unterhalb des Ballons, etwa 5 cm oberhalb des Teilstrichs 0, in der Bürettenwand ein kleines Loch von 3—4 mm Durchmesser geblasen. Zum Füllen der Bürette wird die Spitze derselben bei geöffnetem Hahn in die Titrierfl. getaucht, der Ballon zusammengedrückt, das Loch mit einem Finger verschlossen u. die Fl. aufgesaugt. (Biochem. Ztschr. **167**. 66—67. Rostock, Univ.) LOHMANN.

Harold Lowe, *Neuer Destillationsaufsatz für den Kjeldahlapparat.* Es wird durch die Mitte des Aufsatzes der Stiel eines Hahntrichters geführt. (Analyst **50**. 605. 1925.) RÜHLE.

E. Rousseau, *Photochemische Prüfung zur Bestimmung der Durchdringungsfähigkeit gewisser Körper für ultraviolette Strahlen.* Angabe einer Methode, um mit einem Jodstärkepapier die Durchdringungsfähigkeit verschiedenster Stoffe zu messen. Als Beispiel wurden geprüft: Quarzglas, gewöhnliches Glas, dest. W., $MnCl_2$-Lsg., Serum u. Olivenöl. (C. r. soc. de biologie **93**. 1480—82. 1925. Paris, Ecole de puericult.) OPPENHEIMER.

E. Rousseau, *Über die Umwandlung der Stärke in der Jodstärke, die der Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgesetzt ist.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betrachtet die Bedingungen, unter denen die einzelnen Farbstadien des beschriebenen Testpapiers entstehen. (C. r. soc. de biologie **93.** 1482—83. 1925.) OPP.

Wojciech Swietoslawski und **Witold Romer**, *Über einen neuen ebullioskopischen Apparat.* Vf. beschreibt einen App. zur Best. der Siedepunktserhöhung, mit dem Temperaturunterschiede von $\pm 0{,}0015^0$ noch genau feststellbar sind. Das Ebullioskop ist eine Verbesserung des Beckmannschen Thermometers. Das zur Siedepunktsbest. gelangende Prod. wird in einer Kugel erwärmt, von der zwei Röhren (eine unterhalb, die andere seitlich, oberhalb) mit dem Beckmannschen Thermometer in Berührung gelangen u. auf diese Weise für eine gleichmäßige Erwärmung sorgen. (Roczniki Chemji **5.** 96—100. 1925.) W. HAAS.

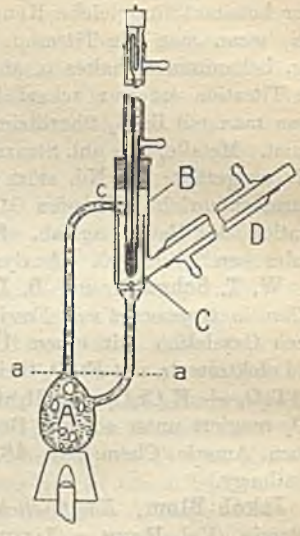


Fig. 4.

Julius Grant, *Die Bestimmung der Wasserstoffionen. Einige praktische Bemerkungen über die Calomelelektrode.* Vf. berichtet über seine prakt. Erfahrungen über das Arbeiten mit der *Calomelelektrode.* (Brewers Journ. **61.** 621—22. 1925.) RÜHLE.

E. Ott, *Fortschritte in der exakten und technischen Gasanalyse.* Ausführliche Erläuterung u. krit. Erörterung der Absorptions- u. Verbrennungsmethoden, Beschreibung der geschlossenen, teilweise vom Vf. ausgearbeiteten Apparatur für exakte u. techn. Analyse, sowie der entsprechenden Arbeitsweise unter Beifügung der verschiedensten Beispiele u. Vergleich exakter u. techn. Methoden an Hand der damit erzielten Ergebnisse. (Vgl. auch Gas- u. Wasserfach **68.** 367; C. **1925.** II. 2008.) (Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **6.** 1—18.) WOLFFRAM.

Bodo Hoche, *Luftfeuchtigkeitsmessungen.* Vf. bespricht die einschlägigen Begriffe, wie den Sättigungsdruck, die relative Feuchtigkeit u. a., die Hygroskopizität des Zuckers u. App. zur Best. der Luftfeuchtigkeit. (Zentralblatt f. Zuckerind. **33.** 1557—58. 1925. Braunschweig.) RÜHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Atkinson, *Die maßanalytische Bestimmung löslicher Sulfate mit Bariumchlorid und Kaliumstearat.* Das K-Stearat wird in wss.-alkoh. Lsg. verwendet; man löst etwa 3 g reine Stearinsäure in 22—23 ccm 0,5-n. alkoh. KOH-Lsg. u. etwa 100 ccm neutralen A. von 95% unter Erwärmen, neutralisiert gegen Phenolphthalein, füllt mit neutralem A. zu 450 ccm auf u. gibt 50 ccm W. zu, so daß die Lsg. etwa 85% A. enthält; man stellt sie ein gegen 0,1-n. $BaCl_2$-Lsg. Dazu gibt man zu 50—60 ccm W. 5,5 ccm der $BaCl_2$-Lsg. u. 15 Tropfen des Indicators; als geeignet erwies sich der allgemeine B. D. H.-Indicator u. Bromthymolblau, besonders jener; die Färbung der Lsg. ist jetzt gelb. Nun gibt man 25 ccm der Stearatlsg. zu, schüttelt u. läßt $^1/_2$ Minute stehen; ist die Färbung noch nicht deutlich blaugrün, so stellt man sie durch Zugabe von Stearatlsg. (je 0,25 ccm) her u. titriert dann tropfenweise mit $BaCl_2$-Lsg. zurück, bis die Färbung gerade wieder gelb geworden ist. Die Ergebnisse der Verss. sind nun: Eine wss. Lsg. von K-Stearat reagiert gegen den allgemeinen B. D. H.-Indicator alkal. u. scheidet mit $BaCl_2$-Lsg. Ba-Stearat aus, wobei die Lsg. neutral wird, wenn sämtliches Stearat gefällt ist.

In Ggw. von Alkalisulfaten fällt zuerst sämtliche SO_4 als $BaSO_4$ aus. Bei maßanalyt. Titrationen wird der Endpunkt erreicht, bevor die theoret. erforderliche Menge $BaCl_2$ zugefügt ist u. es schwankt diese Abweichung mit den Konzz., ist aber konstant für gleiche Konzz. Die Best. von Sulfaten in Lsg. wird daher möglich, wenn man die Titration einer Sulfatlsg. unbekannten Gehaltes mit der einer Lsg. bekannten Gehaltes u. angenähert derselben Konz. verbindet. Der Endpunkt der Titration ist nur scharf in ziemlich verd. Lsgg. (0,05-n. oder schwächer) u. wenn man mit $BaCl_2$ übertitriert u. den Überschuß daran mit K-Stearatlsg. zurücknimmt. Metalle, die unl. Stearate bilden (Al, Zn, Ca, Mg) werden zunächst quantitativ ausgefällt; der Nd. stört die weitere Titration der Sulfate nicht. Die Fehlergrenze entspricht 1 Tropfen 0,01-n. (0,05 ccm); sie hängt deshalb von der Gesamttitration mit $BaCl_2$-Lsg. ab. Eine Titration von 10 ccm entspricht daher einem Fehler von 1 auf 200. (Analyst **50**. 590—600. 1925.) RÜHLE.

W. T. Schrenk und **B. L. Browning**, *Die elektrometrische Bestimmung von Tellur in Gegenwart von Ferrieisen, Selen und Kupfer.* *Te* kann schnell u. genau durch Oxydation mit einem Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ bestimmt werden, letzterer wird elektrometr. mit $FeSO_4$ titriert. Die Oxydation vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3H_2TeO_4 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

SeO_2 reagiert unter solchen Bedingungen nicht mit $K_2Cr_2O_7$. Auch Cu stört nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 139—40. Rolla [Missouri], School of Mines and Metallurgy.) JOSEPHY.

Jakob Blom, *Empfindliche und spezifische Reaktionen auf Nitrat und Hydroxylamin.* (Vgl. HAHN u. JAEGER, S. 985). Zum *Nachweis von Nitrat u. Hydroxylamin* bei Abwesenheit von Nitrit wird bei Ggw. von Mineralsäuren durch Na-Acetat abgestumpft, mit Essigsäure im Überschuß versetzt, zu 5 ccm der essigsauren Lsg. je 1 ccm der Lsgg. von 10 g Sulfanilsäure in 1000 ccm 30%ig. Essigsäure u. von 3 g α-Naphthylamin in 700 ccm W. zugegeben. Nitrit gibt sich dabei durch Rotfärbung zu erkennen; findet keine Rotfärbung statt, tritt auf Zusatz von einem Stück Zn oder einigen cgZn-Staub bei Ggw. von Nitrat eine langsam sich steigernde Rotfärbung ein, verursacht durch Red. des Nitrats zu Nitrit u. B. des Azofarbstoffs, der sich bei größeren Mengen von Nitrat abscheidet. — Zur Prüfung auf Hydroxylamin bei Abwesenheit von Nitrit wird die ursprüngliche essigsaure Lsg. mit 1—2 ccm der Lsg. von Sulfanilsäure u. mit $^1/_2$ ccm der Lsg. von 1,3 g J in 100 ccm Eg. versetzt, der J-Überschuß durch eine Lsg. von 2,5 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ in 100 ccm W. entfernt; bei Ggw. von Hydroxylamin gibt Zugabe von α-Naphthylamin Rotfärbung. — Bei Ggw. von Nitrit muß die HNO_2 vor der Prüfung auf Nitrat u. Hydroxylamin entfernt werden, u. zwar durch Zers. der durch Diazotierung von Sulfanilsäure gebildeten p-Diazobenzolsulfosäure. — Die Methode wurde bei *Bodenunterss.* angewandt. — Mit Hilfe des Grießschen Reagens (Sulfanilsäure + α-Naphthylamin) können noch 0,001 mg Nitrit im l nachgewiesen werden. Eine Lsg., die 1 mg Nitrat im l enthält, liefert noch sichere Ergebnisse. — Hydroxylamin läßt sich noch bei einer Konz. von 0,01 mg/l mit Sicherheit nachweisen, 0,003 mg/l lassen sich noch deutlich erkennen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. 121 bis 125. Kopenhagen, Kong. Verterinär og Landbohöjskole.) BUSCH.

H. W. Estill und **R. L. Nugent**, *Ein neuer Nachweis für Aluminium.* Wenn Lsgg. von *Al-Salzen* mit NH_4OH alkal. gemacht werden, wird durch *Alkannatinktur* ein purpurfarbener Lack ausgefällt, der an der Oberfläche der Lsg. eine kompakte M. bildet u. die Fl. selbst farblos läßt. Innerhalb von 10% Fehlergrenze gibt das Vol. des Nd. in ccm die Anzahl mg Al in der Lsg. an. Vff. geben folgendes Verf. zum Nachweis des Al an: Der zu untersuchende Nd. wird auf dem Filter in 6-n. H_2SO_4 gel., zu dem im Meßzylinder befindlichen Filtrat werden 5—10 ccm W. u. dann Alkannatinktur zugegeben, bis die Lsg. rubinrot ist. Dann wird unter starkem

Schütteln 6-n. NH_4OH zugesetzt, bis die rote Farbe in blau umschlägt, dann 3 bis 5 ccm NH_4OH im Überschuß zugesetzt u. 5 Min. stehen gelassen. Auf diese Weise kann 0,1 mg Al nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen geben Kieselsäure u. Ti (IV) graublaue, Sn (IV) rotbraune Ndd. Der Nd. von Kieselsäure löst sich beim Ansäuern nicht wieder auf, der von Al kann wieder in Lsg. gebracht werden. Cr, Fe, Sn (II), Hg, Bi, Pb geben mit Alkannatinktur ebenfalls Ndd., die aber mit dem von Al nicht verwechselt werden können. Vff. ziehen diesen Nachweis von Al in der qualitativen Analyse dem als Co-Aluminat vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 168—69. Arizona, Univ.) JOSEPHY.

Fritz Frederick Uehling, Passaic, V. St. A., *Vorrichtung zur Analyse von Gasgemischen, bei welcher ein durch Absorption oder Verbrennen entfernbarer Bestandteil des Gasgemisches beseitigt* u. der sich hierdurch ändernde Gasdruck in einer zwischen verengten Ein- u. Auslaßleitungen liegenden Kammer gemessen wird, dad. gek., daß die verengten Ein- u. Auslaßleitungen als Verbrennungsrohre aus Pt o. dgl. ausgebildet sind. (**D. R. P. 423143** Kl. 421 vom 18/12. 1923, ausg. 24/12. 1925.) KÜHLING.

Frank Knight Woodroffe, London, und **James Scott, Ltd.**, Knowsley Electrical Works, Bootle, Lancaster, *Apparat zum Bestimmen der Mengen eines Gases in Gasgemischen*, bestehend in einer Gasverteilungsvorr., die durch eine Kraft betätigt wird u. so angeordnet ist, daß sie die Menge der zu einem hydraul. Meßgefäß zuzuführenden Gase kontrolliert, u. das Gas nach der Absorption zu einer beweglichen Glocke leitet, die mit einer Fl. o. dgl. einen Anzeigeapp. in Betrieb setzt. (**E. P. 211246** vom 24/11. 1922, ausg. 13/3. 1924.) KAUSCH.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Silica Gel Corporation, Baltimore, V. St. A., übert. von: **Walter A. Patrick**, Baltimore, *Gel.* Man setzt eine 3—7% Lsg. eines l. Salzes eines Metalloxyds (SnO_2, Al_2O_3, TiO_2 u. W_2O_3) unter lebhaftem Rühren zu einer Säure, bis die Menge des zugesetzten Salzes die [H'] der Säure in dem Gemisch von $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ Mol. pro l bewirkt. (**Can. P. 251294** vom 28/5. 1924, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

Dorr-Co., New York, *Vorrichtung zum Mischen fein verteilter, fester Stoffe mit Flüssigkeiten zwecks Auslaugens u. dgl.*, bestehend aus einer in der Mitte eines Behälters angebrachten, unten mit Schaufeln u. oben mit einer Verteilervorr. versehenen hohlen Welle, gek. durch eine an sich bekannte, oberhalb der Verteilervorr. befindliche, aus einer Kappe gebildete Luftabscheidevorr., welche derart angeordnet ist, daß zwischen dem Rand der Kappe u. der oberen Wandung der Verteilervorr. ein am Umfang offener Ringraum entsteht, wobei zweckmäßig die äußeren Enden der Arme der Verteilervorr. senkrecht hängende Ketten tragen. (**D. R. P. 424699** Kl. 12c vom 6/9. 1922, ausg. 3/2. 1926.) KAUSCH.

Soc. an. Belge „Saber" Entreprises et Revètements, Brüssel, *Rauhmachen der Rückseite von Tiegeln, Wandplatten u. dgl.* Die Gegenstände werden mit einem Brei bedeckt, der durch Erwärmen einer Mischung von Ocker, Leinöl, Terpentin u. gegebenenfalls harzhaltigem Lack u. Siccativ erhalten worden ist. (**Holl. P. 14010** vom 17/12. 1921, ausg. 15/12. 1925. Prior. 25/1. 1921.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Frankfurt a. M.-Praunheim), *Elektrischer Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß eine senkrecht oder nahezu senkrecht vom Gas durchzogene Niederschlagskammer u. neben dieser Kanäle für den Einlaß des Roh- u. den Auslaß

des Reingases in einem gemeinsamen Gehäuse eingebaut sind derart, daß die Verschlüsse für die Gaskanäle mittels einer gemeinschaftlichen Vorr. bedient werden können. — 2. dad. gek., daß die Gaskanäle einseitig zur elektr. Niederschlagskammer liegen. — 3. dad. gek., daß die Gasein- u. -auslaßkanäle untereinander angeordnet sind. — 4. dad. gek., daß die Wanddurchlässe für die Hubvorr. der Gasverschlüsse mit nach beiden Richtungen wirkenden Dichtungsorganen versehen sind. — 5. dad. gek., daß die Wanddurchlässe rohrartig gestaltet sind u. an einem Ende mit Sand o. dgl. gefüllte Gefäße bilden, in welche bei geschlossenen Gaskanälen an der Hubvorr. der Verschlüsse sitzende Deckel für die Durchlaßrohre eingreifen, während umgekehrt bei geöffneten Gaskanälen die anderen Enden der Durchlaßrohre durch Sandbehälter o. dgl. der Hubvorr. verschlossen werden. (**D. R. P. 424489** Kl. 12e vom 7/11. 1923, ausg. 26/1. 1926.) Kausch.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *An den Enden verdickte Sprühelektrode für elektrische Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß die Stelle des Überganges von der Verdickung auf den eigentlichen Elektrodenquerschnitt mit einem Schutzmittel gegen die Ansammlung von Feuchtigkeit oder deren Wrkgg. versehen ist. — 2. dad. gek., daß das Schutzmittel in einem rost-, säure- oder gegen sonstige Einflüsse beständigen Überzug der Sprühelektrode besteht. — 3. Sprühelektrode mit allmählich in den Elektrodenquerschnitt übergehender Verdickung, dad. gek., daß das Übergangsstück der Verdickung dicht gegen die Sprühelektrode anschließt, derart, daß das Innere der Verdickung gegen das Eindringen von Feuchtigkeit von der Sprühelektrode aus geschützt wird. — 4. dad. gek., daß das Sprühdrahtende in dem verjüngten Übergangsstück eingegossen oder eingedichtet ist. — 5. dad. gek., daß das verjüngte Übergangsstück dicht gegen die Verdickung des Sprühdrahtes anschließt. — 6. dad. gek., daß das verjüngte Übergangsstück aus Isolierstoff oder einem Halbleiter besteht. (**D. R. P. 424450** Kl. 12e vom 22/4. 1923, ausg. 23/1. 1926.) Kausch.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **O. Heymann**, Berlin-Wilmersdorf), *Anordnung zur Reinigung und Bewegung von durchlässigen Elektroden für elektrische Gasreinigung* in Form eines über Rollen gelegten endlosen Bandes, 1. gek. durch Stifte, Nocken u. dgl. an den Transportrollen, die bei der Drehung der Rollen in die Öffnungen der Elektrode eingreifen. — 2. dad. gek., daß die Walzen in der Art einer Drahtbürste ausgebildet sind, deren Borsten sich in die Öffnungen der Elektrode eindrücken. — 3. dad. gek., daß an der Walze zwischen den Stiften, Nocken o. dgl. Vertiefungen derart angebracht sind, daß ein Anliegen der Elektrode am Walzenkörper an diesen Stellen vermieden wird. — 4. dad. gek., daß die Walze aus einzelnen Scheiben oder Ringen zusammengesetzt ist, wobei Scheiben größeren Außendurchmessers, an denen die Stifte oder Nocken angebracht sind, mit solchen geringeren Außendurchmessers abwechseln. (**D. R. P. 424296** Kl. 12e vom 15/7. 1923, ausg. 27/1. 1926.) Kausch.

Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Frankfurt a. M.-Praunheim), *Durchbrochene Niederschlagselektrode für elektrische Gasreiniger*, 1. dad. gek., daß die Durchbrechungen der Niederschlagsfläche Schlitze bilden, in denen ein die Elektrodenfläche bestreichender Abstreifer geführt ist. — 2. dad. gek., daß mehrere Abstreifer in paralleler Verteilung über die Elektrodenfläche in den Schlitzen geführt u. gemeinsam bewegbar sind. — 3. dad. gek., daß der Abstreifer aus einer auf beiden Seitenflächen der Elektrode wirksamen Doppelleiste besteht, die durch Querverbb. in den Elektrodenschlitzen geführt ist. — 4. dad. gek., daß die Abstreifer im Ruhestand zwischen den vor der Niederschlagsfläche angeordneten Sprühelektroden liegen. — 5. dad. gek., daß sie aus mehreren übereinanderstehenden Einzelplatten aufgebaut ist, die nur mit den äußeren Teilen ihrer Querkanten aufeinanderstehen, derart, daß Querschlitze zur Führung

eines Abstreifers frei bleiben. — 6. dad. gek., daß sie aus mehreren an den Enden verbundenen Streifen aus Blech o. dgl. unter Einhaltung von zur Führung des Abstreifers ausreichenden gegenseitigen Abständen zusammengesetzt ist. (**D. R. P. 424700** Kl. 12e vom 13/4. 1924, ausg. 3/2. 1926.) KAUSCH.

Canadian National Carbon Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Arthur B. Ray**, Bayside, N. J., *Gewinnung der absorbierbaren Bestandteile aus Gasströmen.* Schädliche Stoffe enthaltende Absorptionsmittel werden mit Verbrennungsgasen behandelt, dann erhitzt u. die gekühlten Gase in Berührung mit einem zweiten Absorbens zugebracht, das man mit Luft kühlt. Letztere erwärmt sich dabei u. wird mit dem ersten Absorptionsmittel in Berührung gebracht. (**Can. P. 251232** vom 28/2. 1925, ausg. 30/6. 1925.) KAUSCH.

James George Lafferty, Coraopolis, Pennsylvan., *Apparat zum Zerlegen von Luft in ihre Bestandteile.* Der App. besteht aus einem Behälter für die fl. Luft, einem diesen Behälter umgebenden Gehäuse zur Sammlung der fl. Trennprodd., einer Rektifikationssäule über dem Behälter mit darüber angeordneter Kühlvorr. u. Vorr. zum Abziehen von Fl. aus der Kühlkammer u. Einführen der Fl. in die Kolonne. (**Can. P. 251406** vom 13/6. 1924, ausg. 7/7. 1925.) KAUSCH.

Fr. Paul Schmidt, Suhl i. Th., *Regelbare Beheizung von flüssigem Sauerstoff* durch den verdampften O_2, der nach Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft durch den fl. O_2 wieder hindurchgeleitet wird, 1. dad. gek., daß der verdampfende O_2 ein unter einem äußeren Druck stehendes Ventil beeinflußt, das er bei Erreichung eines gewissen Druckes öffnet, so daß er dann durch dieses Ventil unmittelbar in die Verbrauchsleitung strömt, während bei geringerem Verdampfungsdruck das Ventil geschlossen bleibt, so daß dann der verdampfte O_2 vor Ableitung in die Verbrauchsleitung nochmals durch den fl. O_2 geleitet wird. — 2. Einrichtung, dad. gek., daß das Ventil mit einer von Hand einstellbaren äußeren Druckbelastung, die zwischen dem Auslaß des O_2-Behälters u. der Verbrauchsleitung eingeschaltet ist u. mit einer Absperrvorr. versehen ist, die beim Öffnen des Ventils die den verdampften O_2 in das Gefäß zurückführende Leitung abschließt. (**D. R. P. 420685** Kl. 17g vom 19/11. 1922, ausg. 30/10. 1925.) KAUSCH.

Mabee Patents Corporation, Delaware, übert. von: **Charles R. Mabee**, Buffalo, N. Y., *Behandlung vegetabilischer Stoffe.* Es wird ein App. verwendet, der aus einem zylindr. Behälter, einer darin zentral angeordneten Transportspirale u. Vorr. zum Einführen der vegetabil. Stoffe in den Behälter u. zum Einspritzen von Fl. in diesen auf die vegetabil. Stoffe besteht. Der App. dient zum Extrahieren von vegetabil. Stoffen usw. (**A. P. 1565282** vom 16/8. 1920, ausg. 15/12. 1925.) KA.

Mabee Patents Corporation, Delaware, übert. von: **Charles R. Mabee**, Buffalo, N. Y., *Behandeln vegetabilischer Stoffe.* Die Stoffe (Cerealien) werden mit vegetabil. Extrakten befeuchtet, innig gemischt u. zwecks Dämpfung erhitzt, dabei unter ständiger Bewegung gekocht. (**A. P. 1565283** vom 16/8. 1920, ausg. 15/12. 1925.) KAUSCH.

Hermann Schimmel, Berlin-Lichterfelde, *Flammenlose Verbrennung von Dämpfen und Gasen mittels katalytischer Substanzen*, dad. gek., daß die Dämpfe oder Gase in kapillaren Strahlen unter Druck durch die katalyt. M. gepreßt werden. — Die Gase u. Dämpfe gelangen restlos zur Verbrennung. — In der Patentschrift sind verschiedene Vorr. zur Durchführung des Verf. beschrieben, die z. B. zum Plissieren von Stoffbändern, zum Kochen leicht entzündlicher Fll. etc. dienen können. (**D. R. P. 424209** Kl. 4g vom 7/10. 1924, ausg. 20/1. 1926.) OELKER.

III. Elektrotechnik.

Werner Urbanus, *Wege und Ziele auf dem Gebiete der elektrischen Isolier-Preßmaterialien.* Das Einpressen von Gemischen aus Bindemitteln u. Füllstoffen

in Formen, besonders der Verwendung der *Bakelite*, *Albertole*, von *Zellit*, Celluloseäthern, Gemischen von Speckstein u. Ton, von *Vulkanfiber* u. *Galalith* ist beschrieben. (Kunststoffe **15**. 189—91. 209—11. 1925.) SÜVERN.

C. Becker, *Eine neue Kohleelektrode.* Vf. beschreibt eine neue Kohleelektrode, die aus einer festen Kern- u. einer gestampften Außenelektrode besteht. Die dadurch erzielten Vorteile sind: bessere Stromverteilung u. höhere Belastungsmöglichkeit bei gleichzeitig verlängerter Lebensdauer u. geringerem Elektrodenverbrauch. (Stahl u. Eisen **46**. 44—46. Dobrova pri Jesenicah [Jugoslavien].) LÜDER.

Marion Eppley, *Standard-Normalelemente.* Zusammenfassende Literaturbesprechung über die beim Bau von Normalelementen, besonders des Weston-Elements einzuhaltenden Kautelen. (Journ. Franklin Inst. **202**. 17—46.) HEIMANN.

N. Kapzow, *Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren.* Beim Vorhandensein von Hg-Dampf geringer D. (c = 0,0003—0,003 mm Hg) lassen sich in zylindr. Elektronenröhren kurzwellige Schwingungen nach BARKHAUSEN u. KURZ bei kleinem Heizstrom u. niedriger — bis zu 15 V herab — Gitterspannung herstellen. Die Wellenlänge zeigt sich als in hohem Maße vom Hg-Dampfdruck abhängig. (Ztschr. f. Physik **35**. 129—54. 1925. Moskau.) K. WOLF.

P. Gaubert, *Über Detektorwirkung und die Krystallflächen von Bleiglanz und Pyrit.* Besonders reine Krystalle sind schlechte Detektoren. Beim Bleiglanz haben diese meist Würfelform, beim Pyrit sind es Oktaeder. Die mehr oder weniger durch isomorphe Krystallisation verunreinigten Stücke geben im allgemeinen gute Detektoren. Ein period. Gang der Eignung in den verschiedenen Tiefen der Krystalle konnte nicht erhalten werden. Vf. ist der Ansicht, daß die Fremdsubstanz, welche schon in kleinen Mengen den Habitus des Krystalls zu ändern vermag, für die Eignung verantwortlich zu machen ist u. daß eine empfindliche Stelle gerade so eine Fremdsubstanz berühren muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences **182**. 143—46.) ENSZLIN.

Adolf Barth, Frankfurt a. M.-Süd, *Rührwerkselektrolyseur.* 1. gek. durch ein horizontales, mit einer in der Mitte angebrachten Durchbrechung versehenes Diaphragma, auf welchem oberhalb der Durchbrechung ein zylindrisches Diaphragma wasserdicht aufgesetzt ist. — 2. Bei einem Rührwerkselektrolyseur gemäß 1, die Anordnung einer Pumpe, mittels welcher die Reaktionsfl. aus dem Kathoden- in den Anodenraum oder umgekehrt bezw. abwechselnd aus dem Kathodenraum in den Anodenraum strömen kann, wobei das Diaphragma als Filter benutzt werden kann. (**D. R. P. 423801** Kl. 12h vom 15/1. 1924, ausg. 14/1. 1926.) KAUSCH.

Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt, übert. von: **Emil Duhme**, Berlin-Charlottenburg, *Elektrolytische Gewinnung von Metallen.* Neben der Kathode, auf der sich die Hauptmenge des zu gewinnenden Metalls niederschlägt, wird eine Hilfskathode verwendet, welche in anderer, zweckmäßig geringerer Entfernung von der Anode angeordnet wird, als die Hauptkathode, welche andere Ausmessungen besitzt als letztere, oder zwischen der u. der Anode ein Strom von geringerer Intensität fließt als zwischen der Hauptkathode u. der Anode. Die in letzterer bezw. dem Elektrolyten enthaltenen Verunreinigungen schlagen sich auf der Hilfskathode nieder. (**A. P. 1567791** vom 1/11. 1924. ausg. 29/12. 1925.) KUHLING.

Rudolf Rohde, Berlin, *Elektroden für elektrolytische Zellen*, 1. dad. gek., daß die mit Durchbrechungen versehenen Elektroden an der der anderen Elektrode zugewendeten Seite oder an den dieser Elektrode zunächststehenden Teilen ganz oder teilweise isoliert sind u. die Elektroden entweder unmittelbar mit den isolierten Stellen oder gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Diaphragmas beliebiger

Art aneinandergelegt oder einander genähert sind. — 2. dad. gek., daß die entsprechenden Durchbrechungen jedes Elektrodenpaares einander gegenüberstehen. — 3. dad. gek., daß sich die Durchbrechungen nach der der anderen Elektrode abgewandten Seite hin erweitern. — 4. dad. gek., daß die Durchbrechungen durch Stanzschnitte u. Abbiegen der Schnittstellen oder durch Drücken nach der der anderen Elektrode abgewendeten Seite hergestellt sind. (**D. R. P. 416541** Kl. 12i vom 2/9. 1924, ausg. 8/1. 1926.) KAUSCH.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Armand L. Labbe**, Murrax, V. St. A., *Elektrische Isolatoren.* Gemische von etwa 40% $Ca(OH)_2$, 50% Zement u. 10% Sand, werden geformt, mit W. behandelt, getrocknet, u. längere Zeit erhöhter, 90—95° betragender Temp. ausgesetzt. (**A. P. 1567277** vom 16/8. 1921, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Acheson Graphite Co., übert. von: **Harry Alfred Lavene**, Niagara Falls, V. St. A., *Imprägnierte Elektroden.* Porige Elektroden, besonders aus Kohle oder Graphit bestehende, werden in an sich bekannter Weise mit einem nicht reduzierbaren Salz, wie $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder Borax, oder besser, mit 2 Salzen von verschiedenem F. getränkt, welche miteinander reagieren, z. B. nacheinander mit $AlCl_3$ u. Alkalisilicat. Der mittels dieser Elektroden erzeugte Lichtbogen brennt ruhiger u. ist beständiger als der mit nicht imprägnierten Elektroden gewonnene. (**A. P. 1566409** vom 5/2. 1923, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Dubilier Condenser Co. (1925), Ltd., London, übert. von: **A. Nyman**, V. St. A., *Vakuumröhren.* Eine Elektrode der Vakuumröhren wird aus Be hergestellt. (**E. P. 242661** vom 7/11. 1925. Auszug veröff. 6/1. 1926. Prior. 7/11. 1924.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., *Elektronen aussendende Masse.* Ein hochschm. Metall in Pulverform, z. B. W wird mit dem gleichfalls gepulverten Carbid oder Oxyd eines zweiten hochschm. Metalles, z. B. Th oder einem Gemenge des Carbids oder Oxydes dieses Metalles innig gemischt, die Mischung geformt u. in einer reduzierenden Atm. oder im Vakuum erhitzt. (**Schwz. P. 112487** vom 6/8. 1924, ausg. 2/11. 1925.) KÜHLING.

A. Cellino, Rom, *Galvanische Batterie.* Die Batterie hat eine aus PbO bestehende positive u. eine negative Elektrode, welche entweder aus Metall besteht oder aus nicht metall. leitendem Stoff, der während des Aufladens der Batterie mit einer Schicht von Zn, Al o. dgl. überzogen wird. Der Elektrolyt wird hergestellt durch Leiten von Strom zwischen Blei- u. Aluminiumplatten, welche in eine mit H_2SO_4 u. dem Sulfat des Zn oder eines anderen geeigneten Metalls vermischte Lsg. von Wasserglas tauchen. Die elektrolysierte Lsg. wird schließlich gefiltert u. das Filtrat als Elektrolyt verwendet. (**E. P. 241898** vom 19/10. 1925. Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 22/10. 1924.) KÜHLING.

C. B. Schoenmehl Inc., Waterburx, übert. von: **Miller Eugene Conrad**, Atlantic, V. St. A., *Galvanisches Element.* Die das Oxyd eines geeigneten Metalls, vorzugsweise Cu, enthaltende negative Elektrode wird mit Schwefel behandelt. (**A. P. 1567838** vom 9/2. 1921, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., übert. von: **L. Mc Culloch**, Pittsburgh, V. St. A., *Entgasen von Elektronenröhren.* Die Entgasung erfolgt mittels pyrophor. Metalle, vorzugsweise in fein verteilter Form, wie sie erhalten werden durch Erhitzen der Formiate, Oxalate, Acetate o. dgl. des Fe, Co oder Ni. Zweckmäßig bildet man aus einer dieser Verbb., CaO oder einem organ. Salz des Mg u. W einen Brei, trägt diesen auf die Elektroden auf u. erhitzt durch Stromzuleiten. (**E. P. 241548** vom 10/10. 1925. Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 14/10. 1924.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

„Omega“, *Technisches Ozon. Seine Herstellung und Anwendung.* (Chem. Trade Journ. **78**. 123—25.) JUNG.

E. R. Berry, *Klar geschmolzener Quarz.* (Vgl. S. 1609.) Vf. beschreibt die Herst. klar geschmolzenen *Quarzes* im Vakuumofen, seine Verwendung für Thermometer sowie die Füllung der *Thermometer* für hohe Tempp. mit *Gallium.* (Chemistry and Ind. **45**. 35—36.) JUNG.

Packards & James Fison (Thetford) Ltd., England, *Schwefelsäurebleikammern.* Die nach Art der Zirkulationskammern eingerichteten Kammern von hoher kon. Form weisen nahe dem Boden ein Rohr zur tangentialen Einführung der Gase u. etwa in gleicher Höhe ein Abzugsrohr für die Gase auf. (**F. P. 598453** vom 22/4. 1925, ausg. 15/12. 1925. E. Prior. 17/11. 1924.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton-on-Tee, Durham, übert. von: **Joseph Geza Dely**, Onondaga, N. Y., *Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen.* Man verwendet ammoniakal. Cu_2O-Lsgg. u. regeneriert diese durch Austreiben des absorbierten CO bei höherer Temp. Das NH_3 läßt man bei niedrigerer Temp. von der Salzlsg. absorbieren. (**E. P. 220651** vom 16/8. 1924, ausg. 15/10. 1924. A. Prior. 16/8. 1923.) KAUSCH.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd., Stockton-on-Tee, Durham, übert. von: **Fredrik Wexelsen de Jahn**, New York, *Stickstoff-Wasserstoffgemische für die Ammoniaksynthese.* CO, N_2 u. H_2 enthaltende Gasgemische werden in dem gewünschten Verhältnis erzeugt, dann katalyt. mit Dampf behandelt u. schließlich kontinuierlich ein O_2-enthaltendes Gas darin verbrannt. (**E. P. 222147** vom 22/9. 1924, ausg. 12/11. 1924. A. Prior. 21/9. 1923.) KAUSCH.

H. Harter, Würzburg, und **A. T. Otto**, New York, *Ammoniaksynthese.* Die Synthese erfolgt gleichzeitig unter hohem, 400 Atm. übersteigendem u. bei niederem, unter 400 Atm. bleibendem Druck. Der für die Niederdrucksynthese erforderliche Kontaktraum umgibt zweckmäßig den Kontaktraum, in dem sich die Hochdrucksynthese vollzieht. Die in letzterem entwickelte Reaktionswärme wird zum Heizen des äußeren Kontaktraumes benutzt. (**E. P. 241771** vom 21/1. 1925, ausg. 19/11. 1925.) KÜHLING.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd. und F. H. Bramwell, Stockton-on-Tees, *Ammoniaksynthese.* Der Kontaktraum ist von 2 konz. Röhren umgeben, von denen die innere zum Ableiten des katalysierten Gasgemisches, das äußere zum Zuleiten von Frischgas zum Kontaktraum dient. Das Frischgas wird dabei vorgewärmt. (**E. P. 241817** von 4/5. 1925, ausg. 19/11. 1925.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, *Konzentration verdünnter nitroser Gase.* (**D. R. P. 424727** Kl. 12i vom 29/4. 1925, ausg. 1/2. 1926. N. Prior. 15/5. 1924. — C. **1925**. II. 1787.) KAUSCH.

N. Caro, Berlin, und **Albert R. Frank**, Berlin-Halensee, *Beschleunigung der bei der Darstellung von Salpetersäure aus nitrosen Gasen auftretenden Oxydations- bezw. Kondensationsreaktionen* durch Einw. von O_3 auf diese, dad. gek., daß man an der Stelle, wo der größte Teil der nitrosen Gase bereits kondensiert ist, auf die abgekühlten nitrosen Gase O_3 zur Einw. bringt u. das gebildete N_2O_5 in an sich bekannter Weise zu HNO_3 umsetzt. (**D. R. P. 424728** Kl. 12i vom 17/8. 1924, ausg. 2/2. 1926.) KAUSCH.

Thomas Austin Mitchell, Ridgewood, N. J., und **Kebe Toabe**, New York, *Arsenate.* As_2O_3 wird in Ggw. einer konz. Lsg. von H_3AsO_4 oxydiert unter Zusatz des Metalls, dessen Arsenat man erzeugen will. (**A. P. 1564093** vom 21/7. 1922, ausg. 1/12. 1925.) KAUSCH.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Elektrolytische Herstellung von Perborat.* (**D. R. P. 424297** Kl. 12i vom 18/5. 1916, ausg. 21/1. 1926. — C. **1921.** IV. 860.) Kausch.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung von reiner metallurgischer Tonerde aus eisenhaltigen Tonerdesilicaten durch Aufschließen mit Ammoniumsulfat*, dad. gek., daß man die durch Auslaugen des Aufschließungsprod. erhaltenen Fe-haltigen Al_2O_3-Lsgg. entweder direkt oder nach Abtrennung des Fe durch Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ u. NH_3 vorübergehend in feste $Al_2(SO_4)_3$-Verbb. bezw. unl. basische Sesquioxydsulfate überführt u. diese Verbb. dann ebenfalls durch Einw. von $(NH_4)_2SO_4$ u. NH_3 bezw. von NH_3 zu festen Hydraten der Sesquioxyde zers., worauf man entweder das erhaltene reine $Al(OH)_3$ unter Einw. von Wasserdampf unmittelbar oder das Fe-haltige $Al(OH)_3$ nach seiner Reinigung von Fe durch den Bayer-Prozeß glüht. (**D. R. P. 424701** Kl. 12m vom 31/12. 1919., ausg. 29/1. 1926.) Kau.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Wilh. Hannich, *Neue Vorrichtung zum Färben (Irisieren) oder Glasieren von Glas- oder Porzellangegenständen.* Der beschriebene trommelartige App. ist so eingerichtet, daß die zu behandelnden Gegenstände zunächst auf den erforderlichen Wärmegrad gebracht werden u. dann erst der Einw. von Färbemitteln u. dgl. oder schon während der Erwärmung dieser ausgesetzt werden. (Sprechsaal **59.** 60 bis 61.) Wecke.

Paul Jürgel, *Engoben und Engobemalerei.* Über die Technik dieser Begüsse. (Keram. Rdsch. **34.** 17—19.) Wecke.

Hans vom Walde, *Vom Krystallspiegelglas.* Überblick über die hauptsächlichen Phasen seiner Herst. (Glas u. Apparat **6.** 201—02. 1925.) Wecke.

—, *Die Herstellung von Spiegelglas ein kontinuierlicher Prozeß nach Ford.* (Sprechsaal **59.** 9—10.) Wecke.

Adolf Kastellitz, *Die Nutzbarmachung der Ofenwärme und Rauchgase im unterbrochenen (periodischen) Brennbetrieb.* Über den Betrieb des Kasseler Ofens mit Wärmeüberführung. (Tonind.-Ztg. **49.** 1425—26. 1925. Schönfeld i. B.) Wecke.

E. Höfer, *Das Brennen und Vorschmauchen im Ringofen.* Über die Vorteile der Heißluftschmauchanlage. (Tonind.-Ztg. **49.** 1455—56. 1925. Annen, Westf.) Wecke.

O. Frey, *Der Schachtofenbetrieb.* Fortsetzung v. S. 1608. (Zement **15.** 24—26. 42—44. 64—66.) Wecke.

Hugo Herda, *Öfen und Muffeln.* Besprechung der für die Berechnung der Abmessungen maßgebenden Faktoren. Beschreibung von Versuchsöfen u. -Muffeln. (Keram. Rdsch. **34.** 33—34. 54—58. Nürnberg.) Wecke.

Streck, *Explosionen bei Gasöfen.* Vorschriften zu ihrer Vermeidung. (Tonind.-Ztg. **50.** 33—35.) Wecke.

Paul R. Meyer, *Abhitzeverwertung an Glasöfen.* (Glastechn. Berichte **3.** 330 bis 334. 1925.) Salmang.

Cl. Heiß, *Aus der Geschichte der Glasindustrie.* Im besondern von Gläsern der ägyptischen 12. Dynastie (3050—2840 v. Chr.). (Keram. Rdsch. **34.** 20—21. Berlin-Mariendorf.) Wecke.

F. Eckert, *Einige Bemerkungen über die Konstitution von Glas.* Wegen der komplexen Vorgänge in Glasschmelzen (Dissoziationen, Abgabe von O aus Oxyden usw.) hängt die Kombination u. Konst. der Moleküle von der ganzen „Wärmevergangenheit" der M. ab. Hierzu gehört auch die Einhaltung der Kühlgeschwindigkeit zur Verhinderung der Entglasung. Bei Gläsern gleicher Zus. können durch Änderung der Wärmebehandlung große Unterschiede im opt. Verh., in der D., Viscosität u. den mechan.-elast. Eigenschaften auftreten. Die Anschauung, daß Gläser Oxydgemische sind, kann nicht länger aufrecht erhalten werden, da die Eigenschaften

von Oxydgemischen additiver Natur sind. Die physikal. Eigenschaften eines Atoms haben ihre Ursache teils im Kern (Röntgenstrahlen), teils in der Hülle (Molekularvolumen, Elastizität, Kohäsion, opt. Absorption, F. usw.). Deshalb ist bei Gläsern die Röntgenstrahlenabsorption einfach additiv. Die von der Atomhülle ausgehenden Eigenschaften zeigen mehr oder weniger stark den Einfluß der Wärmebehandlung, besonders die sog. konstitutiven Eigenschaften. Hierzu zählen Kohäsion u. Viscosität. Diese Eigenschaften deuten auf große Molekülkomplexe, sowohl im fl. wie im festen Zustande. Demnach ist das Glas eine konz. Lsg. von einfachen u. komplexen Silicaten, Aluminaten, Boraten hauptsächlich in Kieselsäure. Auch reine geschmolzene Kieselsäure ist nicht unabhängig von der Wärmebehandlung. (Journ. Soc. Glass Technology **9**. 267—72. 1925. Essen, Glaswerke Ruhr.) Salmang.

G. Gehlhoff und **M. Thomas**, *Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. I. Über das elektrische Leitvermögen von Gläsern.* A. Die Versuchsschmelzen: 1. die verschiedenen Variationsmöglichkeiten in der Zus. von Gläsern; 2. Ausführung der Schmelzen. — B. Elektrisches Leitvermögen der Gläser: 1. Literatur; 2. Versuchsanordnung; 3. Ergebnisse allg. Art; 4. Ergebnisse der Messungen an den Versuchsschmelzen [a) Dreistoffsysteme, 1-, 2- u. 3-wertige Glasbildner; b) Vierstoffsysteme]; 5. Zusammenhänge zwischen elektr. Leitfähigkeit, Löslichkeit u. Viscosität; 6. Zusammenfassung. Bei den meisten Gläsern besteht ein Zusammenhang nach 5. (Ztschr. f. techn. Physik **6**. 544—54. Weißwasser O.-L.) Wecke.

W. Eitel, *Die Viscosität der Silikatgläser.* Zusammenfassende Betrachtung der verschiedenen Unterss. über die Zähigkeitseigenschaften techn. Gläser. (Glastechn. Berichte **3**. 275—98. 1925. Königsberg i. Pr.) Wecke.

E. Berger, *Eigenschaften des Glases als Werkstoff.* Diese u. ihr bestimmender Einfluß auf die Art des Arbeitsverf. bei der Herst. u. Verarbeitung des Glases werden besprochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **70**. 37—43. Jena.) Wecke.

Gerhart Schott, *Herstellung und Eigenschaften lichtzerstreuender Gläser.* Vf. unterscheidet 2 Typen: Gläser, die klar waren u. nachträglich durch Formgebung oder Mattierung der Oberfläche lichtzerstreuend wirken u. solche, die in der M. getrübt sind. Erstere sind: Das innen mit Rillen versehene Holophanglas, das mit Sandstrahl u. das mit HF mattierte Glas. Letzteres gibt die feiner getrübten Gläser. Wichtiger ist das in der M. getrübte Glas, das sog. Alabaster-, Opal- u. Milchglas. Ersteres ist ein kalkarmes Kaliglas, das stark zur Krystallisation neigt. Mehr gebraucht ist die Trübung durch Zusatz von SnO_2, Kalkphosphat u. Kryolith, die die ganze Schmelze trüben. Ersteres scheidet im Glase SnO_2-Krystalle aus, letztere Tröpfchen, die einen anderen Brechungsindex als das umgebende Glas haben. Die Herst. solcher Gläser ist sehr schwierig. Nach Wo. Ostwald unterscheidet Vf. Trübung durch Brechung, Reflexion u. Beugung. Meist kommen 2 oder 3 Arten solcher Trübungen vor, bei sehr kleinen Teilchen überwiegt die Beugung. Der Höchstwert der Trübung liegt da, wo die Brechungs- bezw. Reflexionstrübung wegen der verhältnismäßigen Kleinheit der Teilchen groß ist u. die Beugungstrübung wegen der Teilchengröße ebenfalls einen hohen Wert hat. Als Farberscheinungen können durch selektive Absorption hervorgerufene Färbungen, Dispersion der Farben durch Brechung u. Opalescenz auftreten. Letztere ist am wichtigsten. Sie treten nur bei fein dispersen Systemen auf. Für Milchgläser von großer Lichtdurchlässigkeit u. guter Zerstreuung ist großer Unterschied der Brechungskoeffizienten erwünscht. Soll das Glas massiv verwandt werden, so können die Teilchen groß, soll es nur Überfangglas über Klarglas sein, so müssen die Teilchen klein sein, aber größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Ein Phosphat-Überfangglas, das bei genügend dünner Überfangschicht das Licht in seiner natürlichen Farbe durchläßt, hat Vf. erschmolzen. Es sind auf bestimmten

Raum verhältnismäßig wenig Kügelchen vorhanden, die aber infolge ihrer Größe genügen, um das Licht zu zerstreuen. Absorption u. Reflexion sind klein. Die Lichtverluste bei kleinen Kuppelgläsern wurden für verschiedene Gläser ermittelt, sie bewegten sich zwischen 5,5 u. 27,0%. Geätztes Glas u. dünnes Überfangglas mit wenig Ausscheidungen waren am günstigsten. Die Lichtverteilungskurven von 6 solcher Gläser werden angegeben. Die Verteilung ist bei den Milchgläsern am gleichmäßigsten. Der Nutzungskoeffizient eines lichtzerstreuenden Glases ist gleich dem Quotienten aus Streuvermögen durch Absorption. (Glastechn. Berichte **3.** 315—29. 1925.) Salmang.

Friedrich Späte, *Das Mattieren von Glas.* 1. Chemisch mit Flußsäure; 2. mechanisch mit Sandstrahl; 3. durch Verb. von 1 u. 2; 4. durch Einw. von Leim auf chem.-mechan. mattiertes Glas. Messung der Lichtabsorption durch die Mattierung. Die intensivste Mattierung erreicht nicht den Lichtzertreuungseffekt des Opalglases. (Sprechsaal **59.** 6—9.) Wecke.

Edmund Motschmann, *Einiges über das Gießen in der Tonwarenindustrie.* Praktische Winke für die Aufbereitung des Gießschlickers u. das Gießen. (Keram. Rdsch. **34.** 25—26. München.) Wecke.

C. Stürmer, *Klingenberger Ton.* Vorkommen. Geschichtliches. Unters.-Befunde. Verwendungsgebiete in der Feinkeramik u. Glasind. (Keram. Rdsch. **33.** 875—77. 1925; Tonind.-Ztg. **50.** 134—36.) Wecke.

A. Schoblik, *Bakterien in Steingutmasse.* Es wurde festgestellt, daß sich während des Sumpfens der M. starke Anhäufungen von Bakterien bilden u. zwar einem stäbchenförmigen Bazillus u. runder Duplococcen. Ihre B. hat eine Erhöhung der Plastizität zur Folge; sie kann, künstlich erzeugt, das Sumpfen abkürzen. (Keram. Rdsch. **33.** 893. 1925.) Wecke.

H. Nitzsche, *Einige neuere Anlagen für elektrische Entstaubung in Zementwerken.* Beschreibung solcher nach dem Cottrell-Möller-Verf. von der Lurgiapparatebau G. m. b. H. ausgeführter Anlagen. (Zement **15.** 67—68. Frankfurt a. M.) Wecke.

Haegermann, *Festigkeiten hochwertiger Zemente bei Wasserlagerung bis zu einem Jahre.* Wiedergabe der Zug- u. Druckfestigkeiten von 14 dtsch. hochwertigen Portlandzementen u. 1 franz. Tonerdezement (Al-Zement Lafarge) nach einer Probenlagerung von 2, 3, 7, 28, 90, 180 u. 360 Tagen. Bei guter Nacherhärtung der hochwertigen Zemente ergibt sich, daß ein Ausgleich der Druckfestigkeiten dieser mit denen der gewöhnlichen Portlandzemente nach einem Jahr noch nicht stattfindet. Der Al-Zement erhärtet nach 90 Tagen nicht mehr nach. Die Zugfestigkeiten verlaufen unabhängig von den Druckfestigkeiten. (Zement **15.** 21—23. Karlshorst.) Wecke.

Fikentscher, *Die Klinker und ihre Herstellung.* Beschreibung des Herstellungsganges insbesondere von exakten Eisenklinkern. (Tonind.-Ztg. **50.** 117—19. 151 bis 152. Zwickau.) Wecke.

Berthold Block, *Das Feuerkleid des Kalkofens.* Zweck des Kalkofens. Höhe der Tempp. in ihm. Die chem. Einw. auf das Feuerkleid. Die mechan. Beanspruchung des Ofenfutters. Einw. der Tempp. auf das Futter. Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung u. das Aufmauern des Futters. (Feuerfest **1.** 112. 125—27. 1925. Charlottenburg.) Wecke.

L. Litinsky, *Der Normalisierungsgedanke im „feuerfesten" Fach.* (Glastechn. Berichte **3.** 298—306. 1925. Leipzig.) Wecke.

A. Leonhard, *Versuche über Abbinde- und Erhärtungsfähigkeit von Betonprobewürfeln in der Kälte.* Nach den Verss. des Vfs. dürfen Betonbauten mit hoher Beanspruchung der Zug- u. Druckfestigkeit bei starker Kälte nicht ausgeführt werden; eine Abkühlung des Betons unter 0° muß vermieden werden. (Zement **14.** 1041—43. 1925. Nürtingen.) Wecke.

Richard Grün, *Schädliche Einwirkungen auf Beton und ihre Verhütung.* A. Einfluß der Zus. auf die Widerstandsfähigkeit: I. Wrkg. der Zuschlagstoffe: a) natürl. Gesteinsmischungen (Kies, Sand), b) künstl. Steinschläge aus Naturgesteinen, c) künstl. Steinsplitte aus künstl. hergestellten Gesteinen (Hochofenschlacke, Schlackensand, Ziegelschotter); II. Einw. der Zementart (Widerstandsfähigkeit der Zemente). — B. Zerstörung des Betons: I. Physikal. Einflüsse: a) Druck, b) Stoßfestigkeit, c) Abnutzung, d) Feuereinw., e) Frost, f) Elektrizität; II. Chem. Einflüsse: a) Einw. von festen Körpern (Düngemittel, Erze, Kohle, Moor), b) Gase (H_2S, SO_2, Cl, CO_2), c) Fll.: Basen, Säuren, Salze; techn. wichtige Fll., anorg. u. org. — C. Schutzmittel: 1. Beimengungen (Aeternol, Antaquid, Awa, Axolin, Biber, Ceresit, Guarnol, Heimalol, Lugato, Prolapin, Philopor, Pollux, Securitol, Siccofix, Sika Soliditit); 2. Anstrichmittel: a) oberflächlich dichtende (Aeternol, Betonal, Murolineum, Conservado, Durolin, Lugato Fluat, Lithurin, Perfax, Tutorol, Zechit), b) aufliegende (Aeternol, Awa-Spezial-Asphalt, Degronit, Emaillit, Igal, Igol, Inertol, Mammut, Margalit, Nigrit, Porsal, Preolit, Siderosthen-Lubrose, Terko, Ventur, Zimmerit). — Die Beton-Spritzverff.: Torkret-, Moser-Kraftbau-, Letmay-Beton-Mörtelspritz-, Eironit-, Dekaferr-, Kleinlogels Stahlbeton-, Brandtsches Verf. — Die Plattenauskleidung mit Al-Platten, Bockhorner Klinker, nach Dornkaat, mit Ebon, Glas, Knauffschen u. Stellaplatten. — Reparaturen an beschädigtem Beton. (Zement **14**. 1037—41. 1059—61. 1925. **15**. 8—11. 28—31. 47—50. Düsseldorf.) Wecke.

Kleinlogel, *Basalt als Zuschlag zum Beton.* Über die nachteilige Wrkg. eines Gehaltes von zuviel feinen Teilen u. Verunreinigungen im Basaltsplitt auf Beton. (Zement **14**. 1061—63. 1925. Darmstadt.) Wecke.

Reinhold Krüger, *Ein säurefester Beton.* „Prodorit" der Continentalen Prodorit A.-G., Mannheim-Rheinau, ist beständig gegen 40%ig. HNO_3 u. CH_3COOH, 60%ig. H_2SO_4, 50%ig. NaOH u. 25%ig. H_3PO_4. (Dtsch. Essigind. **30**. 48—49.) Hesse.

Friedrich Huth, *Wasserdichter Beton.* Hinweis auf die Mittel u. Wege, um Beton für Bauzwecke sowie Zement- u. Betonwaren wasserdicht zu machen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **66**. 194.) Hahn.

A. Guttmann, *Anfertigung der Normenproben durch Pressung.* An Stelle des Einschlagens mit dem Hammerapparat der Normen wurde der Normenmörtel durch Pressen unter 5° bis 300 kg/qcm Druck verformt. Mit keinem dieser Drucke wurde die Festigkeit des normengemäß hergestellten Mörtels erreicht. (Zement **15**. 23—24. Düsseldorf.) Wecke.

—, *Traßnormen. Die Vorstandsvorlage DIN 1043. Einspruchsfrist bis 1. Februar 1926.* Wiedergabe des Entwurfs. (Tonind.-Ztg. **50**. 84—86.) Wecke.

—, *Russische Normen für Bindemittel.* Angenommen von der „III. All-Union-Tagung der Baustoffindustrie" am 25.—31/1. 1925 in Moskau. Einteilung der Mörtelbindestoffe in 2 Gruppen: I. Stoffe, die aus den entsprechenden Rohstoffen durch Erbrennen erhalten werden: a) Luftzemente: 1. Luftkalk, 2. Gipsbindestoffe (Stuckgips, Anhydritzement, hydr. Gips, Gipszement), 3. kaust. Magnesit; b) hydr. Zemente: 1. hydraul. Kalk, 2. Romanzement, 3. Portlandzement, 4. Tonerde- oder Bauxitzement. II. Stoffe, die durch Mischen der Erzeugnisse zu I. mit hydr. pulverförmigen Zuschlägen erhalten werden: a) diese zu Kalk: 1. Kalkschlackenzemente, 2. Kalk-Puzzolanzemente; b) aus Zuschlägen mit Portlandzement: 1. Schlackenportlandzemente, 2. Puzzolanportlandzemente. — Hydr. Zuschläge: natürliche: Puzzolane, Trasse, kieselerdige Niederschlagmineralien; künstliche: granulierte bas. Hochofenschlacken, Tonmaterialien, Gese. — Hieran schließt sich die Wiedergabe der Normen für Abnahme u. Prüfung für Portlandzement, Schlackenportland-, Tonerde- oder Bauxit-, Roman- u. Puzzolanportlandzement. (Tonind.-Ztg. **49**. 1427—28. 1439—41. 1925.) Wecke.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Walter Addison Straw**, Wheaton, V. St. A., *Ätzen.* Die zu ätzenden Gegenstände, vorzugsweise solche aus Glas, werden mit einem Brei, z. B. einer Aufschwemmung von CaF_2, bestrichen, welche den Gegenstand nicht ätzt. Diese Wrkg. erfolgt erst beim Behandeln des mit dem Brei bestrichenen u. getrockneten Gegenstandes mit einem zweiten Reagens, z. B. beim Einhängen des Gegenstandes in H_2SO_4. (**A. P. 1565869** vom 20/12. 1923, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

Ph. Eyer, *Die Lötrohranalyse im Dienste der Emailliertechnik.* Erörterung der Grundlagen dieser Analyse. (Keram. Rdsch. **33.** 878—81. 1925.) WECKE.

H. Knuth, W. Miehr und **G. A. Stephan**, *Über die Umbenennung der Segerkegel. Erwiderung auf die Entgegnung von Rieke.* (Keram. Rdsch. **33.** 882—84; Tonind.-Ztg. **49.** 1441. 1925. — C. **1926.** I. 1612.) WECKE.

R. Rieke, *Über die Umbenennung der Segerkegel.* Zu der Anregung von KNUTH, MIEHR u. STEPHAN (vorst. Ref.) betont Vf. nochmals seine ablehnende Stellung. Ihm zur Seite treten ADOMEIT, BERDEL, RUSS, DICKHOFF, DREESE, M. HEINE, HACKELOER, FRANZ MEISER, F. K. WEBER, H. ZIMMER; dagegen spricht W. HOFMANN. (Keram. Rdsch. **34.** 5—9; Sprechsaal **59.** 2; Tonind.-Ztg. **50.** 18—20. Charlottenburg.) WECKE.

Hans Backe, *Beiträge zur technischen Tonanalyse (Rationelle Analyse).* Mitt. über eine Modifikation der Methode von BERDEL; nach ihr werden Fehlerquellen ausgeschaltet u. die Arbeitszeit herabgesetzt. (Keram. Rdsch. **34.** 20. Breslau.) WECKE.

G. A. Kall, *Bemerkungen zur rationellen Analyse.* Krit. Betrachtungen zu BACKES Mitt. (vgl. vorst. Ref.). (Keram. Rdsch. **34.** 58. Karlsruhe.) WECKE.

Lovatt & Lovatt Ltd. und **A. E. Lovatt**, Derbyshire, *Verzieren keramischer Gegenstände.* Die in die Glasuren getauchten u. getrockneten Gegenstände werden mittels einer Mischung von Farbstoff (Metalloxyd) u. einer mattierenden M. bemalt u. dann gebrannt, wobei Glasieren u. Verzieren in einem Vorgang erfolgt. (**E. P. 242898** vom 27/5. 1925, ausg. 10/12. 1925.) KÜHLING.

Corning Glass Works, übert. von: **William C. Taylor**, Corning, V. St. A., *Glasansatz.* Der Ansatz ist im wesentlichen frei von SiO_2 u. enthält bis zu 65% B_2O_3, mindestens 15% Al_2O_3, bis zu 10% K_2O u. das Oxyd eines Elementes der zweiten Gruppe des period. Systems. (**Can. P. 249088** vom 26/7. 1924, ausg. 28/4. 1925.) KÜ.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., **O. Schott** und **H. Thiene**, Jena, *Glas.* Das Glas, welches sich durch hohe Beständigkeit gegen Schwankungen der Temp. auszeichnet, enthält wenigstens 45% SiO_2, 2—15% B_2O_3 u. 4—30% MgO u. CaO, welche in äquivalenter Menge durch BaO oder ZnO, in Mengen bis zu 6% durch PbO oder Sb_2O_3 vertreten werden können. Al_2O_3 soll in einer Menge von 20 bis 30%, Alkalioxyd in einer 8% nicht übersteigenden Menge vorhanden sein. (**E. P. 242568** vom 4/8. 1925, ausg. 3/12. 1925.) KÜHLING.

Elektrische Glühlampen-Fabrik „Watt" A.-G., Wien, *Herstellung von Milchglasgegenständen, besonders Glühlampenkolben.* Es wird in üblicher Weise ein Gefäß vorgeblasen, von neuem in die fl. Glasmasse eingetaucht u. wieder geblasen, doch werden hierbei 2 verschiedene Glasmassen verwendet u. das zunächst erblasene Gefäß aus der ersten M. gebildet u. dann in die zweite, dünnflüssigere M. getaucht. Als Trübungsmittel werden der ersten M. Phosphate, der zweiten Fluoride zugesetzt. (**Oe. P. 101806** vom 11/9. 1924, ausg. 25/11. 1925.) KÜHLING.

Reginald Francis Boyd Gaudin, Plymouth, und **Dartmoor China Clay Co., Ltd.**, London, *Bleichen von Kaolin u. dgl.* Man bringt das gepulverte Material mit W. u. SO_2 u. Metall (Zn) in Berührung, wobei der wss. Materialschlamm nach Aufnahme von SO_2 über eine große Metallfläche (Rohr mit Metallstücken) bewegt wird. (**E. P. 218747** vom 12/4. 1923, ausg. 7/8. 1924.) KAUSCH.

Barthélemy Joseph Brunel, Cochinchina, *Marmornachahmungen.* Eisentitanpulver oder ein Gemisch von gepulvertem Eisentitan u. gepulverter Holzkohle werden mit weißem Silicat gemischt, mittels Kochsalzlsg. zum Brei angerührt u. geformt. Weiße oder farbige Streifen werden mittels weißer Silicate oder mit Farbstoffen vermischter Silicate erzeugt. (**F. P. 597896** vom 19/4. 1924, ausg. 1/12. 1925.) Kühl.

Carl Leonardt, Los Angeles, V. St. A., *Erhöhung der Bildsamkeit des Zementes.* Der Zement wird mit einem Füllstoff vermischt, dessen Teilchen mit einem neutralen Salz u. einem öligen Stoff überzogen sind. Das Füllmittel wird vorzugsweise bereitet durch Behandeln von Kalkstein mit einer zur Lsg. unzureichenden Menge HCl, Asphalt u. Mineralöl. (**A. P. 1563755** vom 19/11. 1923, ausg. 1/12. 1925.) Kühling.

Charles N. Miller, San Francisco, V. St. A., *Wasserfester Zement.* Zement wird in einem beliebigen Zeitpunkt seiner Herst. oder in fertigem Zustande mit geringen Mengen (etwa 0,15%) β-Naphthol u. noch etwas geringeren Mengen eines schwer flüchtigen Mineralöls vermischt. (**A. P. 1566498** vom 26/2. 1924, ausg. 22/12. 1925.) Kühling.

Ernest Martin, Frankreich, *Herstellung von Aluminiumzementen.* Den Ausgangsstoffen werden kleine Mengen von Alkalisalzen, wie Chloriden, Sulfaten, Carbonaten, Silicaten oder Aluminaten, von $CaCl_2$, CaF_2 oder Kryolith zugesetzt u. die Mischungen bis zum Schmelzen, Sintern oder auf Tempp. erhitzt, bei denen weder Sintern noch Schmelzen erfolgt. Der Zusatz erleichtert die B. hydraulischer Erzeugnisse, letztere binden schneller ab als ohne die erwähnten Zusätze bereitete. (**F. P. 597978** vom 30/4. 1925, ausg. 3/12. 1925.) Kühling.

Hubert Loescher, Belgien, *Zement.* Kalkreiche Klinker werden mittels W. abgelöscht, die zu Pulver zerfallenen Teile von den nicht zerfallenen getrennt, letztere gemahlen, mit dem Pulver vereinigt, mit Hochofenschlacke vermischt u. getrocknet oder nach Bedarf völlig abgelöscht. Das Ablöschen der kalkreichen Klinker oder von hydraul. CaO kann auch mittels feuchter gekörnter Hochofenschlacke geschehen. (**F. PP. 599104** vom 4/6. 1925, ausg. 5/1. 1926. Belg. Prior. 15/10. 1924 u. **599507** vom 12/6. 1925, ausg. 14/1. 1926.) Kühling.

Siemens & Halske A.-G., Siemensstadt b. Berlin, *Künstliche Steine u. dgl.* Unorgan. oder mineral. Stoffe nicht metall. Charakters, wie Asbest, Oxyde, Nitride, Silicate, Schlacken u. dgl. werden bis annähernd zum F. oder Erweichungspunkt erhitzt, nur wenig abgekühlt u. dann hohem Druck, zweckmäßig durch Walzen unterworfen. (**E. P. 241576** vom 16/10. 1925. Auszug veröff. 16/12. 1925. Prior. 17/10. 1924.) Kühling.

N. V. Kunstzandsteen-Fabriek „Arnoud", Hillegom, Holland, *Herstellung von Kunststeinen und Mörtel.* See- oder Flußsand werden unter erhöhtem Druck mit Dampf behandelt u. die dadurch in mehr oder minder hohem Grade in kolloide SiO_2 verwandelte M. für sich oder unter Zusatz von Füllstoffen geformt oder als Bindemittel verwendet. (**Holl. P. 13907** vom 27/3. 1923, ausg. 15/12. 1925.) Kü.

Max Gensbaur, Kladno, Tschechoslowakei, *Herstellung von hydraulischen Bindemitteln*, bei welcher Kalksteine oder kalkreiche Gemische aus Kalksteinen, Silicaten u. Sesquioxyden, also auch Aluminate, der glutfl. Hochofenschlacke in kleinstütziger Form zugesetzt werden, dad. gek. daß dieser Sand vor dem Zusetzen entstaubt wird. — Die Korngröße ist der Schlackenglut anzupassen u. meist innerhalb der Grenzen von 0,5—1,5 mm zu wählen. (**D. R. P. 423535** Kl. 80b vom 12/10. 1924, ausg. 5/1. 1926.) Kühling.

William A. Harty, Blasdell, V. St. A., *Feuerfester Stoff.* Sand wird im elektr. Widerstandsofen unter einer Decke von amorphem oder krystall. Siliciumcarbid geschmolzen. (**A. P. 1563853** vom 18/11. 1921, ausg. 1/12. 1925.) Kühling.

George Cobb, übert. an: **Bernard L. Crozier** und **Frank K. Duncan**, Baltimore, V. St. A., *Straßenbelag* bestehend aus einer Mischung von zerkleinerten Mineralstoffen verschiedener Korngröße u. 3,5—5% Bitumen. (**A. P. 1565258** vom 7/10. 1924, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

Charles G. Whinfrey, Shaker Heights Village, V. St. A., *Härtungsmittel*, bestehend aus Ton, Natriumsilicat, NaOH, Kaolin u. Borax. (**A. P. 1567632** vom 23/8. 1922, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

R. Haack, *Die Fabrikation des Dicalciumphosphates.* (Vgl. HILBERT, S. 1872.) Vf. beschreibt die Wiedergewinnung der HCl aus $CaCl_2$ bei Verarbeitung belg. Phosphatkreiden durch Überführung in $MgCl_2$ u. Behandeln mit $MgSO_4$. Heute ist die Herst. des Dicalciumphosphats auch ohne Rückgewinnung der HCl rentabel. (Chem.-Ztg. **50**. 50. Köln-Nippes.) JUNG.

Spieckermann, *Die Zeliopräparate, ein neues Mittel zur Vertilgung von Mäusen und Ratten.* (Der prakt. Desinfektor **18**. 6—8. — C. **1926**. I. 474.) JUNG.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Deutschland, *Herstellung citratlöslicher Phosphate.* Citratunl. Phosphate werden mit soviel Alkalisulfat, Alkalichlorid, $MgSO_4$, $MgCl_2$ oder Gemischen dieser Verbb. u. gegebenenfalls soviel CaO u. SiO_2 vermengt, daß beim Erhitzen in Ggw. von Wasserdampf neben $Ca_2K_2(PO_4)_2$, $Ca_2Na_2(PO_4)_2$, $CaMgK_2(PO_4)_2$, $Mg_2K_2(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ o. dgl. $2CaO \cdot SiO_2$ entsteht. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 vermögen SiO_2 zu vertreten. Bei der Berechnung der erforderlichen Menge Zusätze sind die in den als Ausgangsstoffe verwendeten Phosphaten u. Salzen vorhandenen Mengen an CaO, SiO_2, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 zu berücksichtigen. Wird als Heizmittel ein W. liefernder Brennstoff, wie Wassergas, verwendet, so ist besondere Zufuhr von Wasserdampf nicht erforderlich. (**F. PP. 598203** vom 14/5. 1925, ausg. 9/12. 1925. D. Prior. 23/6. 1924 u. **598204** vom 14/5. 1925, ausg. 9/12. 1925. D. Prior. 1/8. 1924.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Deutschland, *Düngemittel.* Eine konz. Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ wird mit festem Harnstoff oder einer konz. Lsg. von Harnstoff in solchem Verhältnis vermischt, daß eine hochkonz. Lsg. des Doppelsalzes $Ca(NO_3)_2$-Harnstoff entsteht u, diese mittels Preßluft zerstäubt. (**F. P. 597728** vom 7/5. 1925, ausg. 27/11. 1925. D. Prior. 3/7. 1924.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Deutschland, *Düngemittel.* Es wurde festgestellt, daß $NH_4 \cdot HCO_3$ in reinem Zustand ein recht beständiges, d. h. wenig flüchtiges Erzeugnis darstellt u. die Flüchtigkeit des Handelsprod. durch die Ggw. anderer Verbb., z. B. des n. Carbonats, Carbamats usw. bedingt wird. Die B. dieser Verbb. bei der Herst. des Bicarbonats wird vermieden, wenn während der Kristallisation des Salzes CO_2 eingeleitet wird, so daß dieses sich stets im Überschuß befindet u. wenn Stoffe, wie Bzn., CCl_4, Eisencarbonyl u. dgl. zugesetzt werden, welche die Oberflächenspannung der Kristallisationslauge ändern. (**F. P. 597750** vom 8/5. 1925, ausg. 27/11. 1925. D. Priorr. 10/6. 1924. u. 19/2. 1925.) KÜHL.

Consortium d'Études pour l'Industrie de l'Azote et de ses Dérivés, Frankreich, *Entätzen von Kalkstickstoff.* Trockener Kalkstickstoff wird bei hohen Tempp. mit CO_2 oder CO_2 enthaltenden Gasen behandelt. Bei genügend hoher Temp. reagiert auch die im Kalkstickstoff enthaltene Kohle unter B. von CO u. das Erzeugnis wird rein weiß. Der so behandelte Kalkstickstoff verliert auch an feuchter Luft sehr wenig N_2 u. bildet kein Dicyandiamid. (**F. P. 597918** vom 13/8. 1924, ausg. 2/12. 1925.) KÜHLING.

Élie Albert Prallon, Frankreich, *Düngemittel.* Konz. Abwässer werden mit

Torf, Asche, Phosphat, Kreide oder anderen Phosphaten u. mit Kaliumsalzen gemischt. (F. P. **598114** vom 28/4. 1925, ausg. 7/12. 1925.) KÜHLING.

American Cyanamid Company, New York, übert. von: **Walter S. Landis**, Whitestone Landing, New York, und **Guy H. Buchanan**, Westfield, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur Vernichtung von Ungeziefer in geschlossenen Räumen.* Man leitet in den vom Ungeziefer zu befreienden Raum *HCN*-Gas u. verschließt ihn dicht. Nach 1—2 Stdn. leitet man NH_3 als Gas oder durch Zerstäubung einer konz. wss. NH_3-Lsg. in den Raum u. alsdann gasförmigen CH_3CHO, u. zwar im Verhältnis von 1 Mol. NH_3 u. $1^1/_4$ Mol. CH_3CHO zu jedem angewandten Mol. HCN. Die 3 Komponenten verbinden sich miteinander u. in weniger als 1 Stde. ist sämtliche freie HCN gebunden, so daß man den Raum mit einiger Sicherheit betreten kann. (A. P. **1559892** vom 8/7. 1921, ausg. 3/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Roessler & Hasslacher Chemical Company und **Frank O. Moburg**, Toledo, Ohio, übert. von: **Gilbert E. Sell** und **Oscar F. Hedenburg**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. eines *Cyanhydrins.* — Z. B. wird 1 Vol.-Teil *Acetoncyanhydrin* mit 100—1000 Teilen W. verd. Die Lsg. wird für sich oder unter Zusatz anderer Stoffe, wie *Seife* (zur Erhöhung der Netzfähigkeit) als Spritzmittel für Pflanzen zum Vernichten von Insekten aller Art verwendet. An Stelle des Acetoncyanhydrins lassen sich andere in W. genügend l. Cyanhydrine benutzen. (A. P. **1559961** vom 28/5. 1921, ausg. 3/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Bernard Buffet und **Alphonse Roeder**, *Das perlitische Gußeisen.* Eine Zusammenstellung des bisher Erreichten, unter besonderer Berücksichtigung der prakt. Erfahrungen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **91**. 622—34. 1925.) WILKE.

J. L. Francis, *Spezial-Gußeisen. Ein Vergleich von Lanz-Perlit- und Thyssen-Emmel-Verfahren.* Vf. kommt zu dem Schluß, daß der THYSSEN-EMMEL-Prozeß am vorteilhaftesten zu sein scheint, was Einfachheit der Ausführung, Werkseinrichtung usw. betrifft. (Metal Ind. [London] **28**. 85—87.) WILKE.

—, *Der nichtrostende V2A-Stahl in der chemischen Industrie.* (Gewerbefleiß **105**. 1—6.) WILKE.

G. Sachs und **E. Schiebold**, *Wechselseitige Druckversuche an Aluminium.* Durch abwechselndes Stauchen von Aluminiumwürfeln in drei zueinander senkrechten Richtungen wird das Al verfestigt, obwohl die Würfelgestalt annähernd erhalten bleibt. Auf Grund der Röntgenaufnahme parallel u. senkrecht zur Druckrichtung kommen Vff. zu dem Schluß, daß durch das Stauchen die Krystallteile der Al-Probe sich so gerichtet haben, daß sie unter einem bestimmten Winkel zur Druckachse geneigt sind, daß also eine sogen. Faserstruktur mit der Druckrichtung als Faserachse vorliegt. Beim gewöhnlichen Druckvers. nehmen die regulärflächenzentriert gebauten Gitterelemente Lagen ein, bei denen eine Würfelflächendiagonale [110] der Druckrichtung nahezu parallel liegt: Druckstruktur. Bei wechselseitigem Stauchen stellen sich die Gitterwürfel in drei gleichwertige Lagen ein, die aus der Stellung des Probewürfels durch Drehung um 45° in je einer seiner 3 Würfelflächen hervorgehen. Die Struktur des wechselseitigen Stauchens kann als eine Übereinanderlagerung von drei Druckstrukturen zu jeder der drei Druckrichtungen aufgefaßt werden. Ein Zusammenhang zwischen Eigenschaftsänderungen u. Gefügeänderungen war bisher nicht nachweisbar. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **69**. 1557—61. 1601—04. 1925. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Metallforsch.) WILKE.

W. C. Gray und **R. E. Ansell**, *Bemerkungen über Nickelsilber.* Vff. berichten zuerst kurz über die Geschichte u. Entw. dieser Legierungen, indem sie besonders

darauf hinweisen, daß sie auch heutzutage als Konstruktionsmaterial kaum gebraucht werden, trotzdem die mechan. Eigenschaften bestimmter Sorten sehr gut sind. THOMPSON hat schon gezeigt, daß Legierungen mit steigendem Ni-Gehalt von 7—28% im gegossenen Zustande ein beständiges Steigen der Zugfestigkeit aufweisen. Durch Kaltwalzen stellten Vff. an den Legierungen: 64,68% Cu, 6,73% Ni, 0,194% Fe, 0,06% Mn, Rest Zn u. 65,44 : 17,83 : 0,345 : 0,08 fest, daß Festigkeit u. Härte zunahmen, Dehnung abnahm. Dabei zeigte sich noch, daß die Legierung mit geringerem Ni-Gehalt durch starkes Kaltwalzen stärker gehärtet wurde als die mit hohem Ni-Gehalt, trotzdem letztere im angelassenen Zustande härter war als die andere. Obgleich im Schrifttum ein Erwärmen während längerer Zeit auf 900° nicht als schädlich bezeichnet wird, raten Vff. doch in der Praxis z. B. beim 7% Ni enthaltenden Material 650° nicht zu übersteigen. Allgemein ist gefunden worden, daß Ni das Kornwachstum verringert u. zwar in immer stärkerem Maße mit zunehmendem Ni-Gehalt. Im Anschluß hieran werden die elektr. Eigenschaften, Wrkg. der Verunreinigungen auf die mechan. Eigenschaften, Sprünge usw. behandelt. (Metal Ind. [London] **28.** 56—60. 81—83.) WILKE.

D. J. McAdam jr., *Wirkung der Kaltbearbeitung auf die Dauerfestigkeit und andere Eigenschaften von Metallen.* I. Die Wrkg. der Kaltbearbeitung auf Zugfestigkeit, Fließgrenze, Scherwiderstand usw. wird an Hand einiger Kurven besprochen. Untersucht wurden *Ni*, *Cu*, *Monel-Metall*, 69 : 31-, 66 : 34-, 70 : 30- u. 81 : 19-*Messing*, *Al*, *Al-Mn-Legierung* (97,51 : 1,00), *Ingoteisen*, *elektrolyt. Cu*, 95 : 5- u. 89 : 11-*Bronze*. Es zeigte sich, daß, wenn die Zugfestigkeit bis zu einem bestimmten Prozentsatz über der des angelassenen Materials durch Kaltbearbeitung erhöht wurde, auch die Dauerfestigkeit im ungefähr gleichen Maße stieg. Für Ni liegt dieser Prozentsatz bei rund 50, für Cu u. *Constantan* bei wenigstens 50. Für einige andere Metalle u. Legierungen kann dieser Prozentsatz vielleicht auch anders sein. Steigert man die Zugfestigkeit durch Kaltbearbeitung über diesen oben erwähnten Prozentsatz weiter, so steigt die Dauerfestigkeit dann in weit geringerem Maße. Es ist hierbei wahrscheinlich, daß mit steigender Zugfestigkeit bei der Arbeitsfestigkeit ein Maximum erreicht wird. Die wechselnde Dreharbeitsfestigkeit beim Ni wird durch Kaltbearbeitung kaum beeinflußt. Das prozentuale Anwachsen der Scherfestigkeit bei der Kaltbearbeitung ist ungefähr halb so groß wie das der Zugfestigkeit. Das „Scherverhältnis" (Verhältnis der Scherfestigkeit zur Zugfestigkeit) liegt bei angelassenem Material zwischen 0,70—0,75, bei stark kaltbearbeitetem bei 0,5. Die Unterss. über die Wrkg. der Kaltbearbeitung auf die Dauerfestigkeit sind trotz zahlreicher Befunde noch nicht so weit gebracht, daß deutlich zu ersehen ist, ob die Dauerfestigkeit mit einer der anderen physikal. Eigenschaften in bestimmten Beziehungen steht. — Das Untersuchungsmaterial ist sehr übersichtlich in zahlreichen graph. Darst. wiedergegeben. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **8.** 782—836. 1925. U. S. Naval Engineering Experiment Station, Annapolis, Maryland.) WILKE.

Arthur R. Lytle, *Wirkung der Wärme der Bronzeschweißung auf Gußeisenrohre.* Beim Schweißen muß man das Schweißen von Sandguß u. von Schleuderguß unterscheiden. Das übliche Sandgußrohr wird im trockenen Sand gegossen u. erhält keine andere Wärmebehandlung; es ist eine gute Gußeisenqualität mit mittelgroßen Graphitnadeln u. einer perlit. Grundm. Das Schleudergußrohr wird nach dem Guß im Anlaßofen langsam auf 980° erhitzt u. langsam abgekühlt. Durch diese Behandlung werden die Graphitteilchen feiner abgelagert, wodurch dieses Fe fester u. duktiler wird, weshalb man die Rohrwandungen dünner herstellen kann. Werden beide Sorten mit Gußeisen geschweißt, so ergibt sich kaum eine Veränderung, höchstens eine kleine Verbesserung der Festigkeit des Rohres ist feststellbar. Auch Bronzeschweißung zeigte keinen verschlechternden Einfluß. Es wäre denk-

bar, daß Gußeisen mit sehr hohem P-Gehalt durch Bronzeschweißung so stark verändert wird, daß Bruch eintreten kann. Da sowohl Gußeisen- sowie Bronzeschweißung das Material an der Schweißstelle fester machen als das ursprüngliche Material, so ist es erklärlich, daß Sprünge u. dgl. nur an der Außenseite der geschweißten Stellen auftreten. Diese oft vorkommenden Fälle können auch durch Oberflächensprünge u. Fehler des ursprünglichen Metalls hervorgerufen werden. (Acetylene Journ. **27.** 325—38. Union Carbide and Carbon Research Laboratories, Inc., Long Island City, N. Y.) WILKE.

R. W. Thomas, *Einfluß des Sauerstoff-Acetylen-Schneidens auf die Gußeisenpraxis.* Der Wert der Anwendung des Sauerstoff-Acetylen-Schneidens wird erläutert, ohne neue Anwendungen zu bringen. (Acetylene Journ. **27.** 339—44. Steel Foundry Vulcan Iron Works, Wilkes-Barre, Pa.) WILKE.

Maurice Lebrun, *Die neuesten Fortschritte der autogenen Schweißung.* Eine ausführliche mit Abb. versehene u. für die Praxis bestimmte Arbeit. (La Technique moderne **17.** 353—63. 1925.) WILKE.

H. Stamm, *Über Anfertigung und Behandlung von Schmelztiegeln.* (Metallbörse **15.** 2022—23. 1925.) BEHRLE.

R. Bilfinger, *Vorzüge der elektrolytischen Verchromung für die Autoindustrie und ihre besonderen Merkmale.* Die bekannten Vorzüge werden aufgeführt, wobei auf die neuere techn. Ausgestaltung elektrolyt. Bäder zwecks Verbesserung ihrer Tiefenwrkg. zur einwandfreien Verchromung auch profilierter Gegenstände hingewiesen wird, so daß eine techn. vollendete Methode der Metallwarenindustrie zur Verfügung steht. (Auto-Technik **15.** Nr. 2. 19—20.) WILKE.

L. Vielhaber, *Ein Beitrag zur Frage der Haftwirkung von Grundemails.* Ein gutes Grundemail hat immer eine kleinere Ausdehnung als die Deckemails. Diesem Umstand entspricht eine gleichmäßige Rißbildung in seiner M., damit die Verteilung der Oxydbildung auf dem Eisen u. mit dieser das bessere Haften des Emails. (Keram. Rdsch. **34.** 19—20.) WECKE.

E. Muschiol, *Studien über den Fluorabbrand einiger Emails.* An Hand einiger Emailrezepte der Praxis wird gezeigt, wie der Fluorabbrand im Verlauf des Schmelzprozesses vor sich geht. (Keram. Rdsch. **34.** 53—54. Parnschowitz.) WECKE.

W. E. Hughes, *Untersuchungen über galvanische Metallabscheidung.* VI. *Abscheidung im drehenden Behälter 3.* (VI. 2 vgl. S. 1031). Die Vorbereitung der Stücke, z. B. die Beizung mit Säure oder Cyan zwecks Reinigung von Hammerschlag u. sonstigem Oxyd, die elektr. Reiniger usw. u. die sich hierbei ergebenden Fragen werden zusammenhängend behandelt. (Metal Ind [London] **28.** 77—79. 101—03.) WILKE.

Brück, Kretschel & Co. und **O. Kippe**, Osnabrück, *Agglomerieren von Erzen, Koks und anderen pulverisierten schmelzbaren Stoffen.* Bei der Herst. von Briketten aus derartigen Stoffen wird Fe als Bindemittel verwendet u. zwar vorzugsweise in Form von zerkleinertem grauem Gußeisen u. in Gemeinschaft mit $MgCl_2$, Sulfitablaugen u. dgl. (**E. P. 238246** vom 7/8. 1925, Auszug veröff. 30/9. 1925. Prior. 8/8. 1924.) OELKER.

Michel de Keyser, Oakland, V. St. A., *Aufarbeitung sulfidischer Erze.* Die zerkleinerten Erze werden abgeröstet, das entstandene Röstgas nach dem Cottrellverf. von mitgerissenem Staub befreit, mit O_3 gemischt u. die Mischung über einen geeigneten Katalysator geleitet, um SO_3 zu erzeugen, das in H_2SO_4 verwandelt wird. Der Röstrückstand wird mit H_2SO_4 ausgezogen, aus der Lsg. Au u. Ag durch Cu, Cu u. Sb durch Fe gefällt u. Fe von Zn in bekannter Weise geschieden. Cu u. Sb werden durch HNO_3 getrennt. Der Rückstand wird mit Reagentien behandelt, welche $PbSO_4$ lösen. (**A. P. 1566379** vom 21/7. 1922, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

F. L. Smidth & Co., Kopenhagen, *Brikettieren von pulverförmigen Erzen.* (**D. R. P. 423422** Kl. 18a vom 17/12. 1921, ausg. 4/1. 1926. Schwd. Prior. 20/10. 1921. — C. **1923**. II. 470.) KÜHLING.

Standard Chemical Co., Pittsburgh, übert. von: **Louis F. Vogt**, Washington, V. St. A., *Herstellung von Ferrovanadium.* In einem geeigneten, vorzugsweise elektr. Ofen mit bas. Futter wird Fe geschmolzen, darüber eine fl. Schlackenschicht angeordnet, welche eine Sauerstoffverb. des V enthält, u. in diese eine Mischung von CaO (Flußmittel) u. einem siliciumreichen Reduktionsmittel in großem Überschuß eingetragen, vorzugsweise Ferrosilicium mit einem Gehalt von bis zu 95% Si. Das Si reduziert die äquivalente Menge Vanadiumoxyd zu Metall, letzteres, sowie überschüssiges Ferrosilicium legieren sich mit dem Fe, die entstandene SiO_2 wird verschlackt. Nach gegebenenfalls mehrfacher Wiederholung des Vorgangs unter Abschöpfen der Schlacke, wird hochprozentiges V_2O_3 u. CaO, sowie eine geringere, zur vollständigen Red. der V_2O_3 nicht ausreichende Menge Ferrosilicium zugegeben, welche in Verein mit dem mit dem Fe legierten die Red. bewirkt. (**A. P. 1564156** vom 26/12. 1924, ausg. 1/12. 1925.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, *Herstellung von Ferrochrom oder anderen Ferrolegierungen.* (**D. R. P. 423502** Kl. 18b vom 26/7. 1923, ausg. 5/1. 1926. Schwd. Prior. 26/7. 1922. — C. **1925**. II. 1386.) KÜHLING.

Ronald Wild und **Bessie Delafield Wild**, Sheffield, England, *Chromreiche Eisenlegierungen.* Teilref. nach E. P. 197733 vgl. C. **1923**. IV. 877. — Nachzutragen ist: Der Gehalt des Bades von Fe oder Stahl an C soll dem des Enderzeugnisses entsprechen, der Gehalt des Reduktionsmittels an Si so gewählt werden, daß beim anschließenden Verblasen bei Ggw. von Mn eine nicht rostende Eisenchromlegierung entsteht. (**Holl. P. 14033** vom 16/2. 1923, ausg. 15/12. 1925. E. Priorr. 16/2. u. 1/12. 1922.) KÜHLING.

Eckert, Oppelt & Cie., G. m. b. H., übert. an: **Carl Fr. Eckert**, Saarbrücken, *Seelen von Stahlgußformen.* (**A. P. 1553758** vom 14/11. 1922, ausg. 15/9. 1925. — C. **1926**. I. 779.) KÜHLING.

Byramji D. Saklatwalla, Crafton, V. St. A., *Herstellung von Stahl- und Eisenlegierungen.* Über dem Bade von geschmolzenem Fe oder Stahl wird der geschmolzene Elektrolyt angeordnet u. in diesem das Oxyd oder Erz des mit dem Fe oder Stahl zu legierenden Metalles gel. oder verteilt. Als Elektrolyt dient das Ca-Salz einer O-Verb. oder ein Doppelfluorid dieses Metalles o. dgl. Als Kathode dient das Fe- bezw. Stahlbad oder eine Hilfselektrode. (**A. P. 1564139** vom 8/4. 1924, ausg. 1/12. 1925.) KÜHLING.

J. N. Kilby, Rotherham, und **A. H. Spalton**, Sheffield, *Reinigen von Stahl.* Die Reinigung soll innerhalb eines geeigneten Behälters, gegebenenfalls der Gußform mittels eines neutralen oder bas. Stoffes erfolgen, der das zu reinigende Gut völlig umhüllt. Das Mittel kann das Futter des Behälters bilden, in welchen der Stahl gegossen wird, oder ihm als Pulver oder geschmolzen beigefügt oder in beiden Formen gebraucht werden. Z. B. verwendet man einen Behälter, dessen Futter aus Dolomit u. Magnesit besteht u. fügt eine Mischung von Flußspat, CaO, SiO_2 u. Borax zum Stahl. (**E. P. 242475** vom 6/5. 1924, ausg. 3/12. 1925.) KÜHLING.

Friedr. Krupp A.-G., Deutschland, *Stahllegierungen*, welche neben Fe enthalten 0,5—2% Al, 0,6% C u. 0,5—4% Si, Mn, Ni, Cr, Mo, W, V, Ti oder Zr oder mehrere dieser Elemente. Die Legierungen erhalten durch Härten mittels stickstoffhaltiger Körper große Zähigkeit u. Bruchfestigkeit. (**F. P. 598496** vom 19/5. 1925, ausg. 17/12. 1925.) KÜHLING.

Höganäs-Billesholms Aktiebolag, Schweden, *Ofen zur Herstellung von schwammförmigem Eisen.* Der Ofen ist mit Kapseln (Retorten) gefüllt, welche Form u. An-

ordnung von Bienenwaben besitzen. Zwischen diesen Kapseln ziehen die Heizgase in horizontaler Richtung durch den Ofen. (**F. P. 599185** vom 8/6. 1925, ausg. 6/1. 1926.) KÜHLING.

Filip Tharaldsen, Oslo, *Kondensation von Zink- u. dgl. Dämpfen.* (**D. R. P. 423171** Kl. 40a vom 28/12. 1921, ausg. 21/12. 1925. — C. **1923.** IV. 416 [F. P. 552594]). KÜHLING.

Stanley Cochran Smith, London, *Aufarbeiten von Zinkerzen.* Die Erze werden wiederholt mit h. Lsgg. behandelt, welche Cl-Ionen enthalten, nach jeder Behandlung wird abgekühlt, um $PbCl_2$ zu entfernen, das Filtrat zwecks Entfernung noch in Lsg. befindlichen Pb's mit metall. Zn behandelt, wenn nötig oxydiert, vorhandenes Fe u. die Hauptmenge des Mn durch ZnO entfernt u. aus der Lsg. durch Kochen mit $BaCO_3$, am besten frisch hergestelltem, $ZnCO_3$ gewonnen. Die Filtrate werden auf $BaCO_3$ verarbeitet, welches zur Abscheidung weiterer Mengen von $ZnCO_3$ dient. (**A. P. 1565215** vom 14/5. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

Pierre Joseph Leemans, Belgien, *Aufarbeitung zinkhaltiger Erze.* Die Erze werden unter Zusatz eines Reduktionsmittels, besonders Kohle, u. wenn schwefelreich, von Cu, so hoch erhitzt, daß die Hauptmenge des Zn u. ein Teil Pb verflüchtigt wird. Die Trennung der Metalle erfolgt durch eine Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$. (**F. P. 598090** vom 23/8. 1924, ausg. 5/12. 1925.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **James R. Stack**, Perth Amboy, *Gewinnung von Zinn aus Erzen.* Die Erze werden zerkleinert, gegebenenfalls abgeröstet u. dann in geschlossenen Gefäßen bei Tempp., welche oberhalb der Reduktionstemp. des Sn, aber unterhalb der Reduktionstemp. des Fe liegen, der Einw. reduzierender Gase, H_2, Generator- oder Leuchtgas, ausgesetzt. (**A. P. 1566352** vom 23/5. 1919, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Philip W. Davis, Cambridge, V. St. A., *Reinigen von Blei.* Um Blei von mit ihm legierten Metallen zu befreien, vorzugsweise um aus Sammlerplatten antimonfreies Pb zu gewinnen, wird es in geschmolzenem Zustande gleichfalls geschmolzenem PbO entgegengeleitet, zweckmäßig im Drehrohrofen. Hierbei nimmt das PbO das mit dem Pb legierte Sb auf. (**A. P. 1566078** vom 14/5. 1925, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New. York, übert. von: **Leonard Shipley**, Dundelk, V. St. A., *Gießen von Kupfer.* Das Cu wird unmittelbar nach dem Gießen mit einem indifferenten Stoff, vorzugsweise Asbest oder einem anderen schlechten Wärmeleiter bedeckt u. bis zum Erkalten bedeckt gehalten, um während dieser Zeit Berührung mit der atmosphär. Luft zu vermeiden. Es wird das auf Oxydation beruhende Rauhwerden der Oberfläche des Metalls vermieden. (**A. P. 1564369** vom 20/6. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

Julius Emil Knudsen, Wurmhof b. Moosburg (Kärnthen). *Kupfer aus Messingabfällen.* Die geschmolzenen Abfälle werden verblasen, wobei das Zn des Messings als ZnO verflüchtigt wird. Die erforderliche hohe Temp. des Bades wird durch Zugabe von Fe erreicht, welches sich zunächst in dem Messingbade löst u. dann gegebenenfalls mittels gleichfalls zugefügten Sandes verschlackt wird. (**Oe. P. 101627** vom 11/7. 1915, ausg. 10/11. 1925.) KÜHLING.

John B. Railsback, Schreveport, V. St. A., *Herstellung von Aluminium.* Bei der bekannten elektrolyt. Herst. von Al wird der Zusatz von Natrium- u. Kaliumverbb. vermieden u. statt dessen unter Mitverwendung von Verbb. des Li, Be, Mg, Ca, Sr u. Ba gearbeitet, deren Sauerstoffverbb. durch das entstehende Al nicht reduziert werden. Ferner werden dem Bade Verbb. zugesetzt, welche negative Ionen, wie Schwefel u. Halogene enthalten, deren Affinität zum Al geringer ist als die des O_2. (**A. P. 1566694** vom 20/10. 1924, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G., Deutschland, *Herstellung von Gold.* Zwischen Quecksilberelektroden, von denen zweckmäßig die eine die andere ringförmig umgibt, werden mittels Gleich-, Wechsel- oder Drehstrom elektr. Entladungen bewirkt, wobei ein Teil des Hg, wahrscheinlich die Isotope vom At.-Gew. 197 Au bildet. Hohe Spannung des Stromes u. Ggw. von Katalysatoren, wie Ag, begünstigen den Vorgang. (**F. P. 598140** vom 7/5. 1925, ausg. 7/12. 1925. D. Priorr. 8/5. 24/10. 30/10. 3/12. u. 11/12. 1924.) KÜHLING.

U. St. Industrial Alcohol Co., übert. von: **Justus W. Lehr**, Baltimore, V. St. A., *Legierung*, bestehend aus 20—40% Ni, 1—6% Sn u. 1—8% Pb enthaltendem Cu. (**A. P. 1567066** vom 28/8. 1923, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Joseph G. Donaldson, Hamilton, V. St. A., übert. von: **Ralph H. Mc Kee**, New York, *Zirkonlegierungen.* Sauerstoffhaltige Zirkonverbb. werden mit Schwefelmetallen, wie FeS, FS_2, MoS, CuS, MnS o. dgl. auf Tempp. von 1400—1800° erhitzt. Die Sauerstoff- u. die Schwefelverb. reagieren miteinander unter B. von SO_2 u. der freien Metalle, welche sich legieren. Von geringen Mengen von Schwefel, welche die Legierung zu enthalten pflegt, wird sie durch Verblasen oder Erhitzen mit CaO, Gips oder Flußspat befreit. (**A. P. 1565280** vom 28/7. 1921, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

William A. Jones, übert. von: **Charles Kazemer**, Cleveland, V. St. A., *Kupferlegierung.* Cu wird mit 10% zerkleinertem Glas zusammengeschmolzen, dem Erzeugnis 10% Ag u. 15% Glas zugefügt, wieder geschmolzen, nach dem Erkalten mechan. bearbeitet, wieder geschmolzen u. geformt. (**A. P. 1566406** vom 11/6. 1925, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, übert. von: **William Benjamin Gero**, East Orange, V. St. A., *Legieren schwer schmelzbarer Metalle.* Die in Pulverform vorliegenden Metalle werden, um Oxydation o. dgl. während des Legierens zu vermeiden, mit einer Schicht von Paraffin o. dgl. überzogen, dann gemischt u. bis zum Sintern erhitzt, wobei sich der schützende Körper verflüchtigt. (**A. P. 1566793** vom 14/6. 1923, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Western Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Legierungen.* Etwa 80 Teile Ni u. etwa 20 Teile Fe werden, zweckmäßig im elektr. Ofen, zusammengeschmolzen, bis zum Erstarren abgekühlt, unmittelbar darauf wieder geschmolzen, gegossen u. das Gußstück gewalzt oder geschmiedet, ohne es einer therm. oder sonstigen Härtung zu unterwerfen. (**E. P. 241756** vom 24/12. 1924, ausg. 19/11. 1925.) KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., Niagara Falls, übert. von: **Charles Ellison Mac Quigg**, Flushing, V. St. A., *Legierungen.* Chromlegierungen des Fe, Ni u. Co werden mit Cu, zweckmäßig bis zur Grenze der Lösungsfähigkeit, versetzt. Die Menge des gel. Cu richtet sich nach der Zus. des Chromstahls usw.; sie beträgt z. B. bei einem Gehalt an Cr von 20% etwa 5—7%. Aus diesen Legierungen hergestellte Gegenstände sind gegen kohlende Einflüsse sehr beständig. (**A. P. 1568174** vom 21/11. 1921, ausg. 5/1. 1926.) KÜHLING.

A. Kratky, Wien, *Pyrophore Legierungen.* Die Legierungen enthalten außer Ce u. Si oder Ce, Si u. B ein oder mehrere glasbildende Elemente, wie K, Na, Zn, Ca, Al oder Pb. Die Menge der nicht aus Ce bestehenden Bestandteile soll 10—25% des Ganzen betragen. Zweckmäßig werden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß als Erzeugnisse der Verbrennung etwa 75—90% CeO_2 u. 10—25% Bleisilicat entstehen. (**E. P. 242361** vom 9/8. 1924, ausg. 3/12. 1925.) KÜHLING.

Jonas Hjalmar Mellquist, Stockholm, *Schutzschichten.* (**D. R. P. 423058** Kl. 48a vom 17/8. 1924, ausg. 18/12. 1925. Schwed. Prior. 23/8. 1923. — **C. 1925.** I. 573.) KÜHLING.

Dietrich Liesen, Krefeld, *Herstellung eines säurefesten Überzuges auf Gußstücken* durch Auftragen einer bei der Schmelztemp. des Metalls auf dem Gußstück festbrennenden M. auf die Gießform, dad. gek., daß der Überzug aus einer starken (5—10 mm) Schicht einer keram. M., wie Silikamasse, besteht, die durch Zusatz eines Flußmittels auf die Schmelztemp. des fl. Metalls gebracht ist. — Das Verf. soll zur Herst. von Tempertöpfen, Gasretorten, Glühkästen, Pfannen u. Bottiche für die chem. Industrie Verwendung finden. (**D. R. P. 424272** Kl. 31c vom 30/9. 1924, ausg. 20/1. 1926.) OELKER.

Madsenell Corp., New York, übert. von: **Arthur Z. Pedersen**, West Orange, V. St. A., *Herstellung von Metallüberzügen.* Die vorzugsweise zu vernickelnden, besonders aus Fe oder Stahl bestehenden Gegenstände werden etwa 10 Min. lang als Anode in hoch konz. H_2SO_4 gegen aus demselben Metall oder besser aus Pb bestehende Kathoden verwendet. Der durchgeleitete Strom soll eine Anfangsspannung von etwa 20 V besitzen, dann etwas verstärkt u. hierauf allmählich, gegebenenfalls bis zum Verschwinden, abgeschwächt werden. Diese Vorbehandlung bewirkt, daß der später in bekannter Weise aufgebrachte Metall-(Nickel-)belag sehr viel fester haftet als wenn er unmittelbar aufgebracht wird. (**A. P. 1564710** vom 14/5. 1920, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

Carl W. Pfeil, Greenbank, V. St. A., *Herstellung metallischer Schutzüberzüge auf Metallen.* Das aufzubringende Metall, vorzugsweise Al, wird innerhalb eines die Luft abschließenden Mittels, z. B. Mineralöl, Paraffin, Palmöl, NH_4Cl oder Gemischen dieser Stoffe, fein verteilt, die Mischung auf Tempp., bei denen das Mineralöl usw. sich noch nicht verflüchtigt, das zu überziehende Metall etwas höher erhitzt, der Überzug durch kurzes Eintauchen des letzteren in die Mischung von fein verteiltem Überzugsmetall u. Öl usw. erzeugt u. das letztere durch stärkeres Erhitzen verjagt. Soll verzinntes Fe mit einem Überzug von Al versehen werden, so erhitzt man das verzinnte Fe bis zum Schmelzen des Sn u. taucht dann in die Suspension des fein verteilten Al. (**A. PP. 1565495** vom 1/5. 1922 u. **1565496** vom 20/9. 1922, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Metallüberzüge auf Eisen oder Stahl.* Auf dem Fe oder Stahl wird auf galvan. oder anderem Wege ein Überzug von Cu u. auf diesem ein Überzug eines anderen Metalles, z. B. Ni, erzeugt u. das Erzeugnis auf Tempp. erhitzt, bei denen sich das Fe mit dem Cu legiert. (**F. P. 598135** vom 5/5. 1925, ausg. 7/12. 1925. A. Prior. 6/5. 1924.) KÜHLING.

Metals Protection Corp., übert. von: **Chad H. Humphries**, Kokomo, V. St. A., *Vorbehandlung zu verschweißender Eisen- und Stahlstücke.* Die Stücke werden in eine wss. Lsg. getaucht, welche CrO_3 u. H_2SO_4 enthält oder mit einer solchen bepinselt. Die Vorbehandlung verhindert das „sputtern" beim elektr. oder Schweißen mittels Acetylen- u. dgl. -gebläse. (**A. P. 1563748** vom 31/8. 1925, ausg. 1/12. 1925.) KÜ.

Aron L. Penner, Winnipeg, V. St. A., übert. von: **Jacob F. Froese** und **John F. Froese**, Manitoba, Kanada, *Lötmittel.* (**A. P. 1556022** vom 21/7. 1924, ausg. 6/10. 1925. — C. **1926**. I. 1039.) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., übert. von: **James Buckner Speed**, New York, und **Arthur H. Falk**, Brooklyn, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus 86—89% Sn, 11% Ag u. gegebenenfalls bis zu 3% eines anderen Edelmetalles, wie Au oder Pd. (**A. P. 1565115** vom 11/1. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

Ephraim D. Schwalm, Chicago, V. St. A., *Lötmittel*, vorzugsweise für Aluminium u. Aluminiumlegierungen. Etwa 80 Teile Sn, 15 Teile Cu u. 5 Teile NaOH werden unter Zusatz von gepulverter Holzkohle zusammengeschmolzen u. die Schmelze zu 5 Teilen geschmolzenen Zn gefügt. (**A. P. 1567396** vom 29/4. 1925, ausg. 29/12. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., übert. von: **Edgar Cornell jr.**, Pittsburgh, V. St. A., *Nachbehandlung verzinkter Gegenstände.* Um das Abbröckeln der Zinkbeläge, besonders bei der mechan. Bearbeitung zu verhindern, werden diese einer Hitzebehandlung, z. B. durch längeres Eintauchen in auf 135° erhitztes, säurefreies Öl unterzogen. (**A. P. 1565420** vom 21/12. 1923, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

Matthew Atkinson Adam, John Fieldhouse und **Robert Baillie**, London, *Behandlung loser Materialien*, wie verzinnte Eisenspäne. Die lose gebündelten Stoffe werden mit einer z. B. Sn-lösenden Fl. in einer aus in rollende Bewegung zu setzenden perforierten Zylindern in Behältern bestehenden Einrichtung behandelt. (**E. P. 221249** vom 8/5. 1923, ausg. 29/10. 1924.) KAUSCH.

Comp. Générale des Câbles de Lyon, Lyon, *Erzeugung emaillierter Drähte.* (**D. R. P. 423127** Kl. 48c vom 6/4. 1923, ausg. 19/12. 1925. — C. **1925.** I. 2115.) KÜHLING.

Robert Jay Shoemaker, Chicago, V. St. A., *Galvanisieren von Metallen, besonders Eisen.* Das zu galvanisierende Metall wird zunächst mit einer Kupferschicht bedeckt, z. B. durch Eintauchen in eine Lsg. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$, auf der Kupferschicht eine aus Hg bestehende zweite Schicht erzeugt, z. B. durch Eintauchen in eine Lsg. von $HgCl_2$ oder Verreiben von metall. Hg auf der Cu-Schicht u. dann in üblicher Weise galvanisiert, vorzugsweise verbleit. (**A. P. 1566984** vom 1/10. 1923, ausg. 22/12. 1925.) KÜHLING.

Hansen & van Winkle Co., übert. von: **Willis R. King**, Newark, V. St. A., *Rostschützende Überzüge auf Eisen und Stahl.* Die zu schützenden Metalle werden zunächst mit einer Nickelzinklegierung, welche mindestens 75% Zn enthält, u. dann mit zinkfreiem Ni überzogen. Das Überziehen geschieht auf elektrolyt. Wege. (**A. P. 1564581** vom 3/5. 1924, ausg. 8/12. 1925.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **M. A. Atuesta** und **C. E. Jones**, Schenektady, V. St. A., *Rostschützende Überzüge.* Die gegen Rost zu schützenden Metalle werden, zweckmäßig elektrolyt., zunächst mit Cd oder Zn u. dann mit Sn überzogen. (**E. P. 242646** vom 4/11. 1925. Auszug veröff. 6/1. 1926. Prior. 10/11. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Alwin Mittasch**, Ludwigshafen a. Rh., **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Karl Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Methanol.* *CO* wird mit H_2 bei erhöhter Temp. u. unter erhöhtem Druck unter Verwendung solcher Katalysatoren katalyt. reduziert, die Gemische von unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduzierbaren Oxyden von Metallen aus verschiedenen Gruppen des period. Systems mit überwiegendem basischeren Bestandteil enthalten. — Solche Katalysatoren sind z. B. Gemische von Cr_2O_3 u. ZnO (1 Mol. Cr_2O_3 + 2 bis 12 oder mehr Moll. ZnO), ZnO + U-Oxyd, ZnO + V-Oxyd, ZnO + W-Oxyd, MgO + Mo-Oxyd, Ce-Oxyd + Mn_2O_3, mit oder ohne Zusatz von Metallen. Die App. sollen aus Cu hergestellt oder damit überzogen sein, die Kontaktmassen zweckmäßig Fe u. Ni nicht oder nur in geringen Mengen enthalten. Tempp. von 200—600° u. Drucke oberhalb 50 at gelangen bei dem Verf. zur Anwendung. Folgendes Beispiel ist angegeben: Ein Fe-Carbonylfreies Gasgemisch von 30 Teilen CO, 64 Teilen H_2, 4 Teilen N_2, 1 Teil CH_4 u. 1 Teil CO_2 wird unter 100 at Druck bei 400° über eine Kontaktmasse geleitet, die durch Mischen von 90 Teilen ZnO u. 10 Teilen CrO_3 in feuchtem Zustand, bezw. von 85 Teilen ZnO mit 15 Teilen V-Nitrat oder 90 Teilen CdO u. 10 Teilen CrO_3 hergestellt u. vor dem Gebrauch durch Überleiten des erwähnten Gasgemisches unter obigen Bedingungen in dem Kontaktofen selbst behandelt wurde. Die aus-

tretenden Gase scheiden beim Abkühlen unter Druck reichliche Mengen fast reinen CH_3OH ab. (**A. P. 1558559** vom 6/9. 1923, ausg. 27/10. 1925. **Can. P. 251484** vom 7/11. 1923, ausg. 7/7. 1925. **Dän. P. 33495** vom 24/9. 1923, ausg. 28/7. 1924. D. Prior. 23/7. 1923. **E. P. 227147** vom 28/8. 1923, ausg. 5/2. 1925. **F. P. 571356** vom 1/10. 1923, ausg. 16/5. 1924. D. Prior. 23/7. 1923. **Schwz. P. 107201** vom 8/10. 1923, ausg. 16/10. 1924. D. Prior. 23/7. 1923.) Schottländer.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, übert. von: **Otto Schmidt** und **Johannes Ufer**, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Methanol.* CO bezw. CO_2 werden mit H_2 unter Druck u. bei erhöhter Temp. in Ggw. von Katalysatoren behandelt, die außer einem oder mehreren katalyt. wirkenden Elementen noch ein oder mehrere aktivierend wirkende Elemente der 4.—7. Gruppe des period. Systems enthalten. — Es lassen sich auch Verbb. der katalyt. oder aktivierend wirkenden Elemente verwenden. — Zweckmäßig verwendet man Gasgemische von CO oder CO_2 oder beiden mit H_2 von der durch die Gleichungen:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \quad \text{und:} \quad CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$$

geforderten Zus. oder mit noch höherem H_2-Gehalt. Diese können außerdem auch N_2, KW-stoffe u. andere Gase enthalten. Die Gase sind vor der Rk. zu reinigen u. können auch getrocknet werden. Für die B. von möglichst reinem CH_3OH sind Kontaktmassen u. Träger zu benutzen, die nahezu frei von Alkaliverbb. sind, da andernfalls größere Mengen öliger Prodd. entstehen. Ebenso sollen die Kontaktmassen frei von Ni oder Fe sein, da diese die B. von CH_4 u. anderen KW-stoffen bewirken. Z. B. wird eine Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ u. Cr-Acetat mit Asbestwolle vermischt zum Sieden erhitzt, mit Na_2CO_3 gefällt, filtriert, gewaschen, getrocknet, die Asbestwolle zerzaust u. bei 190—200° mit H_2 reduziert. Über diesen Katalysator leitet man bei 220—250° u. unter 100 at Druck ein trockenes Gemisch von 1 Vol. CO u. 20 Voll. H_2. Es entsteht hauptsächlich CH_3OH in guter Ausbeute, neben geringen Mengen in W. unl. *Öle* u. CH_4. — Weitere Beispiele betreffen die Verwendung von auf Asbest oder anderen Trägern befindlichen Katalysatoren, wie $CuCrO_4$, bezw. Ag_2CrO_4, bezw. Ag-Cu-Chromat, bezw. Molybdaten oder Wolframaten des Ag oder Cu bei 220°, — Cu + U bei 220° unter 70 at Druck, — Oxyden des Cu, U u. Mn bei 250 bis 260° unter 100 at Druck, — Co + Ag + Mn + Cu bei 220° unter 100 at Druck, — Cu + Th unter denselben Bedingungen, — Cu + U + Th; beim Überleiten eines Gemisches aus CO u. H_2, bezw. CO_2 u. H_2 im Verhältnis von 1 : 5 unter 35 bezw. 100 at Druck, bei 220° entsteht fast nur CH_3OH, bezw. dieses u. W. — Cu + U + Ce unter 150 at Druck bei 220°. (**Can. P. 251486** vom 7/11. 1923, ausg. 7/7. 1925. **E. P. 229715** vom 23/8. 1923, ausg. 26/3. 1925. **F. P. 571355** vom 1/10. 1923, ausg. 16/5. 1924. D. Priorr. 3/3., 16/3., 3/4. u. 21/4. 1923. **Schwz. P. 107853** vom 26/9. 1923, ausg. 17/11. 1924. D. Priorr. 3/3., 16/3., 3/4. u. 21/4. 1923.) Schottländer.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Methanol enthaltenden Produktes.* Bei der katalyt. Red. von CO mit H_2 bei erhöhter Temp. u. unter erhöhtem Druck wird das CO nur mit solchen h. u. k. Teilen der Apparatur in Berührung gebracht, deren Innenfläche ein gegen das Gas u. die im Verf. auftretenden Tempp. widerstandsfähiges Material aufweist. — Als solches eignen sich indifferente Metalle, wie Cu, Ag, Al, oder deren Legierungen, Spezialstähle mit erheblichem Gehalt an Cr, Mn, W, V oder Mo, ferner Überzüge aus den letztgenannten Metallen oder U. Für die weniger h. oder k. Teile des App., wie die Hochdruckleitungen, können auch niedriger schm. Metalle, wie Zn, Sn, Pb, oder ihre Legierungen, sowie haltbare Überzüge anderer Art, wie Asphaltanstrich, Emaillierung, Verwendung finden. — Bei Verwendung von Al dürfen die Tempp. nicht allzu hoch liegen. Der Partialdruck des CO ist dabei von Bedeutung, indem das Al bis zu um so höheren Tempp. benutzt werden kann, je niedriger der Druck des

CO ist. Die obere Grenze der Temp. liegt hierbei bei ca. 550°. Von legierten Spezialstählen kommt z. B. *V2A-Stahl* von KRUPP mit 20% Cr, 7% Ni, 0,27% C, 0,45% Si u. 0,35% Mn in Betracht. Aus diesem können auch der elektr. Widerstandskörper zum Anheizen u. nötigenfalls dauernden Nachheizen der Gasgemische hergestellt sein. Ein geeignetes Material ist ferner noch *Wikrometall* mit 22,77% Cr, 14,41% Fe, 60,1% Ni, 1,64% Si, 0,83% C, 0,54% Mn, 0,026% S, 0,019% P u. 0,07% Cu. Die erwähnten Überzüge aus Cr, W usw. lassen sich auf galvan. Wege, z. B. durch Verchromung, herstellen. — Zum gleichzeitigen Schutz der drucktragenden Wand gegen h., komprimierten H_2 kann man ein ummanteltes Cu-Rohr oder ein ummanteltes Fe-Rohr, das innen noch mit einem dünnen, eng anliegenden Rohr aus indifferenten Metallen ausgekleidet ist, verwenden. Das Verf. ist auch bei Ggw. anderer Gase im CO-H_2-Gemisch ausführbar. (**E.P. 231285** vom 8/2. 1924, ausg. 23/4. 1925. **F. P. 575913** vom 17/1. 1924, ausg. 8/8. 1924. D. Priorr. 24/2., 19/3., 4/4. u. 15/9. 1923. **Schwz. P. 108071** vom 16/1. 1924, ausg. 1/12. 1924. D. Priorr. 24/2., 19/3., 5/4. u. 15/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Methanol enthaltenden Produktes aus den Oxyden des Kohlenstoffs.* Gemische von *CO* bezw. CO_2 u. H_2 werden unter erhöhtem Druck u. bei höheren Tempp. über eine mindestens zwei Metalle, deren Oxyde leicht reduzierbar sind, enthaltende Kontaktmasse geleitet. — Geeignete Metalle sind z. B. Cu, Ag, Au, Pb, Cd, sowie Metalle, deren Oxyde, wie ZnO, in Ggw. von Cu leicht durch H_2 reduzierbar sind. Die Katalysatoren können noch andere Bestandteile, wie kleine Mengen K_2CO_3 oder geeignete Träger enthalten. Bei dem Verf. werden zweckmäßig Tempp. zwischen 200 u. 350° u. Drucke von 100 at aufwärts angewendet. Folgendes Beispiel ist angegeben: Eine auf je 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$ 10 Moll. $Cu(NO_3)_2$ enthaltende verd. wss. Lsg. wird h. mit einer K_2CO_3-Lsg. versetzt, die abgeschiedenen Carbonate abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet u. gepulvert u. die M. mit 5% Zucker u. ca. 30% einer 30—40%ig. CH_2O-Lsg. u. falls nötig, etwas W. zu einer Paste angerührt, die getrocknet, zerkleinert u. mit H_2 bei 250—300° reduziert wird. Über diesen Katalysator leitet man unter 150 at Druck bei ca. 300° eine trockene Mischung von ca. 1 Vol. reinem *CO* u. ca. 9 Voll. H_2. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase werden unter Aufrechterhaltung des Druckes gekühlt, wobei sich fl. CH_3OH in reichlicher Ausbeute abscheidet. Das CO kann ganz oder zum Teil durch CO_2 ersetzt werden. Auch kann das Gasgemisch andere Gase, wie N_2, enthalten. (**E. P. 237030** vom 28/4. 1924, ausg. 14/8. 1925. **F. P. 580905** vom 30/4. 1924, ausg. 19/11. 1924. D. Prior. 30/4. 1923. **Schwz. P. 110286** vom 23/7. 1924, ausg. 17/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines Gemisches von Methylalkohol mit anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.* Gemische aus *CO* bezw. CO_2 u. H_2 werden bei hohen Tempp. u. Drucken mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit als für die B. eines hauptsächlich CH_3OH enthaltenden Prod. erforderlich ist, über mit den Gasen unter B. von CH_3OH reagierbare Katalysatoren geleitet. — Als Kontaktmassen verwendet man solche, die neben erheblichen Mengen nicht reduzierbarer Metalloxyde O_2-Verbb. des K enthalten. — Fe, Ni oder Co sind sowohl von den Katalysatoren als auch von den App. möglichst vollständig auszuschließen. Ebenso sind flüchtige Verbb. der genannten Metalle aus dem Gasgemisch sorgfältig zu entfernen. Das Kontaktgefäß u. andere h. Teile der Apparatur bestehen vorteilhaft aus Cu, Ag, Al oder deren Legierungen, wie Cu-Mn-Legierung, oder aus Spezialstählen mit erheblichem Gehalt an Cr, W, V oder Mo, oder man kleidet eiserne App. mit diesen Metallen innen aus oder überzieht sie auf galvan. Wege mit den Metallen. Z. B. wird ein innen mit Cu ausgekleideter druckfester Kontaktofen mit einer durch Eintragen von ZnO in ge-

schmolzenes $K_2Cr_2O_7$ u. nachträgliche Red. durch H_2 hergestellten Kontaktmasse gefüllt u. durch die M. bei ca. 480° ein aus ca. 15—20% *CO* u. ca. 75% H_2, etwas N_2, CO_2 u. CH_4 bestehendes Gasgemisch unter 200 at Druck mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20—30 cbm pro Stde. (auf k. entspanntes Gas berechnet) hindurchgeleitet. In der gekühlten Vorlage scheiden sich außer *CH_3OH* auch ölige Prodd., hauptsächlich *höhere Alkohole*, ferner *Aldehyde, Amine* u. geringe Mengen *fl. KW-stoffe* ab, die bei geringer B. von W. im CH_3OH gel. bleiben. Das Rohprod. wird in beliebiger Weise aufgearbeitet u. in seine wertvollen Bestandteile zerlegt. — Leitet man mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1—1,5 cbm pro Stde. ein *CO-H_2-Gemisch* mit 25—30% CO unter 180 at Druck bei 450—500° über einen durch innige Mischung von CrO_3, ZnO u. $Ba(OH)_2$ erhältlichen Katalysator, so ergibt die in der Vorlage sich ansammelnde Fl. nach dem Abdestillieren des *CH_3OH* ein 80% in W. unl. bezw. wl. Teile, hauptsächlich *höhere Alkohole*, enthaltendes *Öl*. — Beträchtliche Mengen öliger, *höhere Alkohole* u. andere Verbb. neben *CH_3OH* enthaltender Prodd. entstehen auch beim Überleiten eines *CO-H_2-Gemisches* mit 25—30% CO über einen aus $WO(OH)_4$, CuO u. PbO hergestellten Katalysator mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 l pro Stde. bei 480° unter 200 at Druck. — Füllt man ein Hochdruckrohr, dessen Wand mit einem Futterrohr aus Mn-Bronze mit ca. 5% Mn hergestellt ist, mit einer Fe-freien Kontaktmasse aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$, ZnO u. K_2CO_3, die zuvor abgeröstet wurde u. leitet unter 180 at Druck ein *CO-H_2-Gemisch* mit 50—60% CO bei 450—500° mit einer Stundengeschwindigkeit von 2,4 cbm pro kg Kontaktmasse durch das Rohr, so enthält das *Öl* in der Vorlage ca. 60% in W. unl. Verbb., vorzugsweise *höhere Alkohole*. (**E. P. 238319** vom 24/5. 1924, ausg. 4/9. 1925. **F. P. 581816** vom 19/5. 1924, ausg. 6/12. 1924. D. Prior. 22/5. 1923 u. 19/1. 1924. **Schwz. 110746** vom 14/5. 1924, ausg. 1/7. 1925. D. Priorr. 22/5. 1923 u. 19/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Johann A. von Wülfing, übert. von: **Heinrich Umber**, Berlin, *Herstellung eines Natrium-Calciumdoppelsalzes der Milchsäure.* Man mischt hochkonz. Milchsäure (4 Moll.) mit konz. NaOH (2 Moll.) u. CaO (1 Mol.) u. trocknet das Reaktionsprod. bei niedriger Temp. — Man gibt z. B. zu einer Lsg. von 75%ig. *Milchsäure* u. 25%ig. NaOH allmählich in kleinen Anteilen CaO, erhitzt die M. zum Sieden, wobei ein beträchtlicher Teil des W. abdampft. Das Prod. erstarrt zu einem lockeren weißen Pulver, aus dem beim Durchtreiben durch ein Sieb u. vorsichtigem Trocknen der Rest des überschüssigen W. entfernt wird. Das Doppelsalz der Zus. *2 Moll. Na-Lactat + 1 Mol. Ca-Lactat + $4H_2O$* ist geruchlos u. von angenehmem Geschmack. (**A. P. 1559478** vom 28/5. 1923, ausg. 27/10. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

L. D. Mills und **T. B. Crowe**, Palo Alto, V. St. A., *Gewinnung von Blausäure aus sie enthaltenden Lösungen.* Die Lsgg. werden mit SO_2 o. dgl. schwach angesäuert, in fein verteiltem Zustand einem Luftstrom u. dieser, der sich hierbei mit CNH beladt, einer gleichfalls fein verteilten wss. Lsg. von Ätzalkali o. dgl. entgegengeführt. (**E. P. 241669** vom 3/9. 1924, ausg. 19/11. 1925.) KÜHLING.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler und **O. Liebknecht**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Blausäure.* Ein Gemisch gasförmiger Verbb. des C u. N, besonders von CO u. NH_3 wird über auf 400—800° erhitzte, neutrale oder schwach alkal. akt. Kohle geleitet. Das Alkalisieren geschieht mittels Hydrate, Carbonate, Silicate, Borate, Phosphate, Sulfide, Cyanide u. dgl. von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder mittels Stoffe, welche, wie Sulfate, Nitrate, Formiate oder Acetate der Alkali- usw. -metalle diese Verbb. unter den Bedingungen der Rk. bilden können. B. der mit Zusätzen beladenen akt. Kohle u. von CNH kann auch in einen Vorgang zusammengezogen werden, wobei zunächst auf etwa 800°, dann auf 550—600° erhitzt wird. (**E. P. 242685** vom 14/6. 1924, ausg. 10/12. 1925. Zus. zu E. P. 207830; C. 1924. I. 1592.) KÜHLING.

Nicodem Caro, Berlin, und **Albert R. Frank**, Berlin-Halensee, *Herstellung von Cyaniden aus Cyanamidsalzen.* Pulverförmige Gemische von Cyanamidsalzen u. C, z. B. techn. Kalkstickstoff u. einem Flußmittel, wie NaCl läßt man durch einen Lichtbogen hindurch u. unmittelbar darauf auf künstlich gekühlte Flächen unter Bedingungen fallen, unter denen die Schmelze in möglichst dünnen Schichten zum sofortigen Erstarren gebracht wird. (**Oe. P. 101316** vom 14/8. 1924, ausg. 26/10. 1925.) Kühling.

Hans Friedenthal, Deutschland, *Doppelsalze der Rhodanwasserstoffsäure.* Erdalkalisalze schwacher flüchtiger Säuren werden mit Lsgg. von bromwasserstoffsauren oder jodwasserstoffsauren u. rhodanwasserstoffsauren Salzen flüchtiger Basen, wie des NH_3 oder $NH_2 \cdot NH_2$, vereinigt u. das entstehende Ammoniak- oder Hydrazinsalz der flüchtigen Säure entfernt. Die Doppelsalze sollen für photograph. Zwecke, als Desinfektionsmittel u. zu anderen Zwecken Verwendung finden. (**F. P. 598766** vom 25/5. 1925, ausg. 24/12. 1925.) Kühling.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Tschirch und **Hugo H. Schäfer**, *Über das Stocklackwachs.* Das Gesamtwachs des ind. Stocklacks, nach der Abbaumethode von Tschirch (Schweiz. Apoth.-Ztg. **60.** 609; C. **1923.** II. 503) gewonnen, enthält in dem in A. l. Teil (ca. 85%) den Alkohol *Tachardiacerol* u. die *Tachardiacerinsäure*, in dem in A. unl. Anteil (ca. 15%) den Alkohol *Laccerol*, $C_{32}H_{66}O$ (vgl. Gascard, C. r. d. l'Acad. des sciences **159.** 258; C. **1914.** II. 889), F. 89—90°, u. die *Laccersäure* (l. c.), ferner zu ca. 2% des Gesamtwachses den KW-stoff *Tachardiacerin.* — *Tachardiacerol*, $C_{25}H_{51}OH$ (vgl. Tschirch u. Lüdy, Helv. chim. Acta **6.** 994; C. **1924.** I. 767), vielleicht ident. mit dem von Gascard u. Damoy (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 1442; C. **1924.** I. 1815) im Bienenwachs gefundenen *Neocerylalkohol*, F. 79°, l. in h. A., Chlf., Ä., Bzl., Toluol, Aceton u. Xylol. — *Tachardiacerinsäure*, $C_{26}H_{52}O_2$, F. 78°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Xylol, Toluol u. Aceton, vielleicht = *Cerotinsäure.* — *Tachardiacerin*, $C_{25}H_{52}$, F. 54—55°, l. in h. Chlf., Ä., A., Aceton, Bzl. u. Xylol. (Pharm. Acta Helvetiae **1.** 9—15.) Spiegel.

W. Fletcher-Starkey, *Das Verfahren der Celluloselackierung für Automobile.* Die Zus. der Lacke, die Herrichtung des Untergrundes u. das Aufbringen u. Polieren ist beschrieben. (The Oil and Colour Trades Journal **1925.** 1561; Farbe u. Lack **1926.** 5—6.) Süvern.

K. Bittner, *Nitrocellulose.* Bericht über die mit *Nitrocelluloselacken* in verschiedenen Ländern gemachten Erfahrungen. (Farben-Ztg. **31.** 635—36. 1925.) Sü.

E. O. Rasser, *Die Lackieröfen in bezug auf ihre Feuergefährlichkeit.* Hinweise für die zweckmäßige Einrichtung u. Bedienung der Öfen. (Kunststoffe **15.** 213—14. 1925.) Süvern.

P. Müller, *Weiteres zur Normierung der Trockenstoffe.* (Vgl. S. 1056 u. Hebler, S. 1722). Verschiedene bei der Normierung zu beachtende Punkte werden besprochen. (Farben-Ztg. **31.** 696—98. 1925. Neuß a. Rh.) Süvern.

Felix Hebler, *Über Bleiglätten verschiedener Dispersität und ihre Eignung zur Herstellung von Firnissen.* Die Dispersität der zum Firniskochen verwendeten Glätte, die sich in bestimmten Grenzen hält, ist prakt. ohne merklichen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit in Leinöl u. auf die Trockenfähigkeit der hergestellten Firnisse, wenn auch gewisse Vorzüge höher disperser Glätte nicht zu bestreiten sind. (Farben-Ztg. **31.** 637—39. 1925. Hannover.) Süvern.

B. Davidsohn, *Über die verschiedenen Grade des Fließvermögens.* Betrachtungen über plast. u. gummiartige Fll. u. die Fließbarkeit von *Standölen*, *Harzlsgg.*, Lsgg. von *Kopal*schmelzrückständen usw. (Paint, Oil and Chemical Review **1925.** 10; Farbe u. Lack **1926.** 50—51.) Süvern.

Hans Wolff, *Harzbestimmung nach Wolff-Scholze.* Einzelheiten über die Best. des „Unverseifbaren" u. der Fett- u. Harzsäuren allein, die Isolierung der Harzsäuren zum sicheren Nachweis von Harz u. über die Isolierung der Fettsäuren. Es ist nicht ratsam, sich mit einmaliger Veresterung zu begnügen. (Farben-Ztg. **31**. 917—18.) SÜVERN.

Felix Wilborn, *Zur Bestimmung der Farbtiefe von Lacken, Ölen u. dgl.* (Vgl. VOLLMANN, S. 1056.) Für rasche Betriebsprüfungen ist das Colorimeter von KNAUTH & WEIDINGER mit zugeschmolzenem Glasröhrchen zu empfehlen. Der App. muß mit J-JK-Lsgg. geeicht sein. (Farben-Ztg. **31**. 747. 1925. Taucha, Bez. Leipzig.) SÜVERN.

Walter Toeldte, *Praktische Vorlage für Lösungsmittelbestimmungen in Farben, Lacken und dergl.* Umgestaltetes Modell der Vorlage von WOLFF, bestehend aus einer Pulverflasche von ca. 300 ccm mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch den ein gewinkeltes Glasrohr u. eine mit Hahn u. Stopfen versehene Bürette nach HERZFELD geführt sind. Das Glasrohr endet dicht unter dem Stopfen, das Ablaufrohr der Bürette wird mittels Gummischlauch u. Glasrohr bis zum Flaschenboden verlängert. Nach völliger Füllung der Flasche mit W. wird das Destillat in der Bürette aufgefangen, vorausgesetzt, daß D. des Lösungsm. kleiner als 1 ist. (Farben-Ztg. **31**. 972. Berlin, Labor. Dr. H. ZELLNER.) HELLER.

Hans Wolff, *Zur Bestimmung von Lösungsmitteln in Farben, Lacken u. dgl.* Für die Best. wasserunl. Lösungsmm. durch Wasserdampfdest. werden 2 Vorlagen beschrieben. Wenn das Lösungsm. sehr festgehalten wird, kann die Dest. durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 beschleunigt werden. (Farben-Ztg. **31**. 746—47. 1925. Berlin.) SÜVERN.

Richard Levi, Hamburg, *Reinigung von flüssigen Harzen*, dad. gek., daß man sie in KW-stoffen löst u. diese Lsg. dann weiter mit letzteren verd., bis die Abscheidung der pechartigen Bestandteile in Form von braunen bis schwarzen Flocken erfolgt. (**D. R. P. 424031** Kl. 23a vom 30/7. 1924, ausg. 14/1. 1926.) OELKER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch** und **Willy O. Herrmann**), München, *Veredelung von Aldehydharzen.* (**D. R. P. 423701** Kl. 22h vom 13/8. 1921, ausg. 8/1. 1926. — C. **1923**. IV. 601 [F. P. 553420, E. P. 184442].) SCHOTTLÄNDER.

Carl Kulas, Leipzig, und **Curt Pauling**, Leipzig-Lindenau, *Härtbare, harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd.* (**D. R. P. 424074** Kl. 39b vom 20/7. 1921, ausg. 15/1. 1926. — C. **1923**. IV. 599.) SCHOTTLÄNDER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Edmund O. von Lippmann, *Fortschritte der Rübenzucker-Fabrikation 1925.* 34. Ber. (33. vgl. Chem.-Ztg. **49**. 85; C. **1925**. I. 1819). (Chem.-Ztg. **50**. 61—64.) JUNG.

R. T. Balch, *Die Wasserstoffionenkonzentration bei der Herstellung von Rübenzucker.* Zusammenfassende Darst. des gegenwärtigen Standes der Verff. zur Best. der [H·], mit besonderer Rücksichtnahme auf deren Anwendung bei der Rübenzuckerherst. (Sugar **27**. 587—90. 1925.) RÜHLE.

L. A. Wills, *Zehn Jahre Zuckerreinigung.* Sammelbericht, berücksichtigend Waschung des Rohzuckers, Filtration, Verdampfung, Trocknung u. Verpackung. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1028—29. 1925. New York [N. Y.].) GRIMME.

David Moffat Myers, *Die Ersparnisse beim Verfeuern von Bagasse.* Vf. erörtert die Wirtschaftlichkeit u. die Vorteile des Verfeuerns der *Bagasse* unter den Kesseln der Zuckerrohrfabriken u. beschreibt an Hand einer Skizze eine dafür geeignete Feuerungsanlage. Das Zuckerrohr verläßt die Mühlen in Form von im allgemeinen 3—8 Zoll langen Streifen, die verfeuert werden. Eine Probe solcher

Streifen zeigte einen Gehalt an W. von 57,9% u. bezogen auf 1 Pfund trocken einen Heizwert von 8,324 B. t. u. (Sugar **27**. 605—07. 1925.) RÜHLE.

E. Parisi, *Über stickstoffhaltige Substanzen der Rübenmelasse.* Nach näher angegebenem Verf. wurde folgende Verteilung des N in der Rübenmelasse festgestellt: Gesamt-N 2,11%, Protein-N 0,11%, NH_3-N 0,02%, Amid-N 0,04%, HNO_3-N 0,10%, Basen-N 0,57%, Monaminosäuren-N 0,95%, Amin-N 0,45%. Identifiziert wurden Lysin, Arginin, Histidin, Tyrosin, Leucin u. Betain. (Annali Chim. Appl. **15**. 555—68. 1925. Bologna.) GRIMME.

J. Kucharenko und **M. Nachmanowitsch**, *Zur Krystallisation der Saccharose. (Auflösung der Saccharose in den der Sättigung nahen Zuckerlösungen.)* Mathemat. Ableitungen u. Versuchsergebnisse über die Schnelligkeit der Auflsg. u. über die Best. der Oberfläche des Krystalles, der der Auflsg. unterworfen war. (Zentralblatt f. Zuckerind. **31**. 1001; C. **1924**. I. 165). (Zentralblatt f. Zuckerind. **33**. 1587—88. 1925.) RÜHLE.

R. T. Balch, *Saccharosebestimmung durch die Enzymmethode.* Es besteht zwischen dem Unterschiede aus dem wahren (S) u. dem scheinbaren (P) Saccharosegehalte der Rübe einerseits u. den unbestimmbaren Verlusten bei der Auslaugung andererseits ein bestimmter Zusammenhang, wonach einem hohen unbestimmbaren Verluste auch ein höherer Unterschied P—S entspricht; im Mittel betrug P—S 0,32 oder 0,33%, dagegen bei einer Fabrik mit n. unbestimmbaren Verlusten nur 0,12%. Das Filtrat der Heißwasserdigestion (bas. essigsaures Pb) wurde mit $NH_4 \cdot H_2PO_4$ entbleit u. polarisiert. Die Inversion geschah in 50 ccm der entbleiten Lsg. mit 5 ccm eines Auszuges von ober- oder untergäriger Hefe. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf 100 ccm aufgefüllt u. polarisiert. Die Formel zur Berechnung des wahren Saccharose- u. des wahren Raffinosegehaltes wird gegeben. (Facts about Sugar **20**. Nr. 44; Dtsch. Zuckerind. **50**. 1551. 1925.) RÜHLE.

I. M. Kolthoff, *Eine Abänderung bei der Zuckertitration nach Schoorl.* Man kann Cuprosalze mit J_2 titrieren, wenn man die Cuprikonz. so klein wie möglich hält. Dies gelingt am besten durch einen Überschuß an Oxalaten. Vorteile sind: scharfer Umschlag, kein Nachbläuen, geringer Verbrauch an KJ. Vorschrift: Man kocht nach SCHOORL 10 ccm Fehling I + 10 ccm Fehling II + Zuckerlsg., setzt nach Abkühlung 20 ccm mol.-Na_2CO_3-Lsg., dann 25 ccm 0,1 n.-KJO_3 u. rasch 20 ccm 4 n.-HCl zu, worauf sich das Cu_2O löst. Dann gibt man 4 ccm n.-KJ u. nach 1 Min. 20 ccm 10%ig. K-Oxalat zu. Darauf Titration mit $Na_2S_2O_3$, gegen Ende: Stärke als Indicator. Leerverss. ebenso, aber Zusatz von 5 ccm n.-KJ u. 2 Min. vor Zusatz des Oxalates stehen lassen. (Chem. Weekblad **23**. 61—62. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

Heinrich Fincke, *Über die polarimetrische Bestimmung von Saccharose und deren Gemischen mit Lactose und anderen Zuckerarten in Kakaoerzeugnissen, kondensierter Milch und Zuckerwaren.* Für die Best. der Saccharose ist besonders das Verf. von BEHRE u. DÜRING (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **44**. 65; C. **1922**. IV. 1021) mit einer Abänderung von Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47**. 131; C. **1924**. I. 2841) geeignet. Die Berücksichtigung des Vol. des Unlöslichen erfolgt zweckmäßig an Hand von Tabellen. — Arbeitsvorschriften u. Berechnungstafeln für den prakt. Gebrauch. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 351—65. 1925. Köln, Chem. Lab. d. Gebr. STOLLWERCK A.-G.) GD.

E. Arbenz, *Zur refraktometrischen Bestimmung des Vanillins in Vanillinzucker.* Das Verf. von UTZ liefert nach folgender Vorschrift brauchbare Werte: Vanillinzucker mit wasserfreiem Aceton behandeln, filtrieren bei 17,5° Eintauchrefraktometer einhängen, nach 2—3 Min. ablesen. Lichtbrechungszunahme gegenüber reinem Aceton zeigt Vanillinmenge an. Gehaltstabelle für 0,1—6,4 Skalenteile = 0,016 bis

1,000 g Vanillin/100 ccm in der Quelle. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **16**. 265—68. 1925. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Naamlooze Vennootschap de Nederlandsch Indische Industrie, Holland, *Selbsttätige Regelung der Saftniveaus in den Zuckerverdampfern.* Der zuzuführende Saftstrom wird geteilt in einen geringeren, als er normalerweise ist u. in einen variablen Strom, der durch eine Regelungsvorr. kontrolliert wird, deren Leitungsquerschnitt selbsttätig u. zwar entsprechend von dem zu regelnden Saftniveau eingestellt wird. (**F. P. 599174** vom 6/6. 1925, ausg. 6/1. 1926. Holl. Prior. 7/6. 1924.) KAUSCH.

International Sugar and Alcohol Co., Ltd., England, *Herstellung von raffiniertem, vergärbarem Zucker aus Holzzucker.* Man behandelt eine konz. Holzzuckerlösung in der Kälte mit einem fein verteilten Erdalkalioxyd u. zers. den entstehenden Nd. mittels Säuren (CO_2 oder SO_2), wobei Lsgg. seiner Polysaccharide erhalten werden, die in bekannter Weise auf Zucker verarbeitet werden. — Wesentliche Verluste an Zucker wie bei den bisher üblichen Verff. werden vermieden. (**F. P. 599628** vom 16/6. 1925, ausg. 16/1. 1926. D. Prior. 26/6. 1924.) OELKER.

Philip A. Singer, Milwaukee, Wisconsin, *Stärkeprodukte.* Fl. Stärke wird in feinverteiltem Zustande mit einem Reagenz (z. B. HCl) in einem Gasstrom zur Rk. gebracht. (**A. P. 1564979** vom 31/1. 1917, ausg. 8/12. 1925.) KAUSCH.

Niagara Alkali Company, Niagara Falls, New York, übert. von: **John R. Mac Millan**, La Salle, New York, *Behandlung von Stärke.* Um zu verhindern, daß die zum Stärken von Wäsche dienende, mit W. aufgekochte Stärke, beim Stehen u. Abkühlen zu dick wird, behandelt man die trockene Stärke vor dem Aufkochen einen Augenblick mit Cl_2-Gas u. danach mit NH_3-Gas. (**A. P. 1567609** vom 11/12. 1922, ausg. 29/12. 1925.) OELKER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger und **H. Kirchhof**, *Aus dem Jahresbericht der Versuchsstation für die Konserven-Industrie 1924.* (Vgl. S. 1729.) Bei ausgeführten Sterilitätsprüfungen bombierten 13% der Dosen, bei Spargeln 8,51, Erbsen 13,04, Bohnen 8,33, Spinat 60,00, Pflaumen 25, Apfelmus 14,3, Wurstkonserven 17,14%. Bei Spargeln schreitet ferner eine eingetretene Säuerung auch nach dem Sterilisieren fort. (Konserven-Ind. **13**. 53—55. Braunschweig.) GROSZFELD.

Alfred Mehlitz, *Über die Pektinstoffe.* (Vgl. Konserven-Ind. **12**. 73. 229; C. **1925**. II. 99 u. S. 1620.) Bei einer Apfelpektinlsg. wurden durch Kochen bis zu 10 Stdn. 16% der gesamten Pektinmenge zerstört. Die größte Abnahme erfolgte in der ersten Stunde. Bei der Pektinzuckerlsg. war nach 8 Stdn. eine leichte Erhöhung der Acidität eingetreten, nach 10 Stdn. betrug der Pektinverlust 19,4%, davon der größte Anteil in den Anfangskochzeiten. Der Abbau verlief aber in Ggw. von Zucker im ganzen gleichmäßiger, Erklärung durch die durch den Zucker verminderte Acidität, Endergebnis aber höher infolge der höheren Kochtemp. Wenn die Kochzeit $<$ 2 Stdn. beträgt, ist der Pektinabbau bei Ggw. von Zucker wesentlich geringer, was prakt. wichtig ist. (Konserven-Ind. **13**. Nr. 2. 1—3.) GROSZFELD.

C. P. Wilson, *Die Herstellung von Pektin.* Besprechung der Patentliteratur über die Herst. von Pektin. (Ind. and Engin. Chem. **17**. 1065—67. 1925. San Dimas [Calif.].) GRIMME.

Giovanni Issoglio, *Die phosphororganischen Verbindungen der Brotbereitung.* Vf. berichtet eingehend über den Wert der organ. u. anorgan. P_2O_5-Verbb. bei der Ernährung vor allem mit Rücksicht auf die neueren Erkenntnisse betr. Vitamine u. enzymat. Spaltungen. Aus beigegebenen Analysen folgt, daß die P_2O_5-Verbb. im Getreidekorn vor allem in der Kleieschicht lokalisiert sind. Es wird ein prakt.

Verf. zur Herst. eines guten Vollkornmehles beschrieben, welches höchsten P_2O_5-Gehalt gewährleistet. (Giorn. Farm. Chim. **74.** 274—82. 1925. Turin.) Grimme.

Arthur Bornträger, *Über die organischen Säuren der Tomaten, besonders die Citronensäure und deren Verbindungszustand.* Die Tomaten aller geprüften Varietäten in jeder Entwicklungsstufe enthielten im gesunden Zustande *Citronen-* u. *Äpfelsäure*, nicht Oxal-, Wein-, Trauben-, Bernstein-, Milch- u. flüchtige Säuren. In erweichten, aber noch nicht verdorbenen Tomaten wurde *Bernsteinsäure*, nicht Oxal-, Wein-, Trauben- u. Milchsäure gefunden. Der Gehalt an Citronensäure nimmt mit der Reife ab, der an Äpfelsäure teils ab, teils zu. Mit dem Weichwerden der reif gepflückten Früchte verschwinden beide Säuren. Die Acidität der Säfte nimmt mit der Reife ab (Ausnahme: Abart „Dell'Orto"). Entsprechend auch dem Geschmacke enthielt Sorte „Pizzutello" am meisten, „San Marzano" am wenigsten freie Säure. Die Aschenalkalität sinkt beim schließlichen Reifen, außer bei „Dell'Orto". Citronen- u. Äpfelsäure finden sich hauptsächlich in Form primärer Citrate bezw. Dimalate, daneben geringe Mengen sekundärer Salze, in unreifen Säften auch freie Säuren, aber sehr wenig, unter 0,03%, einmal 0,05%. Der Gehalt an Phosphaten nimmt beim Ausreifen ab. Bei der Entw. der Früchte einer Abart aus dem Zustande der ganz kleinen bis zur ausgewachsenen, grünen, halbreifen u. reifen Frucht ist die Acidität zuerst gewachsen, zuletzt konstant geblieben, ebenso der Gehalt an wirklicher Citronensäure; der Gehalt an Äpfelsäure ist prakt. konstant geblieben. Die Aschenalkalität dieser Säfte ist zuerst etwas gesunken, dann angestiegen, solange die Frucht noch grün war, ebenso die Aschenalkalität der neutralisierten Säfte. — Angaben über rationelle *Herst. von Tomatenkonserven.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50.** 273—300. 1925. Portici bei Neapel.) Groszfeld.

W. H. Peterson, C. A. Elvehjem und **Lida A. Jamison**, *Veränderungen im Mineralgehalt von Kohl und Sauerkraut.* Beim Herstellen von Sauerkraut tritt ein Verlust von 10—20% der Nährstoffe ein. (Soil Science **20.** 451—57. 1925. Univ. of Wisconsin.) Trénel.

Georges Pierlot, *Der Safran.* (Vgl. auch S. 1317.) Geschichte, Kultur, Handel, Chem. Zus. u. Fälschungen des Safrans. (Chimie et Industrie **14.** 839—50. 1925.) Groszfeld.

F. Kieferle und **K. Zeiler**, *Die antiskorbutische Fähigkeit der Silagemilch, ihre biologische Wertung im Vergleich mit Trockenfutter- und Schlempe-Trebermilch und ihre Eignung als Kindermilch.* Vff. untersuchen die antiskorbutische Schutzwrkg. der Milch von Kühen der Allgäuer Rasse, die mit Silageheu, Trockenfutter u. Schlempe-Biertreber gefüttert wurden, an durch einseitig mit Hafer u. Luzerneheu ernährten Meerschweinchen. Die Silagemilch erwies sich der Trockenfutter- u. besonders der Schlempemilch hinsichtlich ihrer Verwertung u. antiskorbut. Wrkg. überlegen. Im selben Sinne äußert sich Fr. Oertel, der in der Univ.-Kinderklinik München Ernährungsverss. mit Silage-, Trocken- u. Schlempemilch an Säuglingen anstellte. (Fortschr. d. Landwirtschaft **1.** 83—90.) Trénel.

Emile F. Terroine und **H. Spindler**, *Über den Einfluß der verschiedenen Pasteurisationsverfahren durch Erhitzung auf die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe und der Mineralstoffe der Milch.* Die Verss. wurden an Ferkeln angestellt, die während der Dauer der Verss. nur Milch erhielten. Die Milch wurde angewendet als Rohmilch, ferner nach Erwärmung auf 63° während 25 Minuten u. Abkühlen, auf 95° während 1—2 Minuten u. Abkühlung u. auf 75° während 4—5 Sekunden nach Stassano. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen zusammengefaßt. Danach zeigen die Rohmilche sowohl wie die erhitzten Milche genau gleiche Verdauungskoeffizienten für die N-haltigen Stoffe u. für die Mineralstoffe. Sie entsprechen auch genau den früher von verschiedenen Versuchsanstellern gefundenen Koeffi-

zienten für die Verdaulichkeit von Kuh- u. Frauenmilch durch das Kind. Aber beim jungen Tiere mit seinem starken Wachstum ist die Ernährung mit Milch allein ungenügend; sie führt wegen schlechter Ausnutzung (50%) zu einer beträchtlichen Vergeudung an N-Substanz. (Le Lait. **5.** 241—56. 1925. Straßburg.) RÜHLE.

J. Stremler, *Schwankungen und gleichbleibende Beziehungen zwischen der Menge der Milch und dem Fettgehalte der Morgen- und Abendgemelke in den verschiedenen Jahreszeiten und nach dem zeitlichen Abstande dieser Gemelke voneinander.* Die vom Vf. angestellten Verss., mehrere Hundert Analysen, erstrecken sich über fast 3 Jahre u. auf Mischmilch von 3500—4000 Kühen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Schaubildern zusammengefaßt. Danach nimmt mit zunehmender Milchmenge der Fettgehalt ab, woraus sich erklärt, daß im Sommer bei größerer Milchmenge die Ausbeute an Butter geringer ist als im Winter. Je mehr Zeit zwischen den beiden Gemelken verstreicht, um so mehr wird das nachfolgende Gemelk an Menge zu- u. an Fett abnehmen. Bei gleichen Zeiten sind beide Gemelke nach Menge u. Fettgehalt gleich. (Le Lait. **5.** 353—59. 1925. Rumilly [Haute-Savoie].) RÜHLE.

Kropf, *Einige zur Untersuchung von Milch vornehmlich auf ihren Fettgehalt dienliche Apparate, Hilfseinrichtungen und Zubehöre.* Zusammenfassende Besprechung. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **54.** 177—79. 1925. Cassel.) RÜHLE.

Jaroslav Dvorak, *Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Ch. Barthel: Einfluß der Schimmelpilze auf die Milchenzyme.* (Le Lait **4.** Nr. 39.) BARTHEL hat die Unterss. Vfs. hierüber nicht berücksichtigt (vgl. LAXA, Le Lait. **1.** 361), weshalb Vf. die aus seinen Unterss. gezogenen Schlüsse wiederholt, die eine notwendige Ergänzung der Erfahrungen BARTHELs sind. (Le Lait. **5.** 277—78. 1925.) RÜHLE.

James M. Sherman und **Harold R. Curran**, *Die keimtötende Wirkung der Milch.* In sterilisierter Milch beginnt die Keimvermehrung, wenn sie mit Streptococcus lactis beimpft wird, sofort, in frischer, asept. gewonnener Milch erst nach $^1/_2$ Stde. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **22.** 15—17. 1924; Ber. ges. Physiol. **32.** 139. 1925. Ref. v. GUTFELD.) OPPENHEIMER.

R. G. White, *Studie über die Wirkung der Pasteurisation hinsichtlich der Infektiosität der Milch tuberkulöser Kühe.* Die Verss. wurden ausgeführt mit auf natürlichem Wege durch an Eutertuberkulose leidende Kühe infizierter Milch, ferner auf künstlichem Wege durch Tuberkelbacillenkulturen oder durch den tuberkulösen Käse kranker Drüsen infizierter Milch. Die Milch wurde 30 Minuten lang auf 62,5° erhitzt. Die Verss. ergaben, daß unter solcher Behandlung die Milch für Meerschweinchen (eingespritzt) ihre Infektiosität verlor. (Lancet **210.** 222—25.) HÜCKEL.

W. Pflücker, Ad. Steinruck und **Fr. Starck**, *Untersuchungen über Kakao. I. Nachweis von Schalen.* Durch die Fabrikation kann Fe in den Kakao gelangen u. dadurch Phosphatrest u. Fe-Gehalt erhöht werden. In reinem Kakao wurden bis 8,26% Rohfaser gefunden. Nach anderen Beobachtungen kommen auch noch höhere Rohfasergehalte sehr wahrscheinlich vor. Rohfaser u. Phosphatrest liefern daher keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer Verfälschung mit Schalen. Die mkr. Unters. liefert einen genauen Einblick nur bei der quantitativen Auszählung der Steinzellen, wofür ein Verf. angegeben wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50.** 307—15. 1925. Solingen, Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.) GD.

Söncke Knudsen, *Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Käses mittels der Chinhydronelektrode.* Etwa 5 g Käse werden in einem ganz kleinen Mörser mit 0,1 g Chinhydron verrieben u. dann in eine etwa 30 mm lange, 3—5 mm weite Glasröhre gefüllt u. mit einem Glasstäbchen zusammengepreßt. In die M. wird dann 15—20 mm tief ein Pt-Draht oder schmales Pt-Blech gesteckt; dann wird die Vorr. an eine Pt-Elektrode gehängt, so, daß die Käsemasse am niedrigsten Ende in 3,5-n. KCl-Lsg. als Zwischenfl. taucht (Abb. in der Quelle).

Als Gegenelektrode dient eine Chinhydronelektrode nach VEIBEL (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2203; C. **1923**. III. 1430). Während 10 Min. trat bei der Messung keine wesentliche Potentialänderung ein. Es soll aber stets mit mehreren Elektroden geprüft werden. Bei alkal. Käsesorten u. Weichkäse ist die Chinhydronmethode unsicher. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**. 300—06. 1925. Kopenhagen, Tierärztl. u. Landwirtsch. Hochsch.) GROSZFELD.

Continental Can Company, Inc., New York, übert. von: **Thurlow W. Morgan** und **William W. Murray**, Chicago, Ill., V. St. A,. *Verhinderung der Dunkelfärbung von in Metallbehältern eingemachten Nahrungsmitteln.* Man überzieht die innere Fläche des Metallbehälters oder einen Teil derselben mit einem Lack, welcher eine unl. Metallverb. eines solchen Metalls oder solcher Metalle, deren Sulfide nicht dunkel gefärbt sind, wie z. B. ZnS oder CdS, in fein verteilter Form enthält. (**A. P. 1567163** vom 16/5. 1925, ausg. 29/12. 1925.) OELKER.

Howard S. Mellott, Morenci, Michigan, V. St. A., *Nährmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man kondensierte Milch mit Kakao u. einem vegetabilischen Fett vermischt, die Mischung erwärmt u. homogenisiert, u. nach der Abkühlung mit Zucker bis zu dessen Auflösung verrührt. Das Prod. wird in Konservengefäße gefüllt u. in diesen sterilisiert. (**A. P. 1564262** vom 16/12. 1922, ausg. 8/12. 1925.) OELKER.

Kellog Co., Batte Creek, Michigan, V. St. A., *Nahrungsmittel.* Man extrahiert aus Kleie die Mineralsalze u. Vitamine, setzt die extrahierte Kleie Brotteig zu, bäckt u. zerkleinert diesen u. gibt dann den Extrakt zu, worauf man bei den Wert der Vitamine erhöhenden Tempp. trocknet. (**E. P. 217282** vom 5/3. 1923, ausg. 10/7. 1924.) KAUSCH.

T. Schloesing, Paris, *Entnicotinisieren von Tabak.* Das Verf. des Hauptpat. wird bei verschiedenem Druck des NH_3-Gases ausgeführt. (**E. P. 238517** vom 29/5. 1925. Auszug veröff. 7/10. 1925. Prior. 18/8. 1924. Zus. zu **E. P. 234845**; **C. 1925. II. 1821.**) OELKER.

John Cuthbertson, London, *Konservieren von Fleisch.* Zunächst reinigt man das Fleisch mit einem Cl_2-Deriv., wie 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid, u. unterwirft es dann der Einw. eines durch eine Lsg. von $KMnO_4$, Na_2O_2 u. NaOCl sterilisierten Luftstromes. Weiterhin wird das Fleisch in Hüllen eingepackt, die durch eine Lsg. des Diaminoacridinderiv. u. eine kleine Menge Na_2SO_4 u. Natriumhyposulfit oder -hypochlorit desinfiziert worden sind. Schließlich wird das eingepackte Fleisch sterilisiert. (**E. P. 217028** vom 23/5. 1923, ausg. 3/7. 1924.) KA.

Maurice Kahn, Paris, *Gewinnung stickstoffhaltiger Abbauprodukte, sowie von Fetten aus vegetabilischen oder animalischen Stoffen.* Zu den Reff. nach F. PP. 580481; C. **1925**. I. 2516 u. 580482; C. **1925**. I. 2740 ist folgendes nachzutragen: Der Zusatz der dort erwähnten Antiseptica zu den vegetabil. Stoffen, wie *Bierhefe* oder *Sojamehl*, bezw. tier. Stoffen, wie *Fischfleisch*, erfolgt zu dem Zweck, bei der Auto- oder Heterolyse dieser Stoffe die Einw. schädlicher Bakterien zu verhindern. Die Auto- oder Heterolyse der z. B. mit Spuren CS_2 versetzten Ausgangsstoffe erfolgt in einem mit Auslaßventil für entwickelte CO_2 versehenen Thermostaten bei 40° während 15—20 Tagen. Gegebenfalls kann der Abbau durch Zusatz geeigneter proteolyt. Fermente, wie Pepsin, Pankreatin oder Papain, beschleunigt werden. Nach beendetem Abbau kann das Antisepticum durch Erhitzen im Vakuum oder durch einen h. Luftstrom oder durch Dampf entfernt werden. Das Endprod. aus *Hefe* ist ein angenehm schmeckendes, ll. Pulver, reich an N-haltigen Stoffen, das als Zusatz von *Suppen* Verwendung finden kann. Aus dem *Sojamehl* erhält man als Nebenprodd. noch *Fette* u. wertvolle *mineral. Stoffe.* — Nach der Autolyse von

Fischmehl hinterbleiben die *Skelettsubstanz* u. andere Bestandteile beim Durchsieben unverändert zurück. Sie bilden ein wertvolles, P- u. N-haltiges *Düngemittel.* Das durch das Sieb hindurchgehende Abbauprod., ein glycerinähnliches dickes Öl, hinterläßt beim Filtrieren komplexe *Fettstoffe*, die sich noch weiter in einen öligen u. einen festen pulverförmigen Anteil trennen lassen. Das bräunliche oder rötliche Filtrat hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum ein angenehm schmeckendes *N-haltiges Pulver* mit bemerkenswerten Mengen *Aminosäuren*, wie *Tyrosin* u. *Tryptophan.* Es findet als Zusatz zu *Suppen*, als *Futtermittel*, besonders für *Schweine*, sowie als *Katalysator für Düngemittel* Verwendung. (**Can. P. 248793** vom 4/7. 1924, ausg. 21/4. 1925. **E. PP. 218679** u. **218680** vom 4/7. 1924, Auszug veröff. 3/9. 1924. F. Prior. 7/7. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Albert Andrieu, Frankreich (Haute-Garonne), *Konservieren von Eiern.* Man bringt die Eier in einen geschlossenen Behälter, den man evakuiert u. danach mit einem indifferenten Gasgemisch unter Druck füllt, so daß die Luft in den Eiern durch das Gas ersetzt wird. Hierauf werden die Eier in bekannter Weise in Kalkmilch oder Wasserglas gelegt. (**F. P. 599068** vom 2/6. 1925, ausg. 4/1. 1926.) OELKER.

Alfred W. Bosworth und **Lewis H. Chrysler**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Behandlung von Milch.* Zur Verbesserung der Verdaulichkeit der Milch setzt man dieser nach der Entfettung H_3PO_4 oder ein l. Phosphat zu u. zwar unter solchen Bedingungen, daß das Casein noch gel. bleibt, erhitzt dann die Fl. u. macht sie alkal., wodurch der in der Milch enthaltene Kalk in unl. Calciumphosphat umgewandelt wird. Dieser wird abfiltriert u. die so erhaltene Milch nach Neutralisation des überschüssigen Alkalis pasteurisiert. (**A. P. 1563891** vom 20/12. 1924, ausg. 1/12. 1925.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

H. Rasquin, *Festgewordenes Holzöl.* Vf. konnte durch Belichtung fest gewordenes Holzöl, das größtenteils aus *β-Eläostearin* bestand, dadurch verwendbar machen, daß er es mit gleichen Teilen Leinölstandöl auf 250° erhitzte u. mit ca. $^2/_3$ Albertol 111 L verkochte. Die nach Erkalten mit Co-Trockner versetzte M. bildete einen völlig n. u. rasch trocknenden Lack. (Farben-Ztg. **31.** 971—72.) HE.

W. Nagel und **J. Grüss**, *Über chinesisches Holzöl.* I. Mitt. Zur Unters. der Frage, welche Vorgänge beim Erhitzen des Holzöles eintreten, studierten die Vff. das Verh. von *α* u. *β*-Eläostearinsäure-methylester. Den *α*-Ester erhält man leicht durch Einw. von methylalkoh. KOH auf Holzöl oder dessen äther. Lsg., wobei bemerkenswerterweise die Umesterung statt der zu erwartenden Verseifung stattfindet. Der *β*-Ester wurde erhalten durch 24-std. Erhitzen einer 3%ig. methylalkoh. HCl mit *α*-Eläostearinsäure. Ausbeute fast theoretisch. — Die Erhitzungsverss. wurden mit je 10 ccm Fl. in Reagensgläsern, die im Glycerin- oder Metallbad standen, vorgenommen. Kontrolle der Jodzahl lieferte ein Maß für die Polymerisation. Die Jodzahl sank stets bis zu einem Wert zwischen 80 u. 90. Es tritt also B. des dimeren Methylesters ein. Ein Dimeres des Glycerids wird zu etwa 60% beim Erhitzen des Holzöles gebildet, wie die Jodzahl 110—120 zeigt. Während aber hier Gelatinierung eintritt, bleiben der Methyl- u. der Äthylester der Eläostearinsäure flüssig. Verss. der Vff. zeigen, daß die Neigung zum Gelatinieren mit der Größe des Alkoholrestes wächst. Wie an Hand der theoret. möglichen Formelbilder gezeigt wird, entsteht bei der B. des Dimeren in allen Fällen ein Tetramethylenring. Das Festwerden des Holzöles ist eine Aggregation primär gebildeter Dimerisationsprodd. Das Vorhandensein kolloider Zustände geht auch daraus hervor, daß 10%ig. äther. HCl in etwa 7 Stdn. in der Kälte Holzöl zum Gelatinieren bringt, anderseits festes Holzöl durch dasselbe Agens peptisiert wird, wobei keine Änderung

der Jodzahl eintritt. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 10—13. Forschungslabor. des Siemenskonzerns.) HELLER.

A. Eibner und **H. Rasquin**, *Zur Reaktionsbeschleunigung beim Trocknen fetter Öle bei gewöhnlicher Temperatur; kalte Firnisbildung. Trocknen der Olivenöle und deren Farben; quantitative Analyse eines Olivenöles und Konstitutionsfragen.* Wiedergabe der Dissertation von H. RASQUIN (München 1925). Kritik der Einteilung fetter Öle nach LEWKOWITSCH. Zu den Unterss. der Vff. diente vorwiegend ein andalusisches Öl mit folgenden Kennzahlen: Jodzahl 84,3, SZ. 12,2, VZ. 196,3, $D._{15}$ 0,9171, Englerviscosität 16,25, $n_D^{18} = 1,971$, Unverseifbares 0,91%, Oxysäuren 0%. Die quantitative Analyse erwies folgende Zus.: 5,5% Palmitin-, 3,4% Stearin-, 6,7% α-Linol- u. 79,7% s. Ölsäure. β-Linolsäure u. andere Säuren sind nicht vorhanden. — *Olivenöl* auf Glas trocknet nicht, sondern ist noch nach 9 Monaten klebend. Im Quarzlampenlicht trocknet es dagegen innerhalb 14 Tagen. Auch Farbstoffe beschleunigen die Trockenfähigkeit. Aus mehreren Tabellen geht hervor, daß Olivenöl, auf Glas mit Kobaltgrün angerieben, innerhalb eines Monats klebefrei trocknet. Insbesondere befördert ein Mohnöl-Mennigegrund das Trocknen, das in diesem Fall schon nach 14 Tagen beendet sein kann. Diese kalte Firnisbildung macht die Unterscheidnug von „trocknenden" u. „nichttrocknenden" Ölen hinfällig. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33.** 29—38. München, Techn. Hochschule.) HELLER.

A. Eibner, *Zur Frage des Trocknens fetter Öle.* (Vgl. auch S. 531.) Vortrag über eine Gruppenteilung der fetten Öle nach anstrichtechn. Gesichtspunkten, der hierzu beitragenden früheren Unterss. des Verf., sowie Diskussion fremder Arbeiten über einschlägige Fragen. (Ztschr. f. angew. Ch. **39.** 38—46. München.) HELLER.

E. L. Lederer, *Unrichtige Bezeichnungsweisen in der Fett- und Seifen-Chemie und -technik.* „Verseifung" sollte ausschließlich für die alkal. Verseifung gebraucht werden. Der Ausdruck „Verseifbarkeit" sollte wegen seiner Vieldeutigkeit fallen gelassen u. statt dessen etwa der Gehalt an veresterten u. an unveresterten Fettsäuren zur Kennzeichnung benutzt werden. Die Namen „Stearin" u. „Olein" sollten wegen ihrer Mehrdeutigkeit präziser benutzt werden. Japanwachs muß „Japantalg", Wollfett „Wollwachs" genannt werden. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23.** 63—64. Hamburg.) HELLER.

Hans Nast, *Seifenbleichung mit Peroxol-Kaliumpersulfat.* (Seife **11.** 51—53. — C. **1925.** II. 1109. 1398.) HELLER.

—, *Kernseifen mit 60 und 80 Prozent Fettsäuregehalt.* Ihre Erzeugung lohnt sich nur bei der Großsiederei. Seifensiederische Mitteilungen. Verseifungsdauer ist für 60%ig. Seife auf etwa 48 Stdn., für 80%ig. Seife auf ca. 2 Tage festgesetzt. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23.** 16.) HELLER.

Walter C. Preston, *Die moderne Seifenindustrie.* Durch Abbildungen aus amerikan. Großbetrieben erläuterte allgemeinverständliche Darst. der modernen Seifensiederei, einschließlich der Rohstoffe u. der theoret. Fragen über Natur der Seifenlsgg., der Reinigungswrkg. u. verwandter Gebiete. (Journ. Chem. Education 2. 1035—44. 1130—39. 1925. Ivorydale [Ohio], Procter and Gamble Co.) HELLER.

—, *Störungen bei Erzeugung von Unterlaugenglycerin.* Dunkelfärbung beim Eindampfen von Unterlaugenglycerin führte Vf. auf das Vorhandensein von aus der beim Sieden verwendeten NaOH stammendem Alkalichlorat zurück, das sich in saurer Lsg. in bekannter Weise zers. (Seifensieder-Ztg. **53.** 41.) HELLER.

Horst Großmann, *Eisenfässer für den Export von Glycerin.* Sie müssen recht genau festliegenden Bedingungen hinsichtlich Abmessungen u. Ausstattung entsprechen, die vom Vf. ausführlich mitgeteilt werden. (Seifensieder-Ztg. **53.** 41.) HELLER.

Petrus Johannus Hubertus Philippus Dujardin, Selby, York, *Futterkuchen und Öl.* Ölsamen werden gemahlen u. hydraul. ausgepreßt; beim Vermahlen u. Pressen werden gegebenenfalls (Öl-)Kuchenstücke zugesetzt. (**E. P. 211923** vom 20/11. 1922, ausg. 27/3. 1924.) KAUSCH.

General Petroleum Corporation, Los Angeles, übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Cal J. von Bibra**, Los Angeles, Kaliforn., *Entfärbung und Reinigung von Ölen.* Ein gepulvertes, entfärbendes u. mit W. zu einem Schlamm angerührtes Absorptionsmittel wird mit dem Öl gemischt u. das W. aus dem Gemisch durch Erhitzen abgetrieben, worauf das Entfärbungsmittel von dem entfärbten Öl getrennt wird. (**A. P. 1562001** vom 2/9. 1922, ausg. 17/11. 1925.) KAUSCH.

Richard Falck, Deutschland, *Herstellung von festen Spiritusseifen.* 45 Teile möglichst wasserfreie zerkleinerte Seife werden in einem Autoklaven mit 55 Teilen hochprozentigem A. unter 5 Atm. Druck auf 120° erhitzt. Nach der Abkühlung der M. erhält man eine harte, nicht amorphe Spiritusseife, deren F. etwa bei 90° liegt. (**F. P. 598980** vom 29/11. 1924, ausg. 30/12. 1925.) OELKER.

W. Saechtling, Berlin-Weißensee, *Seife.* Man behandelt die Seife nach dem Aussalzen zwecks Bleichung u. Reinigung zunächst mit einem reduzierend wirkenden Bleichmittel u. danach mit einem oxydierend wirkenden oder umgekehrt, z. B. zuerst mit Natriumhyposulfit u. dann mit einem Persulfat oder Percarbonat. (**E. P. 243333** vom 7/11. 1925. Ausz. veröff. 20/1. 1926. Prior. 24/11. 1924.) OELKER.

K. Haas, Cannstadt, *Seife.* Bei der Herst. von Seife aus Fetten u. Eiweißstoffen durch Verseifung mittels überschüssigen Alkalis wird die partielle Zers. der Proteine durch Zusatz von *Formaldehyd*, Paraformaldehyd oder Trioxymethylen gehemmt, wobei Hexamethylentetramin gebildet u. die Seife gehärtet wird. — Das überschüssige Alkali wird neutralisiert durch frisch gefälltes $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ oder organ. Säuren, wie Ameisen- oder Benzoesäure. (**E. P. 243423** vom 22/8. 1924, ausg. 24/12. 1925.) OELKER.

Eugène Koenig, Bouches-du-Rhône, Frankreich, *Reinigungsmittel für Handschuhe aus waschbarem Leder.* Es besteht aus einer Mischung von Soda, dem Natriumsalz der *Ricinusölsulfosäure* u. der Seife einer sulfonierten Fettsäure. (**F. P. 600099** vom 25/6. 1925, ausg. 29/1. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Harald Nielsen und **Stanley Baker**, *Bemerkungen über die exothermischen Reaktionen bituminöser Kohlen bei niedrigen Temperaturen.* Übersicht über die früheren Verss. von HOLLINGS u. COBB, sowie DAVIS, PLACE, EDEBURN (Fuel **4**. 289; C. **1925**. II. 2035) u. WHEELER (Sheffield, Univ.). Beschreibung der angewandten Apparatur u. Wiedergabe der erzielten Ergebnisse mit bituminöser Derbyshire- u. etwas älterer South-Wales-Kohle, auch in graph. Form. Tempp. der Verss.: 150, 200 u. 250°. Das Auftreten exotherm. Rkk. unterhalb 200° wurde erwiesen, ein Anwachsen des fixen C auf Kosten der flüchtigen Substanz bei etwa 250° festgestellt. (Gas Journ. **173**. 202—04.) WOLFFRAM.

A. L. Frankeberger, *Wassergasteer. Praktische Erfahrungen bei der Entwässerung der Teers.* Beschreibung der Apparaturen u. der Arbeitsweise zur Entwässerung des Wassergasteers u. Zerstörung der Emulsion auf den Anlagen in Pottstown, Phönixville u. Coatesville in Pennsylvanien. Allen gemeinsam ist die Verwendung von mit Dampfschlangen versehenen Tanks, in denen der Teer bis auf die zur Zerstörung der Emulsion eben erforderlichen Tempp. erhitzt u. das W. nach dem Absetzen getrennt vom Teer abgezogen wird. Bei diesem Verf. werden nur sehr geringe Kosten für Dampf u. Arbeitslohn aufgewandt, dafür aber die für das Abtreiben des W. bei der Best. des Teers erforderlichen sehr erheblichen Wärmemengen erspart. (Amer. Gas Journ. **124**. 24—25.) WOLFFRAM.

R. Geipert, *Die Messung des Rohgases und seine Verteilung auf Kühler, Wäscher und Reiniger.* Im Gaswerksbetriebe werden oft den meist parallel geschalteten Wäschern u. Reinigungsapp. infolge innerer Widerstände durchaus nicht die gleichen Gasmengen zugeführt, die App. also über-, bezw. unterbeansprucht. Zur Vermeidung dieser oft sehr bedeutsamen Übelstände empfiehlt Vf. die häufigere Feststellung der passierenden Einzelgasmengen durch einfache Meßvorr., wie Staurand, Venturi- u. Staurohr in Verb. mit empfindlichen Druckmessern, z. B. demjenigen von Seger, verbessert durch zugefügten Vierweghahn zwecks leichter Kontrolle der Nullstellung. Da der sonst zu bevorzugende Staurand bei wesentlicherer Steigerung der Durchgangsmengen durch starke Druckerhöhung Schwierigkeiten verursachen kann, benutzt Vf. seit 17 Jahren die ohnehin in den Leitungen befindlichen Ventile u. Schieber als bewegliche Stauorgane u. gibt genaue Anweisung für deren einfache Zupassung für diesen Zweck sowie Beispiele der erzielten Erfolge. (Gas- u. Wasserfach **69**. 61—63.) Wolffram.

J. H. Steinkamp, *Über die Aktivität von Eisenerde.* (Entnommen aus einer Veröffentlichung von W. A. Dunkley u. R. D. Leitch.) Vf. behandelt ausführlich die Bewertung von Raseneisenerz (Eisenerde) bzgl. ihrer Aktivität, d. i. ihres Gehalts an chem. wirksamem $Fe(OH)_3$, ihrer Aufnahmefähigkeit für H_2S u. ihres Rk.-Vermögens, die Arbeitsweise zur Best. der Aktivität u. die Beeinflussung derselben durch W.-Gehalt, wirksame Oberfläche, Temp., H_2S-Konz., teilweise Sättigung, die Verunreinigungen des Gases (Teer) u. den Säuregrad bezw. die Alkalität der Eisenerde. (Het Gas **46**. 61—68. Bureau of Mines, Illinois State Geolog. Survey u. Engin. Experim. Station of the Illinois Univ. U. S. A.) Wolffram.

Th. P. L. Petit, *Das Strömen der Gase beim Destillationsvorgang.* Es steht heute unbestritten fest, daß die Verkokung der Kohle von der an der heißen Retortenwand befindlichen Außenseite nach dem Kohlenkern zu fortschreitet, während das entwickelte Gas entgegen der früheren Theorie seinen Weg nicht durch die verkokte Kohle, also den Kern nimmt, sondern durch die Poren des bereits gebildeten Koks nach der nächstgelegenen Außenwand zu entweicht. Nach Hilgenstock (Gas- u. Wasserfach **49**. 617) geht anfangs so lange Gas durch den Kohlenkern, bis dieser durch den gebildeten Teer verkittet ist, dann wird beim Vorrücken der „Koksnaht" der Teer allmählich vergast u. das Gas entweicht auch weiter durch den Kern. Vf. hat diese Theorie von Hilgenstock schon 1920 auf Grund der Verss. von Teune u. Kummel (Het Gas **40**. 168) widerlegt (Polytechn. Weekblad **1921**, Nr. 1) u. liefert nun mittels einer genau beschriebenen einfachen Apparatur den einwandfreien Beweis dafür, daß bei backenden Kohlen das entwickelte Gas seinen Weg ausschließlich durch die Poren des Kokskuchens nimmt. Nicht backende Magerkohle verhält sich naturgemäß anders. (Het Gas **46**. 50 bis 51.) Wolffram.

M. Naphtali, *Über Naphthensäuren.* Verss. des Vfs. ergaben, daß bei der Oxydation von Naphthensäuren (Fabrikat der Danubia, Regensburg) mit H_2O_2 nach Dakin keine oder nur wenige Ketone entstehen. Da die SZ. von 283 auf 61,3 zurückging, nimmt Vf. Polymerisation oder Kondensation an. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ nach Tütünnikow wird diskutiert. Die Rk. scheint immer dann zu versagen, wenn das $CuSO_4$ zu einer stark alkal. Lsg. von Naphthensäuren gegeben wird, da das Naphthenat alsdann von kolloidem Hydroxyd adsorbiert wird u. nicht in das Bzn. übergeht. Um auch in Ggw. von Leinölfettsäuren brauchbare Resultate zu erzielen, empfiehlt Vf. Oxydation mit einigen Tropfen HNO_3 (D. 1,35—1,4) bei erhöhter Temp. Nach Eintritt der lebhaften Rk. Eintauchen des Probierglases in k. W., 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. u. soviel KOH hinzu, daß eben Fällung eintritt. Grünfärbung hiermit geschüttelten Bzn. zeigt eindeutig Naphthensäuren an. Die außer-

dem noch in Frage kommenden Harzsäuren werden nach MORAWSKI identifiziert. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **33**. 1—4. Berlin.) HELLER.

Michael Freund, *Benzinfabrikation durch pyrogene Spaltung von Mineralölen.* Vortrag über die wichtigsten einschlägigen Verff., deren Prinzip, durch Abbildungen unterstützt, erläutert wird. (Chem. Rundschau Mitteleuropa u. Balkan **3**. 10—13. Budapest.) HELLER.

A. Sch., *Konsistente Walzenschmiermittel.* Der Gehalt an Ca- oder Na-Seife muß wegen der hohen Belastung der Lager in Walzwerken hoch sein. Wollfett u. ähnliche Stoffe sind weiterhin sehr geeignet. Für sehr h. Lager kommen Peche mit feinen Textilbeschwerungen u. Graphit in Frage. Vf. gibt eine Reihe von Ansätzen u. Arbeitsvorschriften. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**. 27—28. 39—40.) HELLER.

A. Magnein, *Die Holzkohle, als Ersatz für Benzin, ihre neuen Herstellungsverfahren im Wald.* Die beweglichen Verkohlungsapp. der verschiedenen Firmen, die einen Wettbewerb im Wald von Sénart (Seine-et-Oise) am 18. 6.—3. 7. 1925 beschickten, der von den Ministerien für Agrikultur u. Handel ausgeschrieben war, werden ohne Stellungnahme u. Betriebsergebnisse beschrieben. (La Technique moderne **17**. 364—67. 1925.) WILKE.

François Gally, Frankreich, *Agglomerierte Brennstoffe.* Zum Zusammenpressen der Brennstoffgemische (Anthracitabfälle, Holzkohlenstaub u. Ton [Bindemittel]) dienen Formen aus Kautschuk. (**F. P. 599395** vom 4/5. 1925, ausg. 11/1. 1926.) KAU.

Minerals Separation Ltd., London, *Agglomerieren von Kohle.* (**D. R. P. 423381** Kl. 1a vom 5/1. 1924, ausg. 29/12. 1925. E. Prior. 7/3. 1923. — C. **1925**. I. 1667.) OELKER.

Jacques Beaudequin, Paris, *Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen in Vollkohle.* (**D. R. P. 424216** Kl. 10a vom 3/6. 1923, ausg. 19/1. 1926. F. Prior. 7/6. 1922. — C. **1924**. II. 2722.) OELKER.

Minerals Separation North American Corporation, New York, übert. von: **Edwin Edser** und **Walter Henry Beasley**, London, *Brikettierung fein zerteilter Kohle.* Man rührt die Kohle zu einem Brei, der H_2SO_4 enthält, an u. setzt eine Substanz zu, die zur Kohle keine Affinität hat u. nur bindend wirkt. (**A. P. 1562876** vom 29/7. 1922, ausg. 24/11. 1925.) KAUSCH.

R. de Sarigny, Capstadt, *Flüssiger Brennstoff*, welcher aus einer Mischung von A. u. Tetra- oder Decahydronaphthalin besteht. (**E. P. 238818** vom 8/4. 1925, ausg. 11/9. 1925.) OELKER.

Simplex Refining Co., San Francisco, Kaliforn., übert. von: **Daniel Pyzel**, Piedmont, Kaliforn., *Destillation bituminöser Materialien.* Fl. bituminöse Stoffe werden mit festem Material zu Kugeln geformt u. auf diese läßt man h. nichtoxyd. Gase einwirken. (**A. P. 1562723** vom 3/11. 1919, ausg. 24/11. 1925.) KAUSCH.

M. W. Travers, Aldwych, London, und **F. W. Clark**, Lymen, Chesire, *Herstellung von Gas aus Kohle.* Das im Gaserzeuger während der Blaseperiode erzeugte Gas-Wasserdampfgemisch wird durch einen Kondensator geleitet, in dem der Wasserdampf kondensiert wird, während das permanente Gas aus demselben nach dem Gassammelbehälter geleitet wird. (**E. P. 211748** vom 21/4. 1923, ausg. 20/3. 1925.) OELKER.

Jules Babin, Paris, *Herstellung von Gas aus pulverisierter Kohle.* Man läßt das Kohlenpulver nach Zusatz von W. oder Befeuchtung mit Wasserdampf durch einen Luftstrom hindurchfallen, welcher durch die Abhitze des erzeugten, mit großer Geschwindigkeit zirkulierenden Gases erhitzt wird. Das erzeugte, bereits durch die Abgabe von Wärme an den Luftstrom abgekühlte Gas wird dann völlig abgekühlt u. durch Injektion von W. gewaschen u. gereinigt. (**Schwz. P. 101978** vom 11/7. 1922, ausg. 1/11. 1923. F. Prior. 30/7. 1921.) OELKER.

Emile Augustin Barbet, Paris, *Extraktion von Benzol aus schweren Ölen.* Ein schweres nichtfl. Öl wird mit Absorptionsmittel behandelt u. die flüchtigen absorbierten Bestandteile werden abdest. u. die einzelnen Bestandteile durch Rektifikation getrennt. (**A. P. 1561899** vom 21/3. 1921, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Cracken von Petroleumölen.* Man leitet das Öl durch eine Heizschlange, in der es getrocknet wird, bringt einen Teil des Öles in dem Rohr in eine primäre Expansionskammer u. alle die Ölbestandteile der ersten Expansion in eine zweite Kammer. Der Rückstand des erhitzten Öles wird direkt in das fl. Öl einer zweiten Expansionskammer eingebracht. (**A. P. 1561779** vom 19/10. 1923, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

Lynton D. Wyant, Tulsa, Oklahama, *Ölcracken unter Entfernen des sich dabei abscheidenden Kohlenstoffes.* Die Öle werden erhitzt unter einem Druck von 70 bis 100 Pfund auf 1 Quadratzoll u. dabei gerührt. (**A. P. 1563818** vom 20/3. 1922, ausg. 1/12. 1925.) Kausch.

International Holding Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Fred. G. Niece**, Cleveland, *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Die aus einem Crackapp. abströmenden Dämpfe u. Gase werden einer Kondensation unterworfen. Ferner wird ein anderer KW-stoff in ein Schmelzbad aus einer inneren Kammer geleitet u. die entstandenen Gase u. Dämpfe bleiben gasförmig bei der Kondensationstemp. der erstgenannten Dämpfe u. Gase. (**A. P. 1565326** vom 7/7. 1921, ausg. 15/12. 1925.) Kausch.

International Holding Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Fred G. Niece**, Cleveland, *Apparat zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus einem Crackgefäß mit Gasauslaß u. einer inneren Kammer für eine Schmelze u. Vorr. zum Leiten der KW-stoffgase u. -Dämpfe zu einem Kondensator. (**A. P. 1565327** vom 7/7. 1921, ausg. 15/12. 1925.) Kausch.

V. L. Oil Processes Ltd., England, *Cracken flüssiger Kohlenwasserstoffe.* Ein Teil der erzeugten Leichtöle wird in die Umwandlungskammer eingeführt, wo das Cracken kontinuierlich im Maße, wie sie sich bilden, vor sich geht, unter einer Temp. u. einem Druck, die gestatten, in der M. schwerere Öle zu erzeugen. (**F. P. 599311** vom 10/6. 1925, ausg. 9/1. 1926. E. Prior. 9/12. 1924.) Kausch.

General Petroleum Corporation, Los Angeles, Californ., übert. von: **Paul W. Prutzman**, Los Angeles, *Behandlung von Ölen* zwecks Reinigung u. Entfärbung durch Mischen eines Teiles des Öles mit dem gepulverten porösen Absorptionsmaterial, Stehenlassen, bis die Luft in den Poren durch Öl ersetzt ist, Erwärmen der Hauptmasse des Öles auf über 350° F., Mischen mit der oben beschriebenen Mischung u. Trennen des Absorptionsmittels, das die Farbstoffe aufgenommen hat, von dem entfärbten Öl auf mechan. Wege. (**A. P. 1561999** vom 2/9. 1922, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

General Petroleum Corporation, Los Angeles, Californ., übert. von: **Paul W. Prutzman** und **Paul D. Barton**, Los Angeles, *Befreiung der Öle von Säuren.* Teersäuren enthaltende Öle werden mit einem gepulverten Adsorptionsmittel behandelt. (**A. P. 1562000** vom 2/9. 1922, ausg. 17/11. 1925.) Kausch.

Sinclair Oil and Gas Co., Tulsa, Oklahama, übert. von: **Harold B. Bernard**, Tulsa, *Gasoline usw.* Um Gasoline von Fll., die sie absorbiert haben, zu trennen, unterwirft man diese Fll. der Dest. u. führt den erhitzten fl. Rückstand im Gegenstrom u. in direkter Berührung mit den Destillationsdämpfen u. Gasen bei einem niedrigeren Druck, als im Destillationsapp. herrscht. (**A. P. 1560137** vom 8/5. 1924, ausg. 3/11. 1925.) Kausch.

Sinclair Oil and Gas Co., Tulsa, Oklahama, übert. von: **Harold B. Bernard**, Tulsa, *Gewinnung von Gasoline* aus Naturgasen usw. Man unterwirft das Gas der Einw. eines fl. Absorptionsmittels u. dest. das letztere nach der Absorption. Die

dest. Fl. wird h. im Gegenstrom u. in direkter Berührung mit den Destillationsdämpfen u. -gasen geführt. (A. P. **1560138** vom 27/5. 1924, ausg. 3/11. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Seitarô Suzuki und **Kôgorô Kawadi**, *Herstellung von latenten Bildern auf photographischen Platten, die in Wasser oder Lösungen eintauchen, durch Berührung mit verschiedenen Metallen.* Durch Eintauchen von photograph. Platten, die in Berührung mit Metallplatten sind, in W. oder Lsgg. entstehen latente Bilder, die durch einen elektr. Strom bezw. durch Erhöhung des Kontaktdruckes verstärkt oder geschwächt werden können. (Nagaoka Anniversary Volume **1925**. 189—92. Japan. Journ. of Physics **4**. (12). 1925.) HANTKE.

Bruno Stange, Görlitz, *Herstellung strahlenempfindlicher Schichten* durch Einlagerung von Halogensilberteilchen, die in den 3 Grundfarben gefärbt sind, dad. gek., daß die strahlenempfindliche Schicht aus organ. vorgeformten Teilchen, z. B. Bakterien (Hefezellen, Essigsäurebakterien) besteht, die mit Halogensilber imprägniert sind. — Die Zellen werden in den Grundfarben gefärbt, mit Silbersalz- u. dann mit Halogensalzlsg. behandelt. (D. R. P. **421138** Kl. 57b vom 18/10. 1921, ausg. 6/11. 1925.) KÜHLING.

Leonar-Werke Arndt & Löwengard, Wandsbeck, *Herstellung eines Selentonbades für photographische silberhaltige Entwicklungs- und Kopierpapiere* nach Patent 419428, dad. gek., daß man das Se in Hydrosulfitlsg. in Ggw. anderer alkal. reagierender Stoffe als Na_2CO_3 in Lsg. bringt. — Verwendbar sind Na_2SO_3, NH_3, organ. Ammoniumbasen, Ätznatron u. Ätzkalilsgg. (D. R. P. **422297** Kl. 57b vom 11/11. 1924, ausg. 27/11. 1925. Zus. zu D. R. P. 419428; C. 1926. I. 1495.) KÜHL.

Leonar-Werke Arndt & Löwengard, Wandsbeck, *Tonung schwefelgetonter silberhaltiger Entwicklungs- und Kopierpapiere* mit Gold- u. Platinsalzen nach D. R. P. 413360, 1. dad. gek., daß Zusätze von Thioharnstoff, Thiosinamin, Rhodanalkali, Fixiernatron oder Gemischen dieser Salze zu bleifreien oder bleihaltigen, gel. oder festen, einfachen oder wenig komplexen Gold- u. Platinsalzen verwendet werden. — 2. dad. gek., daß die Bilder außer mit Au auch mit Se getont werden. — Die erzielten Tonungen sind besser als die gemäß D. R. P. 413360 bezw. durch Platintonung nur selengetonter Bilder erzielten. (D. R. PP. **422295** Kl. 57b vom 5/8. 1924. Zus. zu D. R. P. 413360; C. 1925. II. 632 u. **422296** Kl. 57b [Zus.-Pat.] vom 18/9. 1924, ausg. 27/11. 1925.) KÜHLING.

Alfred Weingarten, Berlin, *Sensibilisieren von Kinofilms*, für positive Kopien. Die Gelatinelsg. wird mit der Lsg. eines Bichromates behandelt, bevor sie auf das Celluloidband aufgebracht wird. (A. P. **1564161** vom 12/1. 1925, ausg. 1/12. 1925.) KÜHLING.

Jean Dorel, Frankreich, *Herstellung von gelatinösen Massen zur Reproduktion von Dokumenten und Zeichnungen.* Man mischt z. B. Gelatine, W., $NiSO_4$, ZnO u. Glycerin. (E. P. **221508** vom 4/9. 1924, ausg. 5/11. 1924. F. Prior. 4/9. 1923.) KAUSCH.

Michele Martinez, London, *Direkte Farbenphotographie.* Man exponiert eine Fläche, die mit photograph. empfindlichen gefärbten Metallverbb. versehen ist u. behandelt sie alsdann derart, daß sie Teile ihrer ursprünglichen Farbe verliert an den Stellen, die dem Licht ausgesetzt waren, u. verändert oder entfernt die gefärbten Teile von Stellen, die nicht belichtet wurden. (E. P. **222523** vom 5/4. 1923, ausg. 30/10. 1924.) KAUSCH.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 22. Februar 1926.