

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band I.

Nr. 26.

27. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Earle R. Caley, *Quecksilber und seine Verbindungen im Altertum*. Zusammenstellung von Angaben griech. u. röm. Schriftsteller über Vork., Darst. u. Eigg. des Hg, seine Verwendung zur Darst. von Amalgamen u. über seine einzige im Altertum bekannte Verb., den Zinnober. (Journ. chem. Education 5. 419—24. Columbus [Ohio].) BÖ.

P. Walden, *Svante Arrhenius*. (Naturwiss. 17. 325—33. Rostock.) KLEMM.

Charles Albert Browne, *Emerson und die Chemie*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 2565). Fortsetzung u. Schluß. (Journ. chem. Education 5. 391—403. Washington.) BÖTTGER.

J. W. Ramsey und **R. N. Maxson**, *Vorlesungsapparat zur Veranschaulichung des osmotischen Druckes*. Der bei der Reinigung eines Fe_2O_3 -Sols durch Dialyse beobachtete hohe osmot. Druck führte zur Konstruktion des App., bei dem die Osmose durch Goldschlägerhaut hindurch erfolgt, die durch Kollodium auf die Mündung des Gefäßes eines Kugeltrichters aufgekittet ist. Das Trichterrohr ist etwa 2 cm von seiner Ansatzstelle abgeschnitten. Zur Herst. des Sols werden 30 ccm einer Lsg. von 35 g wasserfreiem FeCl_2 in 100 ccm W. zu 100 ccm sd. W. zugefügt. Das Trichtergefäß wird mit der Mündung nach unten in dest. W. getaucht, nachdem an dem Ende des Rohres mittels eines Schlauchstückes eine 1 m lange Glasröhre von 2 mm lichtigem Durchmesser befestigt wurde. (Journ. chem. Education 5. 476—77. Lexington [Kentucky], Univ.) BÖ.

P. Rischbieth, *Das Litergewicht des Wasserstoffs*. Die Best. des Litergewichts vom H aus der Gewichts Differenz eines Kolbens von bekanntem Inhalt, wenn er einmal mit trockener Luft u. dann mit reinem H gefüllt ist, läßt sich in kürzerer Zeit ausführen, wenn man den aus dem KIPPSchen App. einströmende H nebst der nicht verdrängten Luft zunächst durch mehrmaliges Evakuieren (bis auf etwa 40 mm Hg-Druck) entfernt u. dann erst den Kolben mit H füllt. Die Wage muß bei 200—300 g einseitiger Belastung bis auf 2—3 mg empfindlich sein. Besser als ein Kolben ist eine kleine leichte Doppelhahnkugel von bekanntem Inhalt (150—200 ccm), bei deren Füllung ebenfalls die Saugpumpe zu Hilfe genommen werden kann. Sehr empfehlenswert ist zur Ermittlung des Litergewichts des H die Verwendung des Pd-Wasserstoffs, für die eine einfache Versuchsanordnung unter Verwendung der BUNTESchen Bürette angegeben wird. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 41. 144—45. Hamburg.) BÖTTGER.

E. D. Eastman und **Preston Robinson**, *Gleichgewicht in den Reaktionen von Zinn mit Wasserdampf und Kohlendioxyd*. Durch Best. der Konstanten der Rkk. $1. \text{Sn}_{\text{fl.}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{gasf.}} = \text{SnO}_{2\text{f.}} + 2\text{H}_2$ u. $2. \text{Sn}_{\text{fl.}} + 2\text{CO}_{2\text{gasf.}} = \text{SnO}_{2\text{f.}} + 2\text{CO}$ kann man die Konst. des *Wassergasgleichgewichts* $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ermitteln; derartige Verss. hatten bei anderen Metall-Oxydsystemen zu Konstanten geführt, die mit den direkt bestimmten nicht übereinstimmen. Die Konstante der Rk. 1 wurde dynam. u. stat. ermittelt. Zur dynam. Best. leitete man $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ -Gasgemische über Sn, das etwas oxydiert war, u. beobachtete, ob Red. oder Oxydation eintrat. So ließ sich das Gleichgewicht eingabeln. Die stat. Methode ist die klass. von DEVILLE, die möglichst genau ausgestaltet ist. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen bei tieferen Temp. gut, bei höheren befriedigend überein. Für K_1 , die Gleichgewichtskonstante, ergeben sich bei 650° 0,456, bei 750° 0,266, bei 900° 0,144. Mit den Messungen von WÖHLER u. BALZ (C. 1921. III. 1396) sind die Ergebnisse nicht im Einklang. Die Rk. 2 wurde nur dynam. gemessen; die Ergebnisse liegen zwischen denen früherer Beobachter: K_2 bei 650° 0,321, bei 750° 0,277, bei 900° 0,232. Aus den gefundenen Konstanten läßt sich die des Wassergasgleichgewichts berechnen. Man fand z. B. bei 700° 0,882; aus Fe:FeO ergibt sich 0,862, aus $\text{FeO:Fe}_3\text{O}_4$ 0,86; direkt gemessen ist der damit nicht vereinbare Wert 0,581. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1106—14. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

Robert N. Pease und **Paul R. Chesebro**, *Gleichgewicht bei der Reaktion $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$* . Vff. studierten die Rk. bei 500° u. Atmosphärendruck. Gleichgewicht

X. 1.

199

trat von beiden Seiten her ein, u. der Wert der Konstanten war 0,037 (Partialdrucke ausgedrückt in Atm.) bei 505°. Dies steht mit dem nach den freien Energiegleichungen von LEWIS u. RANDALL berechnetem Wert in guter Übereinstimmung, u. stützt so besonders ihre Gleichung für Methan im niederen Temp.-Bereich. Bei höheren Temp. sind außerdem die Rkk. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ u. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ in Betracht zu ziehen, wie aus den Gleichgewichtskonstanten bei 500, 600 u. 700° hervorgeht. Wird CO_2 gebildet, so werden 4 Volumen H_2 pro Volumen *Methan* erhalten, tritt *CO* auf, so entstehen 3 Volumen H_2 . Die Entfernung von H_2O u. CO_2 liefert ein an H_2 reiches Gas, das Methan u. CO als Verunreinigungen enthält. Z. B. gibt ein Gemisch von 1 Volumen Methan u. 2 Volumen Wasserdampf bei 500° unter Gleichgewichtsbedingungen ein Gas, das 40% Dampf, 32% H_2 , 20% Methan, 8% CO_2 u. 1% CO enthält. Nach Entfernen von Dampf u. CO_2 verbleibt ein Gas mit 60% H_2 , 33% Methan u. 2% CO . Bei höheren Temp. wird das Gas reicher an H_2 , aber es entsteht auch etwas mehr CO . Bei 700° sind die Methandampfkrk. zu 70–80% vervollständigt. Wird ein Überschuß an Dampf benutzt, so wird die Rk. begünstigt, die CO_2 liefert, u. ebenso tritt Neigung zur Umkehrung der Rk. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ein, so daß CO verschwindet. So besteht die Möglichkeit, ein wasserstoffreiches Gas zu erhalten. Wird CO gewünscht, so läßt ein Herabsetzen der Dampfkonz. die Konz. dieses Gases ansteigen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1464–69. Princeton [N. J.], Univ.) KINDSCHER.

R. N. J. Saal, *Die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen*. I. Im Anschluß an die Methode von HARTRIDGE u. ROUGHTON (C. 1925. I. 260) untersucht Vf. die Geschwindigkeit von Ionenrk. in strömenden Fl.-Gemischen durch in bestimmten Abständen erfolgende Leitfähigkeitsmessung bzw. Potentialmessung mit H_2 -Chinhydron- u. Metallelektroden (App. vgl. Original). Von Metallelektroden werden verwendet Cu-, Ag- u. AgJ-Elektroden. Ferner werden auf ihre Verwendbarkeit zur Unters. der Rk.-Geschwindigkeiten geprüft die Oxydations- u. Red.-Potentiale der Rkk. $\text{Fe}(\text{CN})_6''' \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6''$, $\text{Fe}'' \rightarrow \text{Fe}'''$, $\text{J}' \rightarrow \text{J}_2$, $\text{Br}' \rightarrow \text{Br}_2$, $\text{Cr}''' \rightarrow \text{CrO}_4''$ u. $\text{SO}_4'' \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8''$, u. zwar mit blankem Pt u. Pt-Mohr. Während Ionenrk. ohne Ladungsaustausch u. ohne Einw. sekundärer Rkk. auf das Ion oder Mol. im allgemeinen schnell (zu 1/100 binnen 0,004 Sek.) verlaufen, wie z. B. Neutralisation starker u. schwacher Säuren, Hydratation von SO_2 u. NH_3 (vgl. aber CO_2 !), auch Dissoziationen u. Komplexbldgg., gehen Oxydations- u. Red.-Rkk. gewöhnlich mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich, wie an Beispielen noch näher gezeigt werden soll. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 73 bis 93.) R. K. MÜLLER.

R. N. J. Saal, *Die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.). Die Geschwindigkeitskonstante k der Rk. $\text{CO}_2 + \text{OH}' = \text{HCO}_3'$ ($-d\text{c}/dt = k \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{c}_{\text{OH}'}$) wird aus Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedener Konz. zu $3,7 \cdot 10^3$ im Mittel bei 13,7° berechnet. Aus Messungen der Leitfähigkeit ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der Gesamttrk. $\text{H}' + \text{HCO}_3' = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ im Mittel zu 8 bei 13,5°, aus dem H-Potential zu 12,5 bei 20°. Nach den so gegebenen Rk.-Konstanten läßt sich das Verh. des p_{H} bei acidimetr. Titrationen mit CO_2 -haltigem Alkali verfolgen. — Leitfähigkeitsmessungen für das Gleichgewicht $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4'$ (1) in einem Konz.-Gebiet von 0,125–0,00125 geben eine Gleichgewichtskonstante von $0,019 \pm 0,001$; die Geschwindigkeitskonstante der Rk. wird im alkal. Gebiet zu 107 gefunden, im sauren Gebiet ist sie von der $[\text{H}']$ abhängig $= 0,8 \cdot 10^4 \cdot [\text{H}']$ nach $\text{H}' + \text{Cr}_2\text{O}_7'' = \text{HCrO}_4'$ (2). Bei der Rk. 1 ist der Einfluß der Gesamtkonz. der Richtung nach in Übereinstimmung mit der Theorie von BRÖNSTED, jedoch viel kleiner als erwartet. Die Zers. des Bichromats zu Chromat kann auf 3 Wegen erfolgen: a) $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{OH}' = \text{CrO}_4'' + \text{HCrO}_4'$; b) $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4'$; c) $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{H}' + \text{H}_2\text{O} (= \text{HCrO}_4' + \text{H}_2\text{O}) = 2\text{HCrO}_4' + \text{H}'$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 264–85. Amsterdam, Univ., Lab. f. Elektrochem.) R. K. MÜLLER.

James H. Hibben, *Die Zersetzung von Stickstoffperoxyd und von Stickoxydul bei niedrigen Drucken*. Vf. bespricht die LINDEMANNSCHE Theorie der Aktivierung bei unimolekularen Rkk. u. die in neuerer Zeit gegebenen Modifikationen dieser Theorie. Da für die Prüfung das Verh. von Gasen bei niedrigen Drucken entscheidend ist, wird die Zers. von N_2O u. N_2O_5 bei Drucken zwischen 0,0753 u. 0,0026 mm (N_2O) bzw. 0,18 u. 0,0018 mm (N_2O_5) untersucht. Z. T. verfolgte man den Gesamtdruck (Druckmessung erfolgte durch ein Piranimanometer), z. T. ließ man die Rk.-Prodd. ausfrieren. N_2O ließ sich bei 1000° absol. in Quarz wegen der Gasdurchlässigkeit des Gefäßmaterials nicht messen; zwischen 550 u. 625° absol. ergeben sich in der letzten Hälfte gute Konstanten für eine unimolekulare Rk., am Anfang zeigten sich jedoch Kompl.

kationen, offenbar durch Adsorption größerer Gasmengen. Als wahrscheinlichste Erklärung wird angenommen, daß die Rk. bei Drucken von einigen $\frac{1}{100}$ mm völlig heterogen ist. — Für N_2O_5 ergaben sich bei 30,1 bzw. 40,0° Werte, die sehr gut für eine unimolekulare Rk. stimmen. Trotz hundertfacher Variation des Anfangsdrucks blieben die Werte unverändert u. sind in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von DANIELS u. JOHNSTON (C. 1921. III. 89) bei höheren Drucken erhaltenen. Die Ergebnisse stehen in völligem Widerspruch zu den Ergebnissen von HIRST u. RIDEAL (C. 1926. I. 563). Der nach der LINDEMANNschen Theorie zu erwartende Übergang von einer mono- zu einer bimolekularen Rk. war nicht zu finden. Selbst die Annahme von 30 Freiheitsgraden oder einer ungestörten Lebensdauer der aktivierten Moleküle von 10^{-5} Sekunden kann die Ergebnisse nicht erklären. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 940—50. Washington, Princeton Univ.) KLEMM.

C. F. Kantz und A. L. Robinson, *Die Hydrolyse von Rohrzucker durch Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Alkali- und Erdalkalichloriden*. Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeit der Zuckerinversion proportional der Aktivität der H-Ionen ist, wird die Inversionsgeschwindigkeit in $\frac{1}{10}$ -n. HCl-Lsg. bei 25° bei Ggw. von KCl, LiCl, NaCl, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ (Konz. von 0,05 bis 3 n) untersucht u. diese mit den Aktivitäten der H⁺-Ionen in diesen Lsgg., die allerdings nur für zuckerfreie Lsgg. bekannt sind, verglichen. Ein strenger Parallelismus besteht namentlich bei geringen Salzkonz. nicht. Bei den Erdalkalichloriden liegt sogar für die Inversionsgeschwindigkeit der Wert für CaCl₂ in der Mitte zwischen denen für SrCl₂ u. BaCl₂. Trotzdem muß gesagt werden, daß doch die Aktivitäten in großen Zügen ähnlich verlaufen wie die Inversionsgeschwindigkeiten, so daß anzunehmen ist, daß die Aktivität der wesentlichste Faktor ist. — SCHMID u. OLSEN (C. 1927. I. 1262) haben eine empir. Beziehung zwischen der mol. Konz. des Salzes C u. der Rk.-Geschwindigkeit K angegeben: $K = K_0 \cdot 10^{rC}$ (K_0 = Geschwindigkeit ohne Salz, r = Konstante). Diese Gleichung ist für Konz. > 0,5 mol. gut anwendbar. Es wird gezeigt, daß sie aus der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL abgeleitet werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1022—30. Pittsburgh [Penns.], Univ.) KLEMM.

G. Kirsch, *Chemische Atomgewichtsbestimmungen und wirkliches Atomgewicht*. Vf. diskutiert das Atomgewicht des RaG u. kommt zu dem Schluß, daß es nahe bei 206,02 liegen muß, was ASTONS Bestst. nahekommen würde. Nach dem HÖNIG-SCHMIDT'schen Atomgewicht des Ra 225,97 kommt man aber zu einem Atomgewicht des RaG von 205,93. Vf. sucht nun für diese Diskrepanz eine irrtümliche Deutung der chem. Atomgewichtsbest. verantwortlich zu machen. Unter Annahme der SMEKAL'schen „Gitterblöckchen“-Vorstellungen ist es nicht von vornherein gesagt, daß im Realkrystall das Verhältnis der Atomzahlen von Ra u. Cl tatsächlich 0,5000 . . . ist. Nur unter dieser Voraussetzung ist das chem. bestimmte Atomgewicht richtig. Vf. hält Abweichungen, die größer als 10^{-4} sind, für möglich u. macht auf die große Bedeutung derartiger Vorstellungen für die analyt. Chemie aufmerksam. (Naturwiss. 16. 334—35. Wien, II. Phys. Inst. d. Univ.) KLEMM.

Frank H. Edwards, *Definition des „Atomvolumens“*. Hinweis auf die von COFFMAN u. PARR (vgl. C. 1928. I. 969) von der gewöhnlichen Auffassung des Atomvol. als des Quotienten: Atomgew./spezif. Gew. abweichenden Definition dieses Begriffes, wodurch die als erheblich angenommenen Unterschiede zwischen den Atomvoll. von Tl einer-, von Pb, Sn, Sb u. Bi andererseits in Wirklichkeit gering werden, mithin die auf die bedeutende Diskrepanz dieser Werte bei binären Legierungen aus diesen Metallen gegründete Theorie einer besonderen Eignung zum Löten sich als hinfällig erweist (Tabelle).

In einer Nachschrift äußert sich S. W. PARR zu vorstehenden Ausführungen. (Ind. engin. Chem. 20. 444. Brooklyn [N. Y.].) HERZOG.

A. Schubnikov und G. Lämmlein, *Die Krystallisation auf der Oberfläche der Schmelze*. Unterkühlte Schmelzen von Salol wurden mit kleinen Körnern geimpft u. die Krystallisation u. Mkr. beobachtet. Dabei zeigte sich, daß die entstehenden Sphärolite auf der Oberfläche der Schmelze auseinanderlaufen u. unter dauernder Rotation radial von dem Punkte der Impfung sich entfernen, u. zwar ist die in der Zeiteinheit zurückgelegte Strecke um so größer, je weiter die Krystalle vom Zentrum entfernt sind. Da die Krystalle auf einer unterkühlten Schmelze wachsen, muß die Temp. in der Nähe des Krystalls wegen der Krystallisationswärme etwas höher sein als weiter weg. Da die kapillare Konstante der Fll. mit der Temp. abnimmt, ent-

stehen in der Nähe der Krystalle Kräfte, welche die Oberflächenhaut in radialer Richtung in bezug auf den Krystall ausdehnen. Diese Erscheinung erklärt die Wrkg. der capillaren Kräfte beim Auseinanderlaufen der Krystalle. Bei der Entstehung der abstoßenden Kräfte müssen auch die Konvektionsströme mitwirken. Welche von den beiden Ursachen die größere Rolle spielt, kann ohne weiteres nicht festgestellt werden. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 67. 329—38. Leningrad, Mineralog. Mus. d. Akad. d. Wissenschaften.)

ENSZLIN.

James H. Walton und T. G. Finzel, *Die Löslichkeit des m-Nitroanilins in Wasser*. Vff. bestimmten die Löslichkeit im Temp.-Bereich 0—83,4°. Die erhaltenen Lsgg. wurden mittels der Ti-Trichlorid- u. der Na-Nitritmethode analysiert. Bei 25° ist die Lsg.-Geschwindigkeit des m-Nitroanilins in W., nahe dem Sättigungspunkt, außerordentlich gering. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1508—10. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

Hugh Stott Taylor, *Katalyse als Eingebung grundlegender Forschungsarbeit*. Anlässlich der Verleihung der NICHOLS-Medaille bespricht Vf. unter besonderem Hinweis auf eigene Arbeiten die Kontaktkatalyse, hierauf einige der durch angeregte Hg-Atome induzierten chem. Rkk. (Bldg. von HCOH aus CO u. H, Zers. von NH₃) u. schließlich die Hemmung chem. Rkk., wie z. B. der Oxydation von Na₂SO₃ durch verschiedene Alkohole (Tabellen). (Ind. engin. Chem. 20. 439—43. Princetown [N. J.], Univ.)

HERZOG.

J. B. Menke, *Katalytische Wirkungen von Quecksilber und Wismut*. Bei der Nitrierung von Bzl. in einer Quecksilberatmosphäre entstehen Nitrobenzol, o-Nitrophenol u. etwas komplexe organ. Hg-Verbb. Hg-Dämpfe beschleunigen also die Oxydation von Bzl. durch Stickstoffsauerstoffverb. bei hoher Temp. Bei der Nitrierung in Essigsäureanhydrid dagegen wird der oxydierende Einfluß der HNO₃ stark vermindert. Dies zeigt sich besonders bei der Nitrierung von Thiophen mit Al(NO₃)₃ in Essigsäureanhydrid, wobei sich leicht, nur unter Wasserkühlung, Nitrothiophen bildet, welches sonst nur unter starker Abkühlung erhalten werden kann. Bei der Nitrierung von Bzl. mit Metallnitrat in Essigsäureanhydrid zeigte sich, daß bei der Verwendung von Cupri-, Aluminium-, Ferri-, Kobalt- oder Nickelnitrat stets reines Nitrobenzol erhalten wurde, mit Mercurinitrat dagegen erhält man auch o-Nitrophenol u. ziemlich viel komplexe mercuri-organ. Verbb. Essigsäureanhydrid hebt also die katalyt. oxydierende Wrkg. der Hg-Salze nicht auf. Übereinstimmende katalyt. Wrkg. zeigt Bi. Der Vorteil des Bi liegt darin, daß keine komplexen organ. Bi-Verbb. entstehen. — Phosphorsäure vernichtet die katalyt. Wrkg. des Bi, deshalb kann Bi beim Kjeldahlverb. Hg nicht ersetzen, wohl aber beim Verf. von GUNNING oder bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 668—72, Groningen.) FIED.

Peter Budnikow und Eugen Schilow, *Die Reduktion von Natriumsulfat zu Natriumsulfid, besonders durch Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Katalysatoren*. (Vgl. C. 1928. I. 2240.) Na₂SO₄ wird unterhalb 850° in Abwesenheit von Katalysatoren durch CO nicht reduziert; Ni u. NiCl₂ katalysieren die Rk., ihre Wrkg. ist jedoch unbedeutend gegenüber der katalyt. Wrkg. von Kohle. Die Rk. zwischen Na₂SO₄ u. CO entspricht wahrscheinlich den Gleichungen: Na₂SO₄ + 4 CO = Na₂S + 4 CO₂; CO₂ + C = 2 CO, wobei die 1. Rk. viel schneller verläuft als die Red. des CO₂. Der größte Teil des CO₂ entweicht vor der Umsetzung mit C; es ist daher wichtig, die Reaktionsmasse in einer Atmosphäre mit einer gewissen CO₂- oder CO-Konz. zu halten. Die Red. von Na₂SO₄ gelingt in Ggw. von CO₂ ebensogut wie in Ggw. von CO. Durch Erhitzen einer Mischung von Na₂SO₄ u. Kohle im CO₂-Strom (45 Min. bei 850°) konnten z. B. 75% der theoret. Ausbeute an Na₂S erhalten werden. — Die Rk. zwischen H₂ u. Na₂SO₄ beginnt in Abwesenheit von Katalysatoren bei 700—800°; die 1. Stufe ist: Na₂SO₄ + 4 H₂ = Na₂S + 4 H₂O. H₂S entsteht durch sekundäre Zers. des Na₂S durch W. Je nach der Temp. kann H₂S in den austretenden Gasen erscheinen oder in H₂ u. S zers. werden, auch SO₂ kann infolge einer Umsetzung von Na₂S u. Na₂SO₄ bei hohen Temp. in den austretenden Gasen enthalten sein. Steigerung der Temp. begünstigt die Nebenrkk. u. führt zur Verflüchtigung von S. Bei 900° erreicht die Rk. innerhalb 30 Min. ihr Maximum; weiteres Erhitzen bewirkt Sulfidverluste. Ni, NiCl₂, NiO, NiS katalysieren die Rk. Bei niedrigen Temp. ist die Ausbeute in Ggw. des Katalysators höher als ohne ihn, bei 900° geringer. — Bei Temp. von ca. 1000° u. darüber reagieren Na-Sulfid u. Na₂SO₄ unter Bldg. von SO₂. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 111—13. Charkov, Technological Inst. Ivanowo-Vosnessensk [Rußland], Polytechnical Inst.)

KRÜGER.

Robert M. Simington und Homer Adkins, *Die katalytische Oxydation von Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol mit Luft*. Die mit 30 Katalysatoren durchgeführte Oxydation lieferte CO_2 , CO , gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, Wasserstoff, Aldehyd oder Keton u. eine Säure u. ihren Ester. Die relativen Mengen dieser Prodd. sind von der Natur des Alkohols, des Alkohol-Luftverhältnisses u. den chem. u. physikal. Eigg. des Katalysators abhängig. Die Unterss. wurden in einem besonderen App. vorgenommen. Die Oxydation des Butylalkohols gab kleine Mengen Ester bei allen Katalysatoren u. etwas *Formaldehyd* mit gemischten Oxydkatalysatoren. Silber u. Ag-Cu-Legierung ergaben mehr als 70% Aldehyd oder Keton. Äthylalkohol lieferte nahezu das Dreifache an CO_2 als Butylalkohol, u. das Zweifache als Isopropylalkohol. Die Menge an H_2 war in den entweichenden Gasen gering, ausgenommen wenn Messing angewendet wurde. Große Zn-Mengen befördern offensichtlich Dehydrierung, aber nicht die Oxydation des H_2 . Butylalkohol ergibt mehr ungesätt. KW-stoffe als Äthyl- u. Isopropylalkohol, ausgenommen bei Ggw. von Oxydkatalysatoren, die die Bldg. von 10–15% ungesätt. KW-stoffe beim Isopropylalkohol verursachten. Dies deutet darauf hin, daß die Oxydkatalysatoren nicht vollständig zum Metall reduziert werden. Die Bldg. von gesätt. KW-stoffen ist in allen Fällen ziemlich gering. Auch die Säure-bldg. ist gering u. ziemlich konstant für denselben Alkohol über verschiedenen Katalysatoren. Plattierte Katalysatoren gaben unbefriedigende Ergebnisse, weil bei der hohen Rk.-Temp. offensichtlich eine Lsg. des aufliegenden Metalls im Trägermetall stattfindet. Wahrscheinlich findet die Rk. in allen Teilen des Katalysators statt, was sich aus der Änderung der mechan. Eigg. der verwendeten Gasen, Drähte u. Kugeln u. aus der Red. von CuO zu Cu im Zentrum von Kugeln aus Cu-Oxyd-V-Oxydgemisch ergibt. Die Rk.-Temp. wechselt mit dem Alkohol-Luftverhältnis u. mit dem verwendeten Katalysator. Die Cu-V-, Cu-Mo- u. Cu-W-Oxydgemische sind vergleichsweise inakt., u. äußere Erhitzung war erforderlich. Hitze wurde auch erforderlich, um eine Rk. an der Oberfläche einer 50% Zn-Cu-Legierung zu unterhalten. Die Tatsache, daß kleine Materialmengen, die den metall. Katalysatoren einverleibt sind, keinen merklichen Einfluß ausüben, deutet darauf hin, daß ein größerer Teil der Oberfläche des Katalysators bei der katalyt. Oxydation der Alkohole akt. ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1449–56. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

E. B. Maxted, *Die katalytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate durch Luft*. Aromat. KW-stoffe u. verschiedene Deriv., auch Halogen- oder N-haltige, können durch Leiten mit Luft über V-Salzkatalysatoren (besonders Sn- u. Bi-Vanadat) bei geeigneter Temp. oxydiert werden. Das Oxydationsprod. läßt sich oft in guter Ausbeute u. in reinem Zustande erhalten. Ein (primärer) Luftstrom streicht durch ein mit dem zu oxydierenden Stoff gefülltes, auf geeignete Temp. erwärmtes Gefäß u. dann nach Zusatz eines 2. (sekundären) Luftstromes über den erhitzten Katalysator (Sn-Vanadat). Der Sn-Vanadatkatalysator wird nicht leicht vergiftet. — Aus *Toluol* wurde maximal eine Ausbeute von 50–57% reiner *Benzoesäure* erhalten (Katalysatortemp. 290°; primäre u. sekundäre Geschwindigkeiten 200 bzw. 500 l pro Stde. pro Katalysatorraum); bei zu hoher Durchgangsgeschwindigkeit bleibt ein Teil des Toluols unverändert, bei zu niedriger Geschwindigkeit wird ein großer Teil der Benzoesäure durch weitere Oxydation zu CO_2 u. H_2O verloren. Bei Veränderung der Bedingungen läßt sich auch Benzaldehyd erhalten. — Auch *Äthylbenzol* lieferte reine, krystalline Benzoesäure in guter Ausbeute. Die Aktivität des Sn-Vanadats begann unterhalb 260° u. erreichte bei 280° ihr Maximum; bei höheren Temp. traten abnorme Benzoesäureverluste ein. — Die Ausbeute-Temp.-Kurve von *o-Xylol* ist in der Form derjenigen von Äthylbenzol sehr ähnlich, jedoch etwas nach höheren Temp. verschoben (Maximum bei 290°). Die maximale Ausbeute (g Prod. pro Stde. pro ccm Katalysatorraum) ist bei den meisten vom Vf. untersuchten Verb., außer Naphthalin, von ungefähr gleicher Größenordnung. — Auch *Benzylalkohol* gibt eine ähnliche Ausbeute-Temp.-Kurve u. ungefähr dieselbe maximale Benzoesäureausbeute. — Die katalyt. Aktivität des Sn-Vanadats für die Oxydation von *Benzaldehyd* beginnt etwa bei derselben Temp. wie bei Toluol oder Xylol, die maximale Ausbeute ist nicht größer, optimale Katalysatortemp. 300°. — Die prozentuale Ausbeute an *Phthalsäureanhydrid* aus *Naphthalin* ist viel höher (über 80%), die Raum-Zeitausbeute bis 10-mal so groß als bei den anderen Verb., die Aktivität des Sn-Vanadats setzt bei annähernd derselben Temp. ein. Bei zu niedriger Katalysatortemp. ist das Phthalsäureanhydrid durch *Naphthochinon* verunreinigt. Relativ hohe Strömungsgeschwindigkeiten sind günstig. Mit Bi-Vanadat findet die Rk. $\sim 100^\circ$ höher statt, die prozentuale Ausbeute

ist von gleicher Größenordnung. — Bei der Oxydation von *Tetrahydronaphthalin* mit Sn-Vanadatkatalysator entsteht überwiegend Phthalsäureanhydrid, wenig oder gar keine Tetrahydrophthalsäure; Ausbeute erheblich geringer als bei Naphthalin. — Die *Halogen-* oder *Nitrotoluole* werden in Ggw. von Sn-Vanadat leicht in die entsprechenden *Halogen-* oder *Nitrobenzoesäuren* umgewandelt. Es gelang aber nicht, o-Kresol zu Salicylsäure zu oxydieren oder aus den Aminotoluolen Aminosäuren zu erhalten. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 101—05.) KRÜGER.

Herbert Chatley, Studies in molecular force. London: Griffin 1928. (118 S.) 8°. 7s. 6d. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

R. de L. Kronig, *Der Drehimpuls des Stickstoffkerns*. Aus unveröffentlichten Messungen von Ornstein u. Van Wyk über die Intensitätsverhältnisse innerhalb der drei negativen *Stickstoffbanden* mit Kanten bei λ 3914, 3884 u. 4278 schließt Vf., daß die Gewichte des 2,4...-Rotationsniveaus des höheren Elektronenkerns gegenüber denen des 1,3... mit einem Faktor 2,0 zu multiplizieren sind; für den niedrigeren Elektronenterm gilt das umgekehrte. Nach HUND (C. 1922. II. 782) ist dies auf einen Drehimpuls der Kerne $s\hbar/2\pi$ zurückzuführen. Unter der Annahme, daß es nur einen N-Kern gibt, erhält man $s=1$. Da der N-Kern aus 21 Teilen besteht, hätte man einen halbzahligen Wert erwarten sollen. Man muß daher annehmen, daß im Kerne die Protonen u. Elektronen ihre Identität nicht in dem Grade bewahren wie außerhalb des Kerns. (Naturwiss. 16. 335. Utrecht, Univ., Phys. Lab.) KLEMM.

Linus Pauling, *Der Einfluß der relativen Ionengrößen auf die Eigenschaften von Ionenverbindungen*. (Vgl. C. 1927. II. 10.) Es wird eine Formel der Wellenmechanik gegeben, die für die Einw. entgegengesetzt geladener Ionen die „Störungen“ ergibt, die durch die verschiedene Größe der Ionen hervorgerufen sind. Aus dieser Gleichung wird dann eine weitere allgemeine hergeleitet, die gestattet, für 1-1-wertige Ionenverb. die Gitterabstände anzugeben, wenn man die Radien kennt. Vf. geht nun so vor, daß er die Radien ermittelt, die nach dieser Gleichung die Gitterabstände exakt wiedergeben; es gelingt ihm, die Radien der Alkalimetall- u. der Halogenionen so zu bestimmen, daß sich die gefundenen Gitterabstände aller Alkalihalogenide (unter der Annahme von $n=9$) innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit daraus berechnen lassen. Die wirklichen Verb. werden nun mit hypothet. gleicher Radiensumme $r^+ + r^-$ verglichen, bei denen das Verhältnis der Ionenradien konstant (0,75) gehalten ist, u. nun berechnet, wie unterscheiden sich die verschiedenen Eigg. der wirklichen u. der hypothet. Verb. in bezug auf Gitterabstände, Gitterenergien usw. Man kann die FF. u. Kpp. dieser hypothet. Verb. auf Grund folgender Überlegungen abschätzen: Der Einfluß der verschiedenen Ionengröße erstreckt sich nur auf das Gitter, nicht auf Ionenpaare (= Moleküle), wie sie im Gas vorliegen. Unter Anwendung der Regel von TROUTON (für den Kp.) u. von RICHARDS (für den F.) kann man die Änderungen der Siede- bzw. Schmelztemp. berechnen, wenn man die Änderung der Gitterenergie zwischen den wirklichen Verb. u. den „hypothet.“ mit konstantem Radienverhältnis kennt, da diese ja wegen des Wegfalls des Größeneinflusses im Gase voll in die Sublimationswärme eingeht. Man kann nun so aus den wirklich gefundenen Schmelz- bzw. Siedepunkten die der „hypothet.“ Verb. berechnen. Es zeigt sich dann für diese ein völlig regelmäßiges Verh. Es ist also nicht richtig, die Besonderheiten in den Schmelz- u. Siedepunkten nur auf Deformationseinflüsse zurückzuführen. Diese spielen für den F. vermutlich eine ganz untergeordnete Rolle, bei den Kpp. kann der Einfluß größer sein. — Der Einfluß der Ionengrößen muß sich auf alle Eigg. erstrecken, die mit der Gitterenergie zusammenhängen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1036—45. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) KLEMM.

O. Hassel, *Weitere Beobachtungen über Isomorphie bei kubischen Krystallen von Hexammin- und Pentammin-Aquokomplexsalzen*. (Vgl. C. 1928. I. 1359.) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ u. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ sind nach Feststellung von F. Machatschki opt. isotrop. Die Röntgenogramme sind bis auf einen kleinen Unterschied in der Gitterkonstante ($a=11,38$ bzw. $11,32$) nicht zu unterscheiden. Drehdiagramme u. DEBYE-Aufnahmen zeigten keine Interferenzen, die mit flächenzentriertem Elementarwürfel in Widerspruch stehen würden. Die Struktur des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ ist dem des $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$ weitgehend ähnlich. Im Elementarwürfel sind 4 Moll. enthalten. Für Co ergibt sich unter der Annahme, daß die Flächenzentrierung für alle Atome exakt

zutrifft, ein Gitter in $[[000]]$ anfangend, für Cl Gitter in $[[00\frac{1}{2}]]$, in $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ u. in $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ anfangend. Jedes Cl ist von 4 O umgeben, die ein reguläres Tetraeder bilden. Die NH_3 müssen alle gleichwertig sein u. umgeben zu je 6 als reguläre Oktaeder die CO. — Für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ läßt sich die Unterbringung sämtlicher Atome nur im Widerspruch mit der strengen Strukturtheorie durchführen. Die Schwierigkeit läßt sich durch die Annahme beheben, daß die angenommene Translationsgruppe falsch ist. Solange es aber nicht gelingt, dies experimentell nachzuweisen, glaubt Vf., daß H_2O u. NH_3 kristallograph. gleich sind (vgl. C. 1928. I. 1359 über Bromid- u. Jodidsulfate). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$, Krystalle sind wenig haltbar; opt. isotrope Oktaeder, $a = 10,81$ (Hexamminsalz 10,88). Die Diagramme sind denen des Lutesosalzes ähnlich, aber nicht flächenzentriert. Hier sind also offenbar in den Lagen der NH_3 u. H_2O Unterschiede vorhanden. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ u. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ geben die gleichen Interferenzen wie die Co-Salze. — Für die früher beschriebenen Jodidsulfate werden folgende Angaben nachgeholt: Co in $[[000]]$ beginnend, S in $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, J in $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$. Um jedes Co regulär-oktaedr. Anordnung von 6 NH_3 für das Co in $[[000]]$ in $[[00u]]$, $[[00\bar{u}]]$, $[[0u0]]$, $[[0\bar{u}0]]$, $[[u00]]$, $[[\bar{u}00]]$. Um jedes S befinden sich 4 O, z. B. für S in $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$: O in $[\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u]$, $[\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u]$, $[\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u]$, $[\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u]$. Nähere Angaben über die Parameter werden nicht gemacht. Die Struktur kann als Fluoritstruktur gedeutet werden, in der Ca durch das komplexe Kation, die F durch die beiden Anionen ersetzt sind. Es wird gezeigt, daß die Intensitäten dieser Anordnung entsprechen. Die Wrkg. der Substitution auf die Gitterkonstante zeigen folgende Werte: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{J}$ 10,71; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Br}$ 10,51; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{J}$ 10,62; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4\text{Br}$ 10,45; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4\text{J}$ 10,79 Å. (Norsk geologisk tidsskrift 10. 92—96. Sep. Oslo, Univ., Chem. Lab.)

KLEMM.

Rudolf Brill und H. Mark, *Röntgenographische Studien am Abbau komplexer Eisenyanide*. Untersucht wurde nach der Pulvermethode der reduktive Abbau von $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 400° , indem in acht Stufen, beginnend mit dem Ausgangsprod., Aufnahmen der entstehenden Substanzen gemacht werden. Das Ausgangsprod. selbst lieferte ein sehr linienreiches Diagramm mit wahrscheinlich großer Identitätsperiode; es wurde nicht weiter ausgewertet. Durch Erhitzen des Ausgangsprod. auf 340° wird NH_4CN abgespalten u. es resultiert eine Substanz mit der Bruttozus. $\text{Fe}:\text{CN} = 1:2$; opt.-mikroskop. erwies sich eine Probe als isotrop. Das Diagramm zeigte deutlich das Vorliegen einer kristallisierten Phase u. ließ sich in Übereinstimmung mit dem Befund kub. auswerten. Die Auswertung ist jedoch nicht ganz eindeutig. Die Vf. nehmen folgende Elementarzelle als die wahrscheinlichste an: Gitterkonstante $a = 15,9$ Å mit 48 Moll. $\text{Fe}(\text{CN})_2$ in der Basis; die Schwerpunkte der Gruppen $[\text{Fe}(\text{CN})_2]_6$ würden hier ein Diamantgitter bilden. Das Fehlen der Reflexen von (111) läßt sich durch spezielle Atomlagen erreichen. Raumgruppe wäre in diesem Falle O_h , wo 48-zählige Punktlagen mit einem Freiheitsgrad u. der Symmetrie C_2 vorkommen; drei Moll. wären zu einer Dynade von der Symmetrie D_{3d} vereinigt. Man könnte in diesem Fall von einem Ferro-Ferrocyanid $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sprechen. Die weitere Zers. geschah in reduzierender Atmosphäre ($\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$) bei 400° . Nach 15 Min. langer Red. zeigt ein Diagramm, daß das Gitter im wesentlichen erhalten geblieben ist; eine schwache Linie könnte vielleicht mit der stärksten Interferenz des α -Eisens identifiziert werden. Nach 22 Min. Red. sind außer den Linien von $(\text{Fe}[\text{CN}_2])_x$ einige neue Linien zu erkennen; zwei von ihnen fallen mit den beiden stärksten α -Eisenlinien zusammen. Hieraus wird auf die Anwesenheit von α -Eisen nach dieser Zersetzungszeit geschlossen. Nach 30 Min. langer Red. sind die Linien des $(\text{Fe}[\text{CN}_2])_x$ vollkommen verschwunden, ein System vollständig neuer Linien ist zu erkennen. Vf. nehmen an, daß man es in diesem Falle mit mehreren Substanzen zu tun hat. Nach 45 Min. sind auch diese Linien fast völlig verschwunden, dagegen treten die Linien des α -Eisens deutlich hervor, woraus mit Sicherheit zu schließen ist, daß hier α -Eisen als kristallisierte Phase auftritt. Geringe wechselnde Verhältnisse der Intensitäten scheinen ihren Grund in dem Vorhandensein mehrerer kryst. Substanzen (Carbide, Nitride) zu haben. Nach 60 Min. sind auf dem Diagramm nur noch die Interferenzen des α -Eisens zu finden, woraus hervorgeht, daß nach einer Reduktionszeit von 60 Min. die Umwandlung von $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu Eisen vollendet ist, was durch eine Aufnahme nach einer Reduktionszeit von 120 Min. bestätigt gefunden wird. Endlich wurde zum Nachweis der Identität des Endprod. mit α -Eisen eine genaue Best. der Gitterkonstante gemacht, die den Wert $a = 2,863$ Å lieferte in guter Übereinstimmung ($1\%_{00}$ Abweichung) mit dem entsprechenden Wert

für α -Eisen. Die chem. Analyse des Endprod. ergab einen Eisengeh. von 99,9% Fe. (Ztschr. physikal. Chem. 133. 443—55.) GOTTFRIED.

O. Eisenhut und E. Kaupp, Röntgenographische Untersuchungen über Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese. Untersucht wurde röntgenograph. der Abbau folgender Eisenkatalysatoren: 1. Eisenkatalysator der B. A. S. F.: Fe_3O_4 mit Beimengungen, 2. $KAlFe(CN)_6$, 3. $KAlFe(CN)_6 + KCl$ u. 4. Kontakte verschiedenster Zus. unter verschiedensten Normierungsbedingungen (Tabelle der Kontakte siehe Original). Bei 1. zeigt das Diagramm des Katalysators im Ausgangsstadium das bekannte Gitter des Fe_3O_4 . Mit fortschreitender Red. tritt das Gitter des α -Eisens immer deutlicher hervor, bis schließlich nur noch das α -Eisendiagramm vorhanden ist mit $a = 2,862 \text{ \AA}$. Bei 2. ist ebenfalls mit zunehmender Red. das vermehrte Auftreten von α -Eisen zu beobachten. Daneben sind in entsprechend abnehmenden Mengenanteilen Eisennitride, Fe_3N neben Fe_2C u. Kohlenstoff vorhanden. Präzisionsbest. der Gitterkonstante für das Eisen aus dem komplexen Salz ergab den Wert $a = 2,865 \text{ \AA}$. In einzelnen Fällen — bei lokalen Erhitzungen — kann auch γ -Eisen entstehen. Im Fall 3. zeigt sich, daß durch die Ggw. von KCl die Formierung des $KAlFe(CN)_6$ nicht geändert wird; auch hier ist immer α -Eisen das Endprod. der Red., also der wesentliche Bestandteil des Kontaktes. Auch für 4., vorwiegend komplexe Eisensalze oder Oxyde mit den verschiedensten Zusätzen ($Al[NO_3]_3$, $AlCl_3$) u. unter den verschiedensten Formierungsbedingungen, wurde festgestellt, daß stets das α -Eisen der Hauptbestandteil des Kontaktes u. allen gemeinsam war. Die katalyt. Wrkg. steht also in engstem Zusammenhang in allen untersuchten Kontakten mit der Bldg. von reinem α -Eisen. (Ztschr. physikal. Chem. 133. 456—71.) GOTTFRIED.

Kogakuschi Hajime Ueda, Röntgenspektrographische Untersuchungen über Celluloid. Untersucht wurden röntgenograph. Nitrocellulose + Campher u. Celluloid. In dem ersten Fall wurden Ramiefasern bis zu einem Geh. von 11,1% N nitriert u. dann 2 Stdn. lang mit 30, 40 u. 60%ig. Campher-Pentanolg. umspült. Die Röntgenaufnahmen ergaben Diagramme, in denen die Interferenzen der Nitrocellulose mit steigendem Camphergeh. immer stärker verschwimmen. Daneben werden zwei neue Ringe immer deutlicher erkennbar, die als Superposition der Interferenzwrkg. des Camphers u. der Nitrocellulose angesprochen werden. Der maximale Camphergeh. betrug 15%. Wurde der Campher aus den Präparaten durch Pentan extrahiert, so verschwanden mit fallendem Camphergeh. die beiden Ringe wieder allmählich, bis zum Schluß das Faserdiagramm der Nitrocellulose allein vorhanden ist. — Techn. Celluloid lieferte Diagramme, die ebenfalls als Superpositionseffekte aus den Interferenzen beider Komponenten anzusehen sind. Mit steigender Menge des Camphers ändern sich die Lagen u. Intensitäten der Interferenzen. Der $\sin \theta$ -Wert der Nitrocellulose (0,1781) nimmt stetig ab u. nähert sich asymptot. dem Mittelwert der beiden eng zusammenliegenden Krystallinterferenzen des Camphers (0,1359). Bei einem Geh. von 70% Campher sind die ersten punktförmigen Campherinterferenzen zu beobachten. Aber an keiner Stelle der Reihe sind Anzeichen einer stöchiometr. Beziehung zwischen den beiden Komponenten zu beobachten. — Krystallin. Ausscheidung von Campher unterhalb der 70%-Grenze ist dann zu beobachten, wenn die betreffenden Proben stark gedehnt werden. (Ztschr. physikal. Chem. 133. 350—56.) GOTTFRIED.

Hans Bethe, Die Streuung von Elektronen an Krystallen. Zur Erklärung der Verss. von DAVISSON u. GERMER (C. 1927. II. 541) über die Reflexion von Elektronen an einem Ni-Einkrystall hatte Vi. früher (C. 1928. I. 154) eine Theorie gegeben, bei der jede selektive Elektronenreflexion mit der Röntgenreflexion der nächst längeren Wellenlänge verglichen wurde. Es ergaben sich Brechungsindices für Elektronenwellen $\mu < 1$. Die neueren Verss. (vgl. C. 1928. I. 1835), sowie theoret. Gründe zwingen dazu, diese Zunordnung aufzugeben; es wird jetzt jede Elektronenreflexion mit der Röntgenreflexion der nächst kürzeren Wellenlänge in Beziehung gesetzt. Diese Annahme ergibt $\mu > 1$ u. führt kürzerweg zu wahrscheinlichen Ergebnissen. Der Weg der Elektronenwelle ist also der: die senkrecht auf die Krystalloberfläche auftreffende Welle dringt unter Verkürzung der Wellenlänge, aber in derselben Richtung, in den Krystall ein u. wird an den verschiedenen Netzebenen reflektiert. Ein großer Teil dieser reflektierten Elektronenwellen wird total, z. B. im (111) u. (110) Azimut, reflektiert, nur wenige werden den Krystall wieder verlassen können; von diesen wird die Welle im (100) Azimut den Krystall fast parallel zur Oberfläche verlassen. In der Tat sind diese Wellen (grazing beams) besonders stark beobachtet. (Naturwiss. 16. 333—34. München, Univ.-Inst. f. theoret. Physik.) KLEMM.

Mario A. da Silva, *Über die Anziehungskraft des Sauerstoffs für die Elektronen.* (Vgl. C. 1927. II. 1432.) Es wurden jetzt die Verhältnisse untersucht, wenn die Ionisation in einer dünnen Gasschicht an der Oberfläche der einen der Kondensatormessplatten erzeugt wird. Bei 701 mm Druck u. 22° zeigt sich für reines Ar, daß der das Gas durchwandernde Strom sehr stark vom Sinn des angewandten Feldes abhängt. Ist der Strom durch negative Ionen transportiert, so wird die Sättigung erreicht für eine Spannung von 3×88 V; es bedarf einer sechsmal größeren Spannung, wenn der Transport durch positive Ionen erfolgt ist. Das tut die große Verschiedenheit der Beweglichkeit der beiden Ionenarten dar u. läßt vermuten, daß im reinen Ar die negativen Ladungen aus freien Elektronen bestehen. Fügt man nun Sauerstoff in steigenden Mengen zu, so zeigen sich schon Kurvenänderungen von 3×10^{-4} Teilen O₂ ab, ganz besonders aber bei 3% O₂. Die Moll. des O₂ fixieren danach die Elektronen mit sehr großer Leichtigkeit, während im vollkommen reinen Ar alle Elektronen frei bleiben. Je kleiner der Druck bei den sauerstoffhaltigen Gasen ist, desto kleiner sind die Abweichungen bei den Ionisationskurven. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 583—84.)

BLOCH.

E. Hiedemann, *Über die Hochfrequenzglimmentladung in Wasserstoff.* Vf. stellt qualitative u. orientierende Unterss. über die Hochfrequenz-Glimmentladung in Luft, Sauerstoff, Stickstoff u. Argon an, anschließend wird dieselbe in Wasserstoff quantitativ untersucht. Der Verlauf ist bei Anregung mit gedämpften Schwingungen ein anderer als bei ungedämpften Schwingungen. Es wurde ein für die Hochfrequenz-Glimmentladung in Röhren mit zwei Elektroden charakterist. Dunkelraum entdeckt. Der Einfluß eines Magnetfeldes u. die Glasfluoreszenz werden untersucht, eine geschichtete Entladungsform in H₂ gefunden u. ihre Bildungsbedingungen untersucht. Es werden Spannungsdruckkurven u. Charakteristiken der Hochfrequenz-Glimmentladungen aufgenommen u. ihre Frequenzabhängigkeit festgestellt. Die Messung der Schichtpotentiale der Wasserstoff-Hochfrequenz-Glimmentladung ergab Werte, die teils in der Nähe der Ionisierungsspannung des H₂-Mol. lagen, teils mit dem Anregungspotential oder dem Ionisierungspotential des Wasserstoffatoms ident. waren. (Ann. Physik [4] 85. 649—86. Köln, Phys. Inst. d. Univ.)

SÖRENSEN.

J. W. Ryde, L. Jacob und B. S. Gossling, *Neuer Entladungstypus in Neonröhren.* Wenn ein Kondensator von ca. 1 Mikrofarad Kapazität durch eine Röhre, die Neon von einem Druck von ca. 10 mm enthielt u. mit einem Widerstand in Serie geschaltet war, entladen wurde, trat, wenn der Widerstand auf einen bestimmten Wert reduziert wurde, eine von der üblichen Glühentladung verschiedene Entladungsform auf. Die Entladung wird charakterisiert durch einen kleinen glänzenden Fleck oder eine bläuliche Szintillation an einem einzigen Punkt der Kathodenoberfläche. In der Nähe dieser Stelle war das Ni-Spektrum sichtbar. Der Durchgang der Entladung war durch ein scharfes Geräusch hörbar. Nach der Entladung hat der Kondensator immer noch etwas Ladung zurückbehalten, die Spannungen schwanken zwischen 0 u. 90 Volt. Die Kapazität des Kondensators ist von Bedeutung für diese Art der Entladung, die bei kleineren Kapazitäten nicht auftritt. (Nature 121. 794. Wembley, General Electric Co.) E. JOS.

H. F. Fruth, *Niederspannungsbogen in Jod.* Vf. schließt aus Stromstärkepotentialkurven von Niederspannungsbogen in einatomigen u. molekularem Joddampf, daß das kleinste Anregungspotential des Atoms 6,5 V, das Ionisierungspotential des Atoms 8,0 V u. das Ionisierungspotential des Mol. 9,5 V beträgt. Die Änderung der Spektren des molekularen u. des atomaren Joddampfes mit der Spannung wird beschrieben. (Physical Rev. [2] 31. 614—28. Univ. of Michigan.)

SÖRENSEN.

Pierre Jolibois, Henri Lefebvre und Pierre Montagne, *Über die Umkehrbarkeit einer Reaktion, die durch den Funken oder den elektrischen Strom hervorgerufen ist.* (Vgl. C. 1927. II. 3 u. 1928. I. 2786.) Früher war gezeigt worden, daß durch elektr. Entladungen bei niedrigen Drucken CO₂ zum Teil in CO u. O₂ zerlegt wird. Es wird jetzt nachgewiesen, daß es sich dabei um ein wirkliches Gleichgewicht handelt; denn ein Gemisch von CO u. O₂ (25 mm) wird durch Funkenentladung zu 26% vereinigt; dazu sind 200—500 Funkenentladungen notwendig. CO₂ (17 mm) wird durch 800—1000 Entladungen zu 74% dissoziiert. Ähnliches beobachtet man bei dauerndem Stromdurchgang. Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Funkenentladung bzw. der elektr. Strom eine doppelte Rolle spielt: 1. als Katalysator, um ein stabiles Gleichgewicht zu erreichen; 2. als Energieüberträger, um ein stabiles System in ein weniger stabiles überzuführen. Es wird schließlich gezeigt, daß dieselbe Energie je nach der Entladungsform verschieden wirkt. So waren bei Verwendung von 380 Joules dissoziiert; bei Dauerstrom (350 Mikro-

amp.): 38%, bei kondensierter Entladung (5 Mikrofarad): 21%, bei 15 Mikrofarad: 17%. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 948—50.) KLEMM.

Ellen Gleditsch und Liv Gleditsch, *Die elektrische Leitfähigkeit wässriger Radonlösungen*. Vff. wollen prüfen, ob starke α -Strahlung einen Einfluß auf die Leitfähigkeit von W. hat, weil bei Gasen u. auch bei einigen Fl. ein solcher nachgewiesen wurde. Zu diesem Zweck verband man einen mit 40 ccm Leitfähigkeitswasser gefüllten evakuierten Kolben von etwa 100 ccm Inhalt mit einer Flasche, die RaBr₂-Lsg. enthielt, so daß die Emanation in den Kolben überging. Durch das RaBr₂-Fläschchen strömte dann Luft in den Kolben ein, bis Atmosphärendruck erreicht war. Ein anderer Kolben wurde in gleicher Weise nur mit gereinigter Luft gefüllt. Nach einiger Zeit wurden aus beiden Kölbchen Proben entnommen u. Leitfähigkeit u. Radioaktivität bestimmt. Es ergab sich, daß Gehalte von 13,7—235,0·10⁻⁹ Curie pro ccm die Leitfähigkeit bei W. nicht beeinflussten. Ebensovienig zeigte sich bei wss. Lsgg. von Benzoesäure u. Essigsäure ein Einfluß. (Journ. Chim. physique 25. 290—93. Oslo, Univ.) KMM.

B. Finkelstein und G. Horowitz, *Über die Energie des He-Atoms und des positiven H₂-Ions im Normalzustande*. Mit Hilfe des RITZschen Verf. wird die Energie des He-Atoms berechnet. Sie stellt den Grenzwert der Energie der H₂-Mol. dar. Ferner wird die Energie des Wasserstoffmolekel-Ions berechnet. (Ztschr. Physik 48. 118—22. Leningrad, Univ.) E. JOSEPHY.

Meghnad Saha und Protap Kischen Kichlu, *Erweiterung des irregulären Dublettgesetzes auf komplexe Spektren*. (Indian Journ. Physics 2. 319—42. — C. 1928. I. 1837.) R. K. MÜLLER.

Dattatraya Shridhar Jog, *Bemerkung über Regelmäßigkeiten in den Spektren der sechswertigen Elemente*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden einige Linien aus den Spektren von O, F⁺ u. Ne⁺⁺ identifiziert. (Indian Journ. Physics 2. 343—44. Allahabad, Univ.) R. K. MÜLLER.

Jane M. Dewey und H. P. Robertson, *Stark-Effekt und Seriegrenzen*. Vff. stellen theoret. Erörterungen über den Starkeffekt in hoch erregten Atomen an u. finden unter anderem, daß das Linienspektrum nicht bis zur n. Seriegrenze reicht, sondern auf der Seite langer Wellen an einem Punkt aufhört, der von der Feldstärke abhängt. Die berechneten Seriegrenzen u. die beobachteten Maxima im kontinuierlichen Spektrum worden verglichen; die Übereinstimmung ist befriedigend. (Nature 121. 709 bis 710. Princeton, Univ.) KLEMM.

Tr. Negresco, *Einfluß der energetischen Faktoren auf die Struktur der Spektren*. (Vgl. C. 1928. I. 2051 u. 2735.) Es werden besprochen: A. Flammenspektren. 1. Einfluß der Temp. 2. Ein neues Flammenspektrum des Mg, das mit einer vom Vf. früher gegebenen Anordnung erzielt wurde. B. Bogenspektren. 3. Einfluß des Potentialabfalls, 4. der Natur des Stromes u. 5. der Elektroden, 6. des Druckes, 7. der Umgebung, 8. des Lichtes u. der Temp. der Elektroden. C. Funkenpektren. 9. Die schon unter B besprochenen Faktoren. 10. Der Einfluß der Selbstinduktion. Mit Hilfe eines Kathodenoszillographen von BEAUDOIN wird die kondensierte u. die oszillierende Entladung untersucht u. der Einfluß der Selbstinduktion auf die Intensität der einzelnen Linien bestimmt. Die Ergebnisse sind im wesentlichen im Einklang mit denen von HEMSALECH u. NÉCULCEA u. führen zu dem Schluß, daß der Einfluß der Selbstinduktion darin besteht, daß der maximale Potentialabfall zwischen den Elektroden bei der Primärentladung vermindert wird, weil sich gutleitende Metaldämpfe zwischen den Elektroden ansammeln. Infolgedessen verschwinden die Linien von hohem Potential, bei Cu u. Ag werden die dem neutralen Atom zugehörigen Linien niederen Potentials zum Teil verstärkt. (Journ. Chim. physique 25. 308—19.) KLEMM.

J. Gilles, *Über die Struktur des Spektrums zweiter Ordnung des Schwefels*. (Vgl. C. 1928. I. 2782.) Von 2 noch fehlenden Multipletts anp. ⁴S u. and. ⁴P können die Werte aus den Strahlen, welche in einer Tabelle angegeben sind, abgeleitet werden. (Verbb. ans. ⁴P-anp. ⁴S; anp. ⁴D-and. ⁴P; anp. ⁴P-and. ⁴P; anp. ⁴S-and. ⁴P.) (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1354—55.) ENSZLIN.

Joseph Kaplan, *Erregung der grünen Nordlichtlinie in aktivem Stickstoff*. Die grüne Nordlichtlinie, die man neuerdings dem Sauerstoff zuschreibt, konnte in einem durch kondensierte Entladung aktivierten Gemisch von N₂ mit 4% O₂ erhalten werden. Mit fallendem Gehalt an O₂ verschwand die Linie allmählich. Außerdem konnte auch bei so geringen O₂-Mengen, bei denen die Nordlichtlinie (5577,5 Å) nicht mehr auftrat, eine rote Linie (6654,8 Å) gefunden werden, die eine Sauerstofflinie sein dürfte. Die

Theorie der Energieniveaus des O-Atoms ist noch wenig geklärt. Scheinbar verlaufen O_2 -Dissoziation u. die Anregung des O-Atoms in einem Akt. Die Anregung erfolgt bei den vorliegenden Verss. sicher durch aktiven Stickstoff, da nur mit O_2 gefüllte Entladungsröhren allein keine grüne Linie zeigen. (Nature 121. 711. Princeton, Univ.)

KLEMM.

H. Kuhn, *Über das Grundschiebungswingquant des Quecksilbermoleküls*. Bemerkung zu einer Arbeit von LORD RAYLEIGH (C. 1928. I. 297). Vf. ist der Ansicht, daß die von LORD RAYLEIGH gefundene lange Kantenfolge zwischen 2340 u. 2297 Å. als einheitliche Serie nur vorgetäuscht wird, u. daß die kleinen Kantenabstände die Schwingungsquanten des n. Mol., die größere Periode die Schwingungsquanten des angeregten Mol. darstellen. Das Grundschiebungswingquant des Quecksilbermol. ergibt sich demnach zu etwa 20 cm⁻¹. (Naturwiss. 16. 352—53. Göttingen, Univ.) E. JOS.

K. v. Auwers und **P. Heimke**, *Spektrochemische Beobachtungen an Azoverbindungen*. Zuerst wurden durch Messungen an den *Azoisobuttersäureestern* die Refraktions- u. Dispersionsäquivalente der konjugationsfreien Gruppe —N:N— ermittelt. Es ergaben sich im Mittel für $N=N: H_\alpha = 3,146$, $D = 3,179$, $H_\beta - H_\alpha = 0,093$. — Sodann wurden die Konstanten des *Benzolazoöthans*, $C_6H_5:N:N \cdot C_2H_5$, bestimmt. Die „akt.“ Konjugation wirkt wie stets exaltierend. Auffallenderweise fallen die Überschüsse im Brechungsvermögen mit denen der entsprechenden Hydrazoverb. völlig u. mit denen des Anilins annähernd zusammen, während die Unterschiede im Zerstreuungsvermögen bedeutend sind. Die Wrkg. der „Kryptokonjugation“ —C:C·NH₂ im Anilin wird also durch die hinzutretende Doppelbindung nur bzgl.

der Dispersion verstärkt. — Die rein aromat. Azoverbb. sind, wenn man sie wie üblich durch alkal. Red. der Nitroverbb. darstellt, meist durch die Azoxyverbb. verunreinigt. Reine Präparate erhält man aus den Hydrazoverbb. u. der berechneten Menge Br. Wegen der tiefen Färbung lassen sich höchstens die Linien H_α u. H_β messen, manchmal nur erstere, so daß die Best. der Dispersion unmöglich war. Bei hohen FF. wurde in dem auch hier sehr brauchbaren Chinolin untersucht, in einigen Fällen auch in absol. A. u. n-Buttersäurepropylester, entsprechend früheren Verss. von HANTZSCH u. MEISENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 101). Die im Schmelzfluß u. in Chinolinlg. gefundenen Werte stimmen vorzüglich überein. Für *Azobenzol* u. seine Homologen hat sich ein Mittelwert von $E\Sigma_D^{20} = +3,35$ ergeben, ganz entsprechend der Struktur dieser Verbb., denn für m-Methylstilben ist früher +3,1 gefunden worden. Die Konjugationen C:CR·C:C·CR:C u. C:CR·N:N·CR:C sind also spektrochem. gleichwertig. Eintritt von OH oder OR steigert die Exaltationen, ähnlich wie bei aromat. Aldehyden, Ketonen u. Säuren. — Die Verss. in A. u. Propylbutyrat haben von neuem gezeigt, daß zwischen Lösungsm. u. Substanz unkontrollierbare Beziehungen herrschen. Chinolin ist nach wie vor das beste Lösungsm. — Schließlich haben die Unterss. bestätigt, daß die Oxyazoverbb. echte Phenole der Azoverbb. sind, denn die Oxy- u. Alkoxyderivv. des Azobenzols u. Benzoesäureesters entsprechen spektrochem. einander vollkommen.

Versuche. *Azoisobuttersäuredimethylester*. $D. 17,3_4 1,0365$, $n_{He} 17,3 = 1,43605$. — *Diäthylester*. $D. 18,9_4 0,9932$, $n_{He} 18,9 = 1,43072$. — *Benzolazoöthan*. $D. 21,9_4 0,9628$, $n_{He} 21,9 = 1,53792$, $E\Sigma$ für D = +1,24, für $\beta - \alpha = +74\%$. — *Azobenzol*. $D. 78,4_4 1,0379$, $n_D^{78,4} = 1,62715$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +3,05$. — *m-Methylazobenzol*. $D. 17,6_4 1,0658$, $n_{He} 17,6 = 1,66380$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +3,1$. — *o,o'-Dimethylazobenzol*. $D. 65,2_4 1,02218$, $n_\alpha^{65,2} = 1,61870$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +2,97$. — *m,m'-Dimethylazobenzol*. $D. 66,1_4 1,0126$, $n_\alpha^{66,1} = 1,61443$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +3,10$. — *o-Oxyazobenzol*. In Chinolin. $D. 18,7_4 1,1033$, $n_{He} 18,7 = 1,64299$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +4,2$. — *o-Methoxyazobenzol*. $D. 100_4 1,0728$, $n_\alpha^{100} = 1,62652$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +3,25$. — *p-Oxyazobenzol*. In Chinolin. $D. 17,7_4 1,1103$, $n_{He} 17,7 = 1,65183$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +4,75$. — *p-Äthoxyazobenzol*. $D. 100_4 1,0396$, $n_{He}^{100} = 1,64160$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +3,95$. — *Benzolazohymol*. $D. 100,2_4 1,0328$, $n_\alpha^{100,2} = 1,63169$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +4,25$. — *Äthyläther*, $C_{18}H_{22}ON_2$. Aus vorigem mit C_2H_5J u. Alkali. Prismen aus A., F. 85°, $D. 100_4 0,9791$, $n_\alpha^{100} = 1,59345$, $E\Sigma_\alpha^{20} = +4,05$. — *p-Oxybenzoesäure-n-propylester*. $D. 102,1_4 1,0630$, $n_{He}^{102,1} = 1,51052$, $E\Sigma^{102,1}$ für D = +1,53, für $\beta - \alpha = +61\%$, $E\Sigma_D^{20} = +1,25$. — *Anissäure-n-propylester*. $D. 100_4 1,0054$, $n_{He}^{100} = 1,48450$, $E\Sigma^{100}$ für D = +1,24, für $\beta - \alpha = +52\%$, $E\Sigma_D^{20} = +0,95$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1030—36.) LB.

K. v. Auwers und **P. Heimke**, *Spektrochemie und Konstitution der Azoxykörper*. (Vgl. vorst. Ref.) Es sollte geprüft werden, ob das spektrochem. Verh. der *Azoxyverbb.* mit der ANGELISCHEN Konst.-Formel im Einklang steht. Untersucht wurden

Azoxybenzol, *o,o'*- u. *m,m'*-Azoxytoluol u. die α - u. β -Formen des *p*-Brom-, *p*-Oxy- u. *p*-Athoxyazoxybenzols. Reine Präparate werden durch Oxydation der Azoverbb. mit H₂O₂ erhalten. Die Mol.-Refr. des *o,o'*-Azoxytoluols bleibt auffallend stark hinter der des *m*-Isomeren u. der Stammverb. zurück, eine Abweichung, die bei den entsprechenden Azoverbb. fehlt. Eine Erklärung dafür ist vorläufig nicht möglich. Eintritt von Br ändert die Mol.-Refr., wie vorauszusehen, nicht wesentlich, während OH u. OC₂H₅ in *p* die Exaltationen erheblich steigern. Daraus u. aus der absol. Höhe der E Σ -Werte folgt die Richtigkeit der ANGELISCHEN Formeln. Denn da die Ringe $\text{--}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{--}$, $\text{--}\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{--}$ u. $\text{--}\overset{\text{C}}{\text{N}}\text{--}$ nicht exaltierend wirken (vgl. v. AUWERS, C. 1924.

II. 2259), ist dies auch nicht für den Ring $\text{--}\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{--}$ anzunehmen. Azoxyverb. der

alten Formel sollten also spektrochem. dem Hydrazobenzol u. seinen Derivv. gleichen. Für diese ist jedoch im Mittel E Σ ²⁰ = +1,35, also erheblich niedriger als für die Azoxyverb., u. zudem gehen beim Übergang der Hydrazoverbb. in das System $\text{--}\overset{\text{C}}{\text{N}}\text{--}$ die Exaltationen nicht herauf, sondern herunter (l. c.). — Zur Sicherheit

wurde noch festgestellt, daß *p*-ständiges OH oder OR die Exaltationen eines aromat. Amins nicht ebenso steigert wie die eines Benzolderiv. mit akt. Konjugation. *p*-Phenetidin liefert denselben E Σ _D-Wert wie Anilin u. *p*-Athoxyhydrazobenzol annähernd denselben Wert wie die Methylhydrazobenzole. In Verb. dieser Art sind also jene Gruppen opt. wirkungslos. — Der geringe Unterschied zwischen den Mol.-Refr. der isomeren α - u. β -Azoxyverb. beweist, daß nicht etwa Strukturisomerie im Sinne der alten u. neuen Formel vorliegt.

Versuche. Azoxybenzol. D.^{61.2}₄ 1,1308, n_{He}^{61.2} = 1,64838, E Σ _D²⁰ = +2,23. — *o,o'*-Azoxytoluol. D.^{65.2}₄ 1,0812, n_{He}^{65.2} = 1,60230, E Σ _D²⁰ = +1,4. — *m,m'*-Azoxytoluol. D.^{65.4}₄ 1,0821, n_{He}^{65.4} = 1,62633, E Σ _D²⁰ = +2,4. — α -*p*-Bromazoxybenzol. D.^{99.9}₄ 1,4068, n_{He}^{99.9} = 1,66423, E Σ _D²⁰ = +2,0. — β -*p*-Bromazoxybenzol. D.^{100.4}₄ 1,4138, n_{He}^{100.4} = 1,65900, E Σ _D²⁰ = +1,75. — α -*p*-Oxyazoxybenzol. In Chinolin. D.^{18.2}₄ 1,1203, n_{He}^{18.2} = 1,64239, E Σ _D²⁰ = +3,6. — β -*p*-Oxyazoxybenzol. In Chinolin. D.^{15.6}₄ 1,1173, n_{He}^{15.6} = 1,63856, E Σ _D²⁰ = +3,3. — α -*p*-Athoxyazoxybenzol. D.^{99.7}₄ 1,1082, n_{He}^{99.7} = 1,63917, E Σ _D²⁰ = +3,3. — β -*p*-Athoxyazoxybenzol. D.^{100.1}₄ 1,1068, n_{He}^{100.1} = 1,62785, E Σ _D²⁰ = +2,9. — *p*-Athoxyhydrazobenzol. Aus der Azoverb. mit Zinkstaub in sd. A. F. 86⁰, D.^{100.5}₄ 1,0556, n_{He}^{100.5} = 1,58416, E Σ _D²⁰ = +1,55. — *p*-Phenetidin. D.^{15.9}₄ 1,0652, n_{He}^{15.9} = 1,56320, E Σ _D²⁰ = +0,9. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1037—41.)

LINDENBAUM.

K. v. Auwers, Valenz und Refraktionsäquivalente. STRECKER u. SPITALER (C. 1926. II. 2549) haben nachgewiesen, daß mit zunehmender Valenz die Refraktions- u. Dispersionsäquivalente des S, P u. N stetig sinken. Die Prüfung der Frage, ob hier ein allgemeines Gesetz vorliegt, ist dadurch erschwert, daß jede Änderung der spektrochem. Konstanten einer Verb. die Summe der Wrkkg. darstellt, die 2 miteinander verbundene Atome ausüben, wie auch in den l. c. untersuchten Fällen deutlich zum Ausdruck kommt. Vf. bespricht eine größere Zahl ähnlicher Beispiele, hauptsächlich solche mit 3- u. 5-wertigem N (vgl. beigegebene Tabelle). — Das Verhältnis von Azoxy- u. Azoverbb. (1—10) stimmt zu den Beobachtungen obiger Autoren, da der zutretende O die Mol.-Refr. in keinem Falle so erhöht, wie es den Atomrefr. des O' entsprechen würde. Einige besonders tiefe Werte sind wohl auf die Struktur der Azoxyverb. zurückzuführen (vgl. vorst. Ref.). — Auffallend ist die starke Erhöhung der Mol.-Refr., wenn an den N eines Benzylidenamins oder Oxim-O-äthers ein O tritt (11—19), da sie die Atomrefr. des O' erheblich übersteigt. Hier lassen sich Valenzserhöhung des N u. Verminderung seiner Atomrefr. nicht miteinander verbinden. Eine Erklärung ist noch nicht möglich. — Die ebenfalls stark erhöhte Mol.-Refr. des Dimethylfuroxans (20) gegenüber dem Dimethylfuran (21) spricht für die gewählte Formulierung (vgl. C. 1927. II. 2750). — Für das Benzonitriloxyd (22) kommt nach seinem spektrochem. Verh. die von WIELAND befürwortete Dreiringformel nicht in Frage. Beim Übergang des Benzonitrils (23) in sein Oxyd scheinen die Atomrefr. des N etwas gesunken zu sein. — Daß auch beim C die Atomrefr. der höheren Valenzstufe kleiner sind, zeigt deutlich der Vergleich des Kohlenoxyddiäthylacetals (25) (SCHEIBLER, C. 1926. I. 3532) mit dem Kohlenäurediäthylester (24). — Anders liegen die Verhältnisse beim Übergang der Isonitrile in Isocyanensäureester u. Senföle (26—34). Wie l. c. gezeigt, ist nach dem spektrochem. Verh. der Isonitrile der endständige C weder

Nr.	Substanz	M _D	M _β —M _α
1	C ₆ H ₅ ·N(:O):N·C ₆ H ₅	63,66	
2	C ₆ H ₅ ·N:N·C ₆ H ₅	63,05	
3	(o) CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·N(:O):N·C ₆ H ₄ ·CH ₃ (o)	70,93 (M _α)	
4	(o) CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·N:N·C ₆ H ₄ ·CH ₃ (o)	72,12 (M _α)	
5	(m) CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·N(:O):N·C ₆ H ₄ ·CH ₃ (m)	73,93	
6	(m) CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·N:N·C ₆ H ₄ ·CH ₃ (m)	73,83	
7	{(p) HO·C ₆ H ₄ ·N(:O):N·C ₆ H ₅ {(p) HO·C ₆ H ₄ ·N:N(O)·C ₆ H ₅	67,88	
8	(p) HO·C ₆ H ₄ ·N:N·C ₆ H ₅	69,31	
9	{(p) C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄ ·N(:O):N·C ₆ H ₅ {(p) C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄ ·N:N(O)·C ₆ H ₅	78,13	
10	(p) C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄ ·N:N·C ₆ H ₅	78,49	
11	C ₆ H ₅ ·CH:N(O)·CH ₃	43,41	2,25
12	C ₆ H ₅ ·CH:N·CH ₃	39,57	1,35
13	C ₆ H ₅ ·CH:N(O)·C ₆ H ₅	65,28	3,97
14	C ₆ H ₅ ·CH:N·C ₆ H ₅	62,57	3,24
15	(o) Cl·C ₆ H ₄ ·CH:N(O)·C ₆ H ₅	69,55	4,23
16	(o) Cl·C ₆ H ₄ ·CH:N·C ₆ H ₅	66,86	3,46
17	C ₆ H ₅ ·CH:N(O)·OCH ₃	45,33	1,74
18	C ₆ H ₅ ·CH:N·OCH ₃ (α)	42,08	1,56
19	C ₆ H ₅ ·CH:N·OCH ₃ (β)	41,84	1,50
20	CH ₃ ·C—C·CH ₃ N·O·N:O	27,54	0,70
21	CH ₃ ·C—C·CH ₃ N·O·N	23,99	0,42
22	C ₆ H ₅ ·C:N:O	33,36	1,14
23	C ₆ H ₅ ·C:N	31,94	0,96
24	Kohlensäurediäthylester	28,36	0,41
25	Kohlenoxyddiäthylacetal	29,62	0,47
26	Methylisocyanat	13,39	0,24
27	Methylsenföf	20,98	0,61
28	Methylcarbylamin	11,83	0,23
29	Äthylisocyanat	18,26	0,31
30	Äthylsenföf	26,22	0,72
31	Äthylcarbylamin	16,50	0,29
32	Phenylisocyanat	33,94	1,03
33	Phenylsenföf	43,60	1,88
34	Phenylcarbylamin	32,32	1,00

2- noch 4-wertig, so daß hier keine schroffe Valenzänderung eintritt. Der Zuwachs im Brechungsvermögen durch den zutretenden O wird daher nur teilweise durch die Änderung im Charakter des C aufgehoben. Im Zerstreuungsvermögen kompensieren sich beide Einflüsse. Der durch den S bewirkte Zuwachs entspricht etwa den Refraktionsäquivalenten des S'. Diese Befunde lassen den endständigen C der Isonitrile eher 4- als 2-wertig erscheinen. — Die Unterss. bestätigen den Satz, daß Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen organ. Verbb. mit dem Grad ihrer Ungesättigtheit steigen u. fallen. Daher sollten bei allen Elementen mit wechselnder Valenz die niedrigeren Valenzstufen größere opt. Äquivalente besitzen als die höheren. — Neu untersucht wurden nur: [*o*-Chlorbenzyliden]-anilin, D.²⁰₄ 1,180, n_{He}²⁰ = 1,6545, EΣ für D = +1,84, für β—α = +110%. Benzonnitril, D.²⁰₄ 1,003, n_{He}²⁰ = 1,5288, EΣ für D = +0,90, für β—α = +26%. Benzonnitroxid, D.²⁰₄ 1,209, n_{He}^{12.3} = 1,59774. Methylisocyanat, D.²⁰₄ 0,963, n_{He}²⁰ = 1,3697. Äthylisocyanat, D.²⁰₄ 0,902, n_{He}²⁰ = 1,3794. Phenylisocyanat, D.²⁰₄ 1,093, n_{He}²⁰ = 1,5365. Phenylsenföf, D.²⁰₄ 1,131, n_{He}²⁰ = 1,6499. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1041—49. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

C. V. Raman und K. S. Krishnan, Das optische Analogon zum Comptoneffekt. Es werden Aufnahmen gezeigt, aus denen man ersieht, daß bei Streuung von Licht

einer Hg-Lampe an einer Fl., z. B. Toluol, neben den ursprünglichen neue Linien größerer Wellenlänge auftreten. Durch Ausblenden einzelner Linien der auffallenden Strahlen lassen sich neue entstehende u. ursprüngliche Linien einander zuordnen. Vf. sehen darin ein Analogon des COMPTON-Effekts u. nehmen an, daß ein einfallendes Lichtquant ganz oder teilweise gestreut werden kann, u. so entweder die ursprüngliche oder eine längere Wellenlänge gibt. Dies wird dadurch bestätigt, daß die Frequenzverminderung ungefähr der ultraroten Absorptionslinie entspricht; auch ist die Verschiebung für verschiedene Moleküle etwas verschieden. (Nature 121. 711. Calcutta.) KLEMM.

C. V. Raman, *Eine neue Strahlung*. (Vgl. RAMAN, KRISHNAN, C. 1928. I. 1577.) Der von RAMAN u. RAO (C. 1923. III. 589) u. von KRISHNAN (C. 1926. II. 838) verfolgte Effekt der „modifizierten Streustrahlung“ findet sich bei etwa 80 Fl. bestätigt. Die Erscheinung unterscheidet sich von der Fluoreszenz in der Intensität u. dadurch, daß die Polarisation dieser Strahlung ungewöhnlich stark ist. Es wird das durch Streuung des Hg-Lichtes unterhalb 4358 Å aus der Quarzlampe mit fl. Bzl. gewonnene Strahlungsspektrum beschrieben; in der gestreuten Strahlung finden sich für jede eingestrahlte Linie 2 oder mehr, in Analogie mit dem COMPTON-Effekt. Die Erscheinung wird dahin erklärt, daß das einfallende Strahlungsquant teilweise durch ein Mol. absorbiert, der Rest gestreut wird, was mit der Theorie von KRAMERS u. HEISENBERG verträglich erscheint. Es wird erörtert, ob ein Mol.-Effekt vorliegt, in welchen Beziehungen der Effekt zur Thermodynamik steht u. ob zusammenhängende oder unzusammenhängende Strahlung u. event. Analogien zum Röntgenlicht (COMPTON-Effekt?) vorliegen. (Indian Journ. Physics 2. 387—98.) R. K. MÜLLER.

Y. Rocard, *Die neuen diffusen Strahlungen*. Die neuen diffusen Strahlen von RAMAN (vgl. vorst. Ref.) haben nicht dieselbe Wellenlänge wie die einfallende Strahlung. Die theoret. Schlüsse des Vfs. bzgl. der Eigg. der diffusen Strahlung stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen der Unters. von RAMAN überein. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1107—09.) ENSZLIN.

James H. Hibben, *Der Einfluß von Strahlung auf die Zersetzung von Ozon und Stickoxydul*. Es wird untersucht, ob ultrarote Strahlung einen Einfluß auf die Zers.-Geschwindigkeit chem. Gasrkk. hat, u. zwar wird der Einfluß 1. bei einer homogenen Rk., der Zers. von N_2O bei 883° absol., u. 2. bei einer heterogenen Rk., der Zers. von O_3 bei 273° untersucht. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen, sichtbares u. ultraviolette Licht waren ausfiltriert. Bei den gewählten Versuchsbedingungen waren die längsten wirksamen Strahlen bei 883° $2,5 \mu$ u. bei 273° $9,6 \mu$. In keinem Falle zeigte sich ein Einfluß der Belichtung auf die Rk.-Geschwindigkeit. Beim O_3 zeigte sich zwar beim Belichten ein geringer Druckanstieg, der jedoch im Dunklen soweit zurückging, daß man wieder auf die Verlängerung der anfänglichen Druck-Zeitkurve kam. Da sich auch bei der Zers. von N_2O_5 , u. HCl, sowie bei der Oxydation von A.-Dampf (vgl. TAYLOR, C. 1926. I. 2880; DANIELS, C. 1926. I. 2881) kein Einfluß der ultraroten Strahlung auf die Rk.-Geschwindigkeit zeigte, u. da ferner bei der Aktivierungsfrequenz keine Absorptionsbanden auftraten, hält Vf. die Strahlungshypothese für wenig wahrscheinlich. — Die für N_2O gefundene Konstante für die Halbzersetzer, stimmt zwar mit dem Wert von HINSHELWOOD u. BURK (C. 1924. II. 1879) überein, die Variation ist jedoch sehr viel größer. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 937—40. Washington, D. C.; Princeton Univ.) KLEMM.

Bernard Lewis, *Photochemische Anhäufung*. Der Befund von MACDONALD (C. 1928. I. 2054), daß sich pro absorbiertes Quant 4 Moll. N_2O zersetzen, der mit dem von LIND (C. 1928. I. 2699) bei der α -Strahlenrk. erhaltenen auffallend übereinstimmt, wird durch den von MACDONALD vorgeschlagenen Mechanismus nicht erklärt. Vf. erklärt ihn durch die Annahme, daß sich um ein photochem. angeregtes N_2O -Mol. 3 andere Moll. gruppieren, was zur Zers. $4 N_2O = 3 N_2 + O_2 + 2 NO$ führt, welche thermodynam. möglich ist. (Nature 121. 792. Minneapolis [Minn.], Univ.) E. JOSEPHY.

Phyllis M. Nicol, *Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften des Selens in der leitfähigen Form*. Vf. will untersuchen, ob mit der Umwandlung des Se aus der glasigen in die metallleitende Form Änderungen der opt. Eigg. verknüpft sind. Zwecks Anwendung katoptr. Methoden müssen Spiegel von leitfähigem Se erzeugt werden; dies gelingt durch Ausgießen geschmolzenen Selens auf Glasplatten u. Anschleifen der Oberflächen. Die Werte der ermittelten opt. Konstanten hängen von der Vorgeschichte der Spiegel erheblich ab, was für außerordentliche Empfindlichkeit der opt. Eigg. gegen Verunreinigungen spricht. Es zeigt sich, daß die opt. Eigg. von der Umwandlungstemp. des Se in die metall. Form unabhängig sind, u. daß ihre Änderungen, falls

solche überhaupt erfolgen, mit wachsender Belichtungszeit des Se oder mit zunehmendem Alter der Präparate innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegen. (Journ. Proceed. Roy. Soc. New-South Wales 60 [1926]. 60—72. Sydney, Univ.) FKB.

Rud. Suhrmann, *Über eine neuartige lichtelektrische Erscheinung an dünnen Alkalimetallschichten*. Vf. untersucht gemeinsam mit **Theissing** die lichtelektr. Erscheinungen äußerst dünner, auf eine Metallunterlage gebrachter Alkalimetallschichten. Bei relativ langen Wellenlängen, die dicht an der roten Empfindlichkeitsgrenze lagen, erhielt man nicht, wie bei kürzeren Wellenlängen, scharfe Sättigung, sondern die Stromspannungseigenartigkeit stieg mit wachsendem Potential dauernd an. Die Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die nahe der roten Grenze ausgelösten Elektronen „quasi frei“ sind, während die durch kurzwelliges Licht befreiten die Oberfläche ohne weiteres verlassen können. (Naturwiss. 16. 336. Breslau, Techn. Hochsch. Phys. Chem. Inst.)

KLEMM.

N. H. Kolkmeier, J. M. Byvoet en **A. Karssen**, Voordrachten over röntgen-analyse van kristallen. Amsterdam: D. B. Centen 1928. (VII, 170 S.) 8°. fl. 2.60.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

James Taylor, *Das Verschwinden von Gasen in Glas unter der Einwirkung der elektrischen Entladung*. In Fortsetzung früherer Verss. über die Wanderung von Na durch Glas unter dem Einfluß elektr. Entladungen (vgl. Journ. scient. Instruments 3 [1926]. 12. 400) untersucht Vf. das Verh. verschiedener Gase. In einem besonders konstruierten App. wurden in verschiedenen Gasen durch elektrodenlose Entladungen positive Gasionen erzeugt u. durch ein elektr. Feld auf die Wand eines dünnwandigen Glaskölbchens (Na-Glas) zu bewegt, das in geschmolzenem NaNO₃ stand. Für H₂, O₂, N₂ war die verschwindende Gasmenge proportional der durch die Glaswand transportierten Elektrizitätsmenge. Einem Elektron entsprach das Verschwinden von 1 Mol. H₂ u. 1/2 Atom O₂ bzw. N₂. He verschwand nicht. Nur ein geringer Teil der Gase wurde durch Erhitzen wieder freigemacht. Der Vorgang war nicht reversibel. Da es sich nicht um Diffusion handeln kann (He!), so muß man elektrolyt. Zers. des Glases annehmen, die Zers.-Prodd. reagieren dann mit dem Gase (z. B. W.-Bldg.), u. die so gebildeten Rk.-Prodd. dringen tief in das Glas ein. (Nature 121. 708—9. Cambridge, Trinity College.)

KLEMM.

Merle Randall und **Leona Esther Young**, *Die Kalomel- und die Silberchlorid-elektrode in sauren und neutralen Lösungen. Der Aktivitätskoeffizient von wässriger Chlorwasserstoffsäure und das Einzelpotential der zehntelmolaren Kalomelelektrode*. Die umfangreiche Unters. beschäftigt sich zunächst mit der Darst. reproduzierbarer Silber-Silberchloridelektroden, insbesondere der Darst. von Ag u. AgCl. Als mit derartigen Elektroden das Potential gegen die Kalomelelektrode mit KCl-Lsgg. verschiedener Konz. bestimmt wurde, ergaben sich gut konstante Werte; als dagegen Salzsäure an Stelle von KCl verwendet wurde, ergaben sich Unstimmigkeiten. Diese rühren von dem Einfluß von Luft her. Es zeigte sich, daß Hg mit 1/10-n. u. 1/100-n. HCl bei Ggw. von Luft etwas HgCl bildet. Eine größere Versuchsreihe ergab, daß auch das Potential der Quecksilber-Kalomel-Wasserstoffzelle durch die Anwesenheit von Luft verändert wird. Für 1/10-n. HCl-Lsg. ergeben sich für luftfreie Anordnungen 0,3977 statt 0,3989 V, wie man bisher annahm. Für die Silberchlorid-Silber-Wasserstoffzelle finden Vf. den Wert 0,2221 als am besten mit theoret. u. experimentellen Ergebnissen übereinstimmend. — Die Best. des Aktivitätskoeffizienten von HCl-Lsg. aus Gefrierpunkt-messungen wird krit. unter Berücksichtigung aller bekannten experimentellen Daten durchgeführt; die Aktivitäten werden auf 25° umgerechnet u. mit den aus EK.-Messungen erhaltenen verglichen; schließlich werden auch die aus Dampfdruck-messungen erhaltenen Aktivitätskoeffizienten herangezogen u. eine Tabelle der Aktivitätskoeffizienten bis zu 14-mol. Lsgg. gegeben, die durch Berechnung der Aktivitäten des W. in diesen Lsgg. ergänzt wird. Schließlich werden einige Standardpotentiale gegeben: Ag fest, AgCl fest, Cl⁻: $E_{298} = -0,2221$ V. Hg fl., HgCl fest, Cl⁻: $E_{298} = -0,2676$ V. Hg fl., HgCl fest, KCln/10: $E_{298} = -0,3341$ V (dies gilt für Vakuum; bei Ggw. von Luft ergeben sich -0,3354 V). Die neuen Werte ändern die meisten Werte für die Einzelpotentiale anderer Elektroden um 0,0010—0,0024 Volt. Für 1/2 H₂ gasf. + 1/2 Cl₂ gasf. = HCl aq. berechnet sich $\Delta F_{298} = -31\,345$ Cal.; für 1/2 H₂ gasf. + 1/2 Cl₂ gasf. = HCl gasf. $\Delta F_{298} = -22\,741$ Cal. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 989 bis 1004. Berkeley [Cal.], Univ.)

KLEMM.

Maurice Auméras, *Über die Leitfähigkeit und den Ionisationszustand wäßriger Lösungen von Fluorwasserstoff.* (Vgl. C. 1927. II. 1130.) In Erweiterung der früheren Unters. wird die *Leitfähigkeit* von wss. HF untersucht. Da, genau wie bei OSTWALD (Journ. f. prakt. Chem. 32. 303 [1885]) eine Pt-Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurden unter eine gut paraffinierte Glasglocke zwei Paraffinschalen gestellt, von denen die eine reinste HF, die andere Leitfähigkeitswasser enthielt, so daß beim Evakuieren der Glocke HF überdest. Die Verdünnung wurde durch Vermischen gewogener Mengen hergestellt, das Leitfähigkeitsgefäß war stark paraffiniert. Die mol. Leitfähigkeiten steigen von 49 bei $5 \cdot 10^{-2}$ mol. Lsg. auf 279 bei $\frac{1}{3} \cdot 10^{-3}$ mol. Lsg., die Dissoziationskonstanten fallen entsprechend von 86,6 auf $55,1 \cdot 10^{-5}$. Der von PICK (C. 1912. II. 802) gegebene Wert $7,2 \cdot 10^{-4}$ ist sicher zu hoch. Die Dissoziationskonstanten erreichen mit steigender Verdünnung keinen konstanten Wert, die wahre Konstante ist also so nicht zu ermitteln, offenbar bestehen neben der Dissoziation nach $F^- + H^+ = HF$ noch weitere kompliziertere Gleichgewichte. Nun hatte die vom Vf. entwickelte chem. Methode ergeben, daß sich alles so verhält, als ob die Säure nur in $F^- + H^+$ dissoziiert ($K = 16,7 \cdot 10^{-5}$). Überschlagsrechnungen zeigen, daß unter der Voraussetzung, daß eine Assoziation gemäß $HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$ eine Konstante $> 0,01$ hat, die chem. Methode diese Gleichgewichte maskiert u. die wahre Dissoziationskonstante der Flußsäure liefert. (Journ. Chim. physique 25. 300—07. Montpellier, Faculté des Sciences.) KLEMM.

E. Friedrich, *Zur elektrolytischen Leitung fester Stoffe. Erwiderung auf die Bemerkung von A. Reis.* (Vgl. REIS, C. 1927. II. 1933.) Vf. beansprucht Priorität dafür, den überragenden Einfluß der Wertigkeit der Ionen im Gitter für die elektrolyt. Leitfähigkeit von Salzen erklärt u. begründet zu haben. In einer Nachschrift weist A. REIS auf die frühere Stellungnahme hin. (Ztschr. Physik 48. 446. Berlin.) FRANKENBURGER.

André Fery, *Untersuchung über die Veränderlichkeit des spezifischen Widerstands dünner Platinsschichten als Funktion ihrer Dicke und über den Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen auf solche Widerstände.* Durch kathod. Zerstäubung werden Metallschichten verschiedener Dicke erzeugt u. daran Widerstandsmessungen ausgeführt. Der *spezif. Widerstand* fällt mit der Schichtdicke exponentiell ab u. erreicht etwa bei 366 μ den Wert des kompakten Metalls. Adsorption von W.-Dampf erhöht den Widerstand der dünnen Schicht beträchtlich (von 700 auf 20 000 Ohm). Andere sauerstoffhaltige Verbb., welche in ihrem elektr. Verh. dem W. ähnlich sind (hohes spezif. Induktionsvermögen, großes Dipolmoment), erhöhen ebenfalls den spezif. Widerstand. Die so erreichten Maximalwerte des W. fallen in derselben Reihenfolge ab wie das spezif. Induktionsvermögen der adsorbierten Substanzen. Die Hypothese, daß die Erhöhung des W. darauf zurückzuführen sei, daß sehr dünne Schichten nicht homogen in sich zusammenhängend seien, wird aus verschiedenen Gründen abgelehnt. Vf. nimmt für dünne Schichten eine von der des kompakten Materials verschiedene innere Struktur an. (Journ. Physique Radium [6] 9. 38—48.) CREMER.

S. B. Elings und P. Terpstra, *Prüfung einiger Krystallarten auf Piezoelektrizität.* Beschreibung der Meßmethode u. Apparat nach GIEBE u. SCHEIBE, welche nur insofern abgeändert wurde, als anstatt eines Krystalldetektors ein Röhrendetektor verwandt wurde. Untersucht wurden auf Piezoelektrizität mit positivem (+) bzw. negativem (−) Ergebnis aus dem regulären System Zinkblende (+), Borazit (+), Diamant (−), Na_2BrO_3 (+), Hexamethylentetramin (+), aus dem hexagonalen System ZnO (−), $KLiSO_4$ (+), Nephelin (+), aus dem trigonalen System Benitoit (−), $KBrO_3$ (+), Carborund (−), Zinnober (+), aus dem tetragonalen System $Hg(CN)_2$ (+), KH_2PO_4 (+), KH_2AsO_4 (+), $NH_4H_2AsO_4$ (+), Strychninsulfat (+), $PbMoO_4$ (−), Melinophan (+), aus dem rhomb. System Kieselzinkerz (+), Strychnin (+), Na-Santoninat $NaC_{15}H_{19}O_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ (+), Benzophenon (+), Cinchonidin (+), Glutaminsäure (+), Hippursäure (+), S (−), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (+), die Formiate des Sr, Ba u. Pb alle (+), HJO_3 (+), Weinstein (+), Brechweinstein (+), aus dem monoklinen System Milchsücker (+), α -Rhamnose (+), Glucosaminchlorhydrat (+), Hamatoxylin-Trihydrat (+), Skolezit (+), u. aus dem triklinen System $K_2Cr_2O_7$ (−) u. saures Sr-Tartrat $\cdot 4H_2O$ (+). (Ztschr. Krystallogr. Mineral 67. 279—84. Groningen.) ENSZLIN.

H. Ollivier, *Untersuchung über die thermische Veränderung der magnetischen Rotation in einem Fall, wo der Magnetisierungskoeffizient positiv und unabhängig von der Temperatur ist.* Eine konz. Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$, welche schwach diamagnet. erscheint, wurde zwischen 7 u. 61° auf ihre Rotation in einem starken magnet. Feld

untersucht. Die Rotationen sind klein u. positiv. Die magnet. Rotation γ , bezogen auf 1 g wasserfreies Salz, wurde nach dem Aktivitätsgesetz berechnet.

$$\gamma = 1/l S \cdot [(S + E) \cdot e/d - E \Delta \cdot \alpha/2],$$

worin l die Länge der Röhre, Δ die Veränderung des magnet. Potentials entlang des Gefäßes, S die M. des wasserfreien Salzes, α VERDETSche Konstante u. e spezif. M. des W., d D. der Lsg. u. e abgelesene Rotation. Die Werte für γ sind negativ u. betragen für $\lambda = 0,61 \mu$ bei 7° , $13,9^\circ$ u. $61^\circ - 118,2$, $-118,2$ u. $-118,7$ u. für $\lambda = 0,64 \mu$ u. dieselben Temp. — $99,9$, $-99,9$ u. $-100,3$. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1001—03.)

ENSZLIN.

P. Laffitte, *Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Explosionswelle*. Der Einfluß der Temp. auf das Fortschreiten der *Explosionswelle* war früher untersucht worden (vgl. C. 1926. I. 2440 u. 1928. I. 2166). Für die Bldg. der Explosionswelle ergibt sich, daß sie durch Erhöhung der Temp. verzögert wird. In einem 100 cm langen Glasrohr wurden die vorgeheizten Gemische von $2H_2 + O_2$ bzw. $CH_4 + 2O_2$ durch einen Funken gezündet. Bei 15° bildet sich beim H_2/O_2 -Gemisch die Welle nach einer 60 cm langen Verbrennungszone, bei $160-180^\circ$ nach 78 cm, zwischen 300 u. 350° trat überhaupt keine Explosionswelle auf, die Glasrohre blieben intakt. Erhöhung der Temp. wirkt also wie Erhöhung des Druckes (vgl. C. 1926. II. 2044) bzw. wie die Verdünnung des Anfangsgases mit einem inerten Gas. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 951—53.)

KLEMM.

Merle Randall und **Benjamin Sosnick**, *Lösung von Gasen*. Zur Beschreibung von Eigg. von Gaslsg. stehen die Formeln von KEYES (C. 1927. II. 1134) u. von LEWIS u. RANDALL (Thermodynamics and the Free Energie of Chemical Substances) zur Verfügung; letztere werden im nachstehenden benutzt; sie scheinen mit wenigen Konstanten größere Genauigkeit zu geben. Bei Gasen oberhalb der krit. Temp. der Konstituenten zeigt sich bei niedrigen Drucken weitgehende Annäherung an ideale Mischungen, bei höheren Drucken finden sich Abweichungen. Diese sind von der gleichen Art wie bei Fl. gleicher Polarität. Würde der Aktivitätskoeffizient γ mit dem Druck stetig steigen, so kommt man mathemat. zu einem Punkt der Trennung der Gase in 2 Phasen; jedoch zeigt sich schon in dem untersuchten Gebiet, daß γ bei Druckerhöhung auch fallen kann. — Für die Fugazität unter kühlerer Dämpfe wird für NH_3 gezeigt, daß es unmöglich ist, die Fugazität oberhalb des Druckes, der dem Maximum der P - V -Kurve entspricht, zu berechnen. Zahlreiche Systeme, in denen eine Komponente unterhalb der krit. Temp. ist, werden besprochen u. die Aktivitätskoeffizienten berechnet. Angenähert lassen sich Werte bei anderen Temp. u. in anderen Mischungen angeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 967—80. Berkeley [Cal.], Univ.)

KLEMM.

Frederick G. Keyes und **Harry G. Burks**, *Die Zustandsgleichung für binäre Gemische von Methan und Stickstoff*. (Vgl. C. 1927. II. 1134.) Es werden p - V -Werte zwischen 0° u. 200° u. bis zu 200 at für Gemische von Methan u. Stickstoff bestimmt. Die beobachteten Drucke u. Volumina sind nicht additiv aus denen der Komponenten zu erhalten (Gesetze von DALTON u. LEDUC), insbesondere bei tiefen Temp. Die Zustandsgleichung für die Gemische hat jedoch dieselbe Form wie die für die Komponenten, die Konstanten der Gleichung für die Gemische sind lineare Funktionen der Konstanten der reinen Komponenten. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird eine allgemeine Zustandsgleichung für Gasgemische abgeleitet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1100—06. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

S. F. Slokassoff, *Einige Grundanschauungen der Theorie von von Weimarn über den kolloiden Zustand*. Das Prinzip der Universalität des kolloiden Zustandes. — Das Prinzip der Vektorialität der Materie. — Die dispersiven u. aggregativen Prozesse. — Analyse des (aggregativen) Kondensationsprozesses. — Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände der Krystallisationsprozesse. (Anales Asoc. quim. Argentina 15 [1927]. 237—86.)

R. K. MÜLLER.

Hans H. Weber, *Massenwirkungsgesetz und Kolloide*. Die Auswertung der Elektrotitrationskurve (d. h. die H^+ - u. OH^- -Bindungskurve) gibt für mehrwertige Elektrolyte keine Dissoziations-, sondern eine Normalitätskurve. Es wird die Abhängigkeit der Normalitätskurven von der $[H^+]$ u. den Dissoziationskonstanten unter Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes formuliert, wobei Vf. analog dem MICHAELISSchen Dissoziationsgrad u. Dissoziationsrest die Begriffe Normalitätsgrad

u. Normalitätsrest (Verhältnis der undissoziierten Valenzen zur Gesamtnormalität) einführt. Dies ermöglicht die genaue Errechnung der Dissoziationskonstanten aus der Elektrotitrationskurve von Säuren u. Basen beliebiger Wertigkeit. Daß sich die Normalitätskurve mehrwertiger Rk.-Teilnehmer (z. B. Proteine) durch eine sogen. „mittlere“ Dissoziationskonstante darstellen läßt, kann mit einem bestimmten Abstand ihrer „wahren“ Dissoziationskonstanten erklärt werden. Vf. schlägt vor, diese „mittleren“ Dissoziationskonstanten als „fiktive“ Dissoziationskonstanten zu bezeichnen, um anzudeuten, daß sie zu massenwirkungstheoret. Berechnungen, z. B. über die Lage des isoelekt. Punktes bei Ampholyten nach der MICHAELIS-Formel unbrauchbar sind. Im allgemeinen wird der Einfluß gegebener ionaler Aktivitätsänderungen auf die Normalitätsrestkurve bei der Dissoziation höherer Valenzen so gering, daß selbst beträchtliche Aktivitätsänderungen in diesem Teil der Normalitätskurve aus ihrer Verlagerung nicht einmal qualitativ feststellbar sein werden. Dies gilt besonders für Proteine mit hoher Wertigkeit. Werden dagegen, etwa bei Wechsel des Neutralsalzmilieus, doch Veränderungen der Normalitätsrestkurve gefunden, so ist ihre quantitative Ausdeutung als Aktivitätsänderung meist nicht möglich. Der Einfluß von sekundären Änderungen der Ionenkonz. von mehrwertigen Elektrolyten durch Bldg. undissoziierter Salze (entsprechend dem Massenwirkungsgesetz) auf die Normalitätsrestkurve ist von demjenigen ionaler Aktivitätsänderungen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einwertigen Elektrolyten beträchtlich verschieden. Die Ableitung von MICHAELIS (Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin [1922], S. 124), wonach die Bldg. „wahrer“ (undissoziierter) Salze eines Ampholyten die Lage seines isoelekt. Punktes nicht beeinflußt, ist in dieser allgemeinen Form unrichtig. Es wird eine Formel für die $[H^+]$ des isoelekt. Punktes angegeben, die sich von der MICHAELIS-Formel durch Zusatzglieder, deren Vorzeichen u. Betrag von dem Umfang der „wahren“ Salz- bldg. des Ampholyten abhängen, u. die die Verschiebung des isoelekt. Punktes bei Kenntnis der verschiedenen Dissoziationskonstanten zu berechnen gestattet. Hiermit fügen sich auch die bei Proteinen u. Proteinsystemen (Zellen) häufig beobachteten Verschiebungen des isoelekt. Punktes durch Neutralsalze — zunächst qualitativ — einer Erklärung durch Massenwirkungsrkk. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 381 bis 406.)

KRÜGER.

Hans H. Weber, *Das kolloidale Verhalten der Muskeleiweißkörper*. III. Mitt. *Physikochemische Konstanten des Myogens*. (II. vgl. C. 1925. II. 659.) Vf. gewinnt durch Elektrodialyse gereinigte Myogenslg. mit 1–6% Myogen; von dem gesamten in der Lsg. enthaltenen N stammen maximal 5–10% aus Fremdproteinen (Albumin). D.²⁰ von reinem Myogen (aus der D. von Myogenslgg. berechnet) 1,35; 1 g Myogen nimmt danach in der Lsg. ein Vol. von 0,74 ccm ein. Spezif. Drehung (Na-Licht) frischer Myogenelektrodialysate bei CO₂-Abschluß ca. 31°; der p_H-Einfluß tritt zwischen p_H = 6,6 u. 5,8 nicht deutlich hervor (ein flaches Drehungsminimum scheint am isoelekt. Punkt zu liegen); durch Saureionisation steigt die spezif. Drehung auf etwa das 3-fache. Diskussion der Fehler, die bei der Best. der H⁺- u. OH⁻-Bindungskurve auftreten können, ergibt, daß hydrolyt. Eiweißspaltung während des Vers. in extrem alkal. Lsgg. die elektrotitrimet. ermittelte OH⁻-Bindung möglicherweise bis 20% zu hoch erscheinen läßt; Mizellare DONNAN-Gleichgewichte fälschen die Bindungskurve, wenigstens aus HCl u. NaOH, überhaupt nicht; aktivitätstheoret. Schwierigkeiten, sowie die Vernachlässigung des „nichtlösenden Raumes“ machen die Best. des gebundenen Anteils nur in Lsgg. von extremer p_H unsicher (um höchstens 10⁰/o). Am unsichersten ist die p_{aH}-Best. in der isoelekt. Zone des Myogens (p_{aH} = 5 bis über 7 hinaus), wo Myogenfibrinbldg. an den Elektroden eine exakte elektr. Messung der $[H^+]$ verhindert; MICHAELIS-Indikatoren gestatteten zwar nach dem WALPOLE-Prinzip eine Ablesegenauigkeit von ca. 0,05, zeigten aber einen Eiweißfehler, der mit wachsender Entfernung vom isoelekt. Punkt zunimmt. Bei gegebenem p_{aH} wächst die H⁺- u. OH⁻-Bindung des Myogens geradlinig mit der Myogenkonz. Die H⁺-Bindungskurve eines Millimols Myogen-N läßt sich, abgesehen von der isoelekt. Zone, gut durch die Dissoziationskurve einer 1-wertigen Base mit der Dissoziationskonstanten $K_B = 3,5 \cdot 10^{-11}$ u. einem Gesamtsäurebindungsvermögen von $115 \cdot 10^{-3}$ Millimol. H⁺ darstellen; das Basenäquivalentgewicht des Myogens beträgt demnach 750. Die OH⁻-Bindung pro Millimol. Myogen-N wird, abgesehen von der isoelekt. Zone, beschrieben durch Addition der Dissoziationskurven zweier 1-wertiger Säuren mit den Dissoziationskonstanten $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-3}$ u. $K_{a2} = 10^{-11}$ u. einem Gesamtbasenbindungsvermögen von 17 bzw. $89 \cdot 10^{-6}$ Millimol. OH⁻; das Äquivalentgewicht der 1. erkenn-

baren Dissoziationsstufe ist demnach 5100, das Gesamtbasenäquivalent elektrotitrimetr. 815, nach WILLSTÄTTER-Titration 1047; Vf. hält einen Mittelwert von 950 für am wahrscheinlichsten. Die akt. Normalkonz. kann sich von ihrer Gesamtnormalkonz. einerseits deswegen unterscheiden, weil durch interion. Kräfte die Ionen des Eiweißsalzes teilweise inaktiviert sind, andererseits infolge Zusammentritts eines Teiles der Eiweißvalenzen mit den Gegenionen des Eiweißes zu undissoziierten Salzgruppen; das Verhältnis der akt. zur gesamten Normalkonz. wird als „Aktivitätsgrad“, das durch die interion. Kräfte bestimmte Verhältnis der akt. Konz. der Salzionen zu ihrer Gesamtkonz. als „Aktivitätsfaktor“, das durch den 2. Vorgang bestimmte Verhältnis der dissoziierten Salzkonz. zu der Gesamtkonz. als „Salzdissoziationsgrad“ bezeichnet. Bei Myogen ist die H⁺-Bindungskurve aus H₂SO₄ u. HCl in allen Teilen dieselbe, ebenso auch bei Verss. mit HSCN u. HCl + $\frac{1}{30}$ -m. NaCl bei starker saurer Rk. Daraus ergibt sich, daß sich der Aktivitätsgrad von Myogensulfat u. -chlorid nicht wesentlich mehr unterscheiden kann wie 1 zu 0,5; trotz der gleichen H⁺-Bindung bei der Bldg. der verschiedenen Myogensalze ist jedoch eine ganz beträchtliche Verschiedenheit in ihrem Dissoziationsgrad — u. in größerer Entfernung vom isoelekt. Punkt — sogar eine sehr große Verschiedenheit in ihrem Aktivitätsfaktor möglich. Für Myogenchlorid in reiner HCl ergibt sich mit der Kalomelektrode ein Anwachsen des „Aktivitätsgrades“ von 0,5 bei $p_{aH} = 1,5$ bis etwa 0,7 bei $p_{aH} = 3$; in HCl + $\frac{1}{30}$ -m. NaCl ist der Aktivitätsgrad bei $p_{aH} = 3$ nur 0,4. Der „nichtlösende Raum“ für H⁺ beträgt für 1 g maximal säureionisierten Myogens ca. 2,7 ccm, während sich aus Viscositätsmessungen bei $p_{aH} = 1,5$ ein Vol. von 12,4 ccm berechnet. Die Alkaliionisation des Myogens ist bei dem p_{aH} des ruhenden Muskels ebenso hoch wie die Säureionisation bei $p_{aH} = 5,5$, d. h. einem p_{aH} , den der Muskel infolge der p_{aH} -Selbststeuerung der Milchsäurebldg. fast nie erreicht. Da das Myogen wegen seines isoelekt. Punktes bei $p_{aH} = 6,3$ der einzige Muskeleiweißkörper ist, der für eine Säurequelle in Frage kommt, ist die Säurequelletheorie der Kontraktion abzulehnen. Wenn alles Muskeleiweiß Myogen wäre, so könnte dieses nur ca. $\frac{1}{5}$ der Milchsäure neutralisieren, die bei hochgradiger Muskelermüdung entsteht. Da tatsächlich $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ der Milchsäure neutralisiert wird, muß dies durch ein Muskelprotein von erheblich größerer Pufferkapazität geschehen. Dies würde unter Umständen für eine Lokalisation der MEYERHOFFSchen Ermüdungsorte in den Fibrillen sprechen. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 407—50. Berlin, Univ.)

KRÜGER.

L. L. Fermor, *Kohlen als kolloide Systeme*. Vf. hat verschiedene Beziehungen zwischen D., Aschengehalt u. Feuchtigkeit bei verschiedenen Kohlearten gefunden u. nimmt zur Erklärung an, daß die untersuchten Kohlen entweder kolloidale Lsgg., oder grobe Suspensionen sind. Es wird auf die prakt. Bedeutung solcher Unters. hingewiesen u. angeregt, daß Kolloidchemiker diese Fragen an möglichst umfangreichem Material bearbeiten, da Vf. als Geologe selbst dazu keine Möglichkeit hat. (Nature 121. 705—06. Indien, Geological Survey.)

KLEMM.

Simon Klosky und A. J. Burggraff, *Adsorption von Schwefeldioxyd durch Titan-dioxydgel*. Die Verss. sollten entscheiden, ob ein poröser Körper, ähnlich dem *Silicagel*, aber mit einer mehr spezif. Anziehung für SO₂, gemäß der PATRICKSchen Formel (vgl. C. 1920. III. 786) adsorbieren würde. Die Messungen wurden bei 50°, 25°, 0°, —22,5° durchgeführt. Die bei 0° u. —22,5° aufgenommenen Kurven haben, wenn man log V gegen P₀/P₀ aufträgt, Knicke, aber an einer etwas anderen Stelle, als PATRICKS Gleichung verlangt. Die Werte wurden ferner mit der POLANYISchen Adsorptionsgleichung (vgl. Verhandlungen, Dtsch. phys. Ges. 18. 55 [1916]) verglichen. Die Gleichung von PATRICK gibt die Verhältnisse bei niedrigeren relativen Drucken genauer wieder, während die von POLANYI dem Gesamtverlauf besser entspricht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1045—49. Washington, Catholic Univ.)

KLEMM

J. Trividic, *Über die Adsorption des Jods in einigen Gemischen organischer Lösungsmittel durch die Kohle*. (Vgl. C. 1928. I. 2916.) Untersucht wurde die Adsorption des J durch Kohle in Lösungsm.-Gemischen von W.-A., Bzl.-Toluol, HCl₃-CCl₄ u. A.-Toluol. In diesen Gemischen gehorcht die Adsorption dem FREUNDLICHSchen Gesetz. Die Adsorption in Gemischen bildet für verschiedene Konz. an J₂ Gerade, welche zwischen den Geraden der Adsorption aus den reinen Lösungsmm. liegen. Kennt man also die Kurve der Adsorption aus den einzelnen Lösungsmm., so kann die Adsorption aus den Gemischen ohne weiteres direkt berechnet werden. Es treten also keine Minima auf, wie SCHILOW, LEPIN u. PEWSNER gefunden haben. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1358—60.)

ENSZLIN.

B. Anorganische Chemie.

Paul Mondain-Monval und Paul Schneider, *Über die Umwandlungstemperatur von flüssigem Schwefel in viscosen Schwefel*. (Vgl. C. 1926. I. 1774.) Es wurde jetzt die Kurve der *Viscosität* von reinem S in Abhängigkeit von der Temp. u. eine Anzahl Kurven mit wachsenden Gehalten an verschiedenen organ. Substanzen bestimmt, welche bei der Versuchstemp. mit S chem. nicht reagieren. In erster Linie wurde *Triphenylmethan* (Reaktionstemp. 280°, Versuchstemp. 210°) als Zusatz herangezogen, daneben Naphthalin, Phenol u. Campher. Triphenylmethan u. S mischen sich gegen 170° in allen Verhältnissen. Bei 200° scheidet sich die Fl. in zwei Schichten, eine schwerere, welche reich an S, u. eine leichtere, welche reich an Triphenylmethan ist; die reziproke Löslichkeitskurve stellt bei dieser Temp. einen unteren krit. Punkt dar. Aus dieser Trennung folgt notwendig die Umwandlung in viscosen S. Diese Umwandlung kann nicht bei einer Temp. erfolgt sein, die höher ist als die, wo die neue Phase erscheint. — Reiner S erleidet also eine innere Umwandlung bei 160°. Löst man in S wachsende Mengen einer fremden organ. Substanz, so vollzieht sich die Umwandlung bei immer höherer Temp., die eine Grenze erreichen kann, wenn eine neue Phase erscheint. Das ist der Grund, warum eine Anzahl Beobachter bei Aufnahme der Löslichkeitskurven des S in verschiedenen organ. Lösungsm. einen Kniepunkt bei 160° nicht erhielten. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 751—53.) BLOCH.

Paul Mondain-Monval und Paul Schneider, *Refraktionsindex und spezifische Masse des flüssigen und viscosen Schwefels*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Refraktion u. die D.D. des Schwefels mit steigender Temp. wurden bestimmt u. daraus nach der LORENTZ-LORENZschen Gleichung die spezif. Refraktion errechnet. Die Refraktion fällt mit steigender Temp. bis 160°, wo sie wie die D. einen scharfen Knick zeigt. Die Refraktion steigt dann steil an, während die D. wieder abnimmt. Die spezif. Refraktion zeigt bei 160°, dem Übergangspunkt des fl. in den viscosen S, ebenfalls einen Knick, um nachher stärker zuzunehmen als vorher. (Genauere Zahlen sind nicht angegeben.) (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1356—57.) ENSZLIN.

J. W. Neckers und H. C. Kremers, *Beobachtungen an seltenen Erden*. XXVII. I. *Fraktionierte Fällung der Erden der Cergruppe durch Elektrolyse*. II. *Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Salpetersäure*. (XXVI. vgl. Boss u. Hopkins C. 1928. I. 2070.) I. Elektrolyse von Lsgg. der seltenen Erden der Cergruppe, bei der sich an der Kathode die Hydroxyde abscheiden, führt zu einer Trennung von La u. den anderen Cererden. Andere Trennungen lassen sich jedoch nicht durchführen. Zur Trennung ist also notwendig, daß sich die pH-Werte, bei denen das Hydroxyd ausfällt, um mindestens 0,25 unterscheiden, wie sich durch Vergleich mit den von BRINTON (Journ. Amer. chem. Soc. 127. 2110 [1915]) gegebenen pH-Werten ergibt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit empfiehlt sich ein Zusatz von 5% NaCl. II. Die Löslichkeiten der Oxalate von La, Pr, Nd, Sm, Dy, Yt wurden bei 25° u. 90° in 1,25-, 2,50- u. 5,00-n. HNO₃-Lsg., u. ferner bei Ggw. von 5% Oxalsäure bestimmt. Die Werte bei 25° stimmen völlig mit denen von SARVER u. BRINTON (C. 1927. I. 2967) überein u. sind nicht gegeben; die für 90° sind tabellar. angeführt. Allerdings handelt es sich dabei nicht um wahre Gleichgewichte, sondern nur um Werte, die unter vergleichbaren Umständen gegeben sind. Denn die in Lsg. erhaltenen Oxydmengen ändern sich mit der Zeit (Nitrate — Komplexe?). Trennung ist auf diesem Wege nur zu erreichen für La/Cererden u. vielleicht für Yt/La. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 950—54.) KLEMM.

J. W. Neckers und H. C. Kremers, *Beobachtungen an seltenen Erden*. XXVIII. *Die Trennung von Cer*. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Als besonders schnelle u. wirksame Methode zur Trennung von Ce von den anderen seltenen Erden wird die Fällung als *Phosphat* in schwach salpetersaurer Lsg. empfohlen. Bei elektrolyt. Oxydation erhält man so einen Nd., der 99% des vorhandenen Cers enthält, jedoch ergeben sich hier leicht Schwierigkeiten. Am vorteilhaftesten ist es, die Rohoxyde zu glühen, dabei wird etwa 90% des Ce in CeO₂ verwandelt. Die salpetersaure Lsg. (5% freie Säure) wird mit einem geringen Überschuß von Natriumphosphatlg. gefällt. Zur Oxydation des noch in Lsg. befindlichen Ce(III) wird mit KMnO₄ behandelt. Das Filtrat enthält dann weniger als 0,02% Ce. Das Phosphat wird mit 50% NaOH zers., gewaschen u. dann über das Oxalat gereinigt. Die Methode erwies sich bei Verwendung von 200 kg Rohmaterial als gut durchführbar. Aus Monazitsand kann man so Ce, Th, Zr in einer Operation fallen u. erhält die übrigen seltenen Erden ohne Verluste Ce-frei. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 955—58.) KLEMM.

J. H. Kleinheksel und H. C. Kremers, *Beobachtungen an seltenen Erden*. XXIX. *Darstellung und Eigenschaften von einigen wasserfreien Chloriden der seltenen Erden*. (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Über die wasserfreien Chloride der seltenen Erden ist verhältnismäßig wenig bekannt, so daß Vff. eine Reihe von ihnen neu darstellen u. untersuchen. Die Entwässerung im HCl-Strom bei Atmosphärendruck ist langwierig u. erfordert mehrere Tage. Es wird daher ein Verf. zum Entwässern im HCl-Strom unter teilweise vermindertem Druck ausgearbeitet, das in etwa 12 Stdn. zum Ziele führte. Die F.-Bestst. erfolgten durch Aufnahme von Abkühlungskurven mit einem Pt/PtRh-Thermoelement (Eichung Zn, Al, Ag, NaCl, KCl). Die F.-Best. erfolgte direkt in der Darst.-Apparatur. Gefunden wurde: $LaCl_3$ 872°; $CeCl_3$ 822°; $PrCl_3$ 823°; $NdCl_3$ 761°; $SmCl_3$ 682°; $DyCl_3$ 655°; $YtCl_3$ 624°; $HoCl_3$ 696°; $TmCl_3$ 866°. Die D.D. wurden gasvolumetr. nach KARNs (C. 1926. II. 467) an grobpulver. Material durchgeführt u. ergaben für $LaCl_3$ 3,82; $CeCl_3$ 3,97; $PrCl_3$ 4,15; $NdCl_3$ 4,17; $SmCl_3$ 4,30; $DyCl_3$ 3,60; $YtCl_3$ 2,81; $HoCl_3$ 4,25; $TmCl_3$ 4,34. — Schließlich wurden die p_H -Werte der wss. Chloridlgg. bei verschiedenen Konz. untersucht. Es zeigte sich, daß bei unendl. Verdünnung die Hydrolyse vollständig sein muß. Die gefundene Reihenfolge der Basizitäten stimmt mit den bisherigen Annahmen gut überein, mit Ausnahme des Dy, das nach den gefundenen p_H -Werten stärker bas. ist als selbst La. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 959 bis 967. Urbana, Illinois, Univ.) KLEMM.

W. J. D. van Dobbenburgh, Chemisch en physisch zuivere stoffen. Zilveriodide. Bergen op Zoom: P. Harte 1928. (X, 126 S.) 8°. fl. 3.50.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Jung, *Die Konstitutionsformeln der in den Kalisalzlagern vorkommenden Salze vom Standpunkte der Koordinationslehre*. Angabe von Konstitutionsformeln für die Salze. Die Chloride sind zu schreiben Kochsalz $[NaCl_6]$ $[ClNa_6]$, Bischofit $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, Karnallit $[Mg(OH_2)_6] \frac{KCl}{Cl_2}$, Tachyhydrit $[CaCl_6] \cdot 2[Mg(OH_2)_6]$, Rinneit $[FeCl_6] \frac{K_3}{Na}$. Die Sulfate werden in Tetraoxo-Pentaoxo- u. Hexaoxosalze eingeteilt. Zu den ersteren gehört Langbeinit $2[SO_4]Mg \cdot [SO_4]K_2$, zu den zweiten Kieserit $Mg[SO_5]H_2$ u. Bittersalz $[Mg(OH_2)_6] \cdot [SO_6]H_2$ u. zu den letzteren Gips $\frac{Ca}{H_4}[SO_6]$ u. Blödit $\frac{Mg}{H_4}[SO_6] \cdot \frac{Na_2}{H_4}[SO_6]$ u. a. Kainit u. Löweit lassen sich nicht unterbringen. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 182—85. Jena, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

C. W. Carstens, *Über das Auftreten des Titans in den titanhaltigen Schlacken (mit besonderer Berücksichtigung des Titanmonoxyds)*. Titan ist beim Vork. in Schlacken in Form von Titanat, als Titanat in Kristallform. In bas. reduzierten Schlacken kann das Ti in Form eines selbständigen Minerals vorliegen, welches weniger O enthält als TiO_2 u. bis schwarz gefärbt sein kann. (Abgebautes oder desoxydierter Rutil). Der Grad der Red. ist eine Funktion der Temp. Das Roheisen ist wahrscheinlich völlig titanfrei. Alzement-Klinker, die im elektr. Ofen hergestellt werden, enthalten das Ti auch als abgebauten Rutil. In ultrabas. Ti-haltigen Schlacken u. Alzementklinkern der elektr. Öfen mit hoher Temp. u. hohem Reduktionsvermögen bildet sich das Ti-Mineral in stenglicher, astförmiger Form aus mit senkrechten Ästen. Dieses Mineral dürfte TiO sein, dem Vf. den Namen Fulvit von fulvus = gelbbraun entsprechend Rutil rutilus = rot gibt. Die Darst. von TiO erfolgte aus TiO_2 u. Ti (1:1) bei 1450—1500° in reduzierender Atmosphäre. Beim Glühen an der Luft nahm er 23% zu. Die röntgenometr. Analyse von Bräcken ergab, daß es dem kub. System angehört u. zwar hat es NaCl-Typus mit einer Kantenlänge des Elementarkubus von 4,235 Å u. der berechneten D. von 5,53. Die gefundene D. ist zwischen 5 u. 6. Im Dünnschliff ist es fast schwarz bis dunkel gelbbraun. Härte etwa 6. Der Titanatit ist braunrot bis braunviolett mit starkem Pleochroismus. (Ztschr. Kristallogr. Mineral. 67. 260—78. Trondheim.) ENSZLIN.

Georg Frebold, *Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten des Harzes*. IV. *Über das Vorkommen von Magnetkies und die Herkunft des Antimon-, Nickel- und Kobaltgehaltes in den Rammelsberger Erzen*. (III. vgl. C. 1927. II. 799.) In einer Zinkblende aus der 7. Strecke des Rammelsberg konnte vom Vf. Magnetkies nachgewiesen werden, welcher an bandenförmige Einlagerungen von Kalkspat im Zinkerz geknüpft ist. Im

Kalkspat konnten Einschlüsse von Antimonit festgestellt werden. Im Magnetkies treten Spindeln von Pentlaudit auf, auch konnte Co-Glanz beobachtet werden. Der Magnetkies ist in der Zinkblende in kleinen Blättchen, bei denen (0001) parallel s liegt, vorhanden. Er spielt hier dieselbe Rolle wie der Glimmer in krystallinen Schiefen. Vf. versucht das Vork. als Entmischung aus Zinkblende aufzufassen, wobei auch das Ni als Pentlaudit mitgerissen wurde. u. sich seinerseits im Magnetkies entmischt hat. Vf. vermutet, daß das ganze Erzlager einem starken Streß ausgesetzt war u. dadurch höhere Temp. eingetreten waren. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A 1928. 161—67. Hannover.) ENSZLIN.

J. W. Greig, *Über die Tatsachen, welche sich aus der Nichtmischbarkeit flüssiger Silicate im Laboratorium und in den Gesteinen von Agate Point, Ontario, ergeben*. Eingehen auf die Arbeit von TANTON (vgl. C. 1928. I. 1014) u. Kritik derselben. Was TANTON auf Nichtmischbarkeit der Laven von Agate Point zurückführt, läßt sich ohne diese Hypothese viel einfacher erklären. Die Knollen u. Schichten u. ihre Verteilung in den Gesteinen, haben nie in ihrer jetzigen Zus. im Magma existiert, sondern entstanden erst nach dem Ausbruch u. drangen in die Spalten des erkalteten Magmas ein. Vf. konnte auch durch mkr. Unters. keine Nichtmischbarkeit in fl. Zustand beobachten. (Amer. Journ. Science [Silliman] [5] 15. 375—402. Geophysikal. Lab. Carnegie Inst. of Washington.) ENSZLIN.

M. Frank, *Lateritische Substanzen in marinen Kalken*. Die petrograph. u. chem. Unters. sprechen dafür, daß die Bohnerztonne der Schwäb. Alb als Verwitterungsrückstände oberjurass. Kalke zu betrachten sind. Die Wasser versickern in den Kalkgesteinen u. setzen dort die Tonsubstanz ab. Die Bohnerze selbst bilden sich durch Anreicherung des Fe-Geh. in den Tonen. Der Bohnerzlehm wurde nicht durch das Tertiärklima neu gebildet, sondern in der Hauptsache nahezu unverändert übernommen. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. B 1928. 273—91. Stuttgart, Min.-Geol. Inst. d. Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

L. Pustowalow und M. Smirnow, *Über die Cenoman-, Mergel“ des Dnjestrufers*. Der sogenannte Mergel entsteht durch Ersatz des CaCO_3 durch opalartiges Mineral. Nach den chem. Analysen u. der opt. Unters. halten es Vf. für einen „argilogen. Tripel“. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A 1928. 185—92. Moskau, Mineralog. Inst. d. I. Univ.) ENSZLIN.

A. Lacroix, *Die Zusammensetzung der Basaltlaven in Indochina*. Die tertiären u. nachtertiären Eruptivgesteine Indochinas bestehen durchweg aus Kalk-Alkali-Basalten. Beschreibung derselben mit Angaben von mehreren Analysen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 985—91.) ENSZLIN.

Hellmers, *Die Kohlenstoffverbindungen des Magmas*. Das Thema der Vorkk. von Carbiden im Magma u. deren Umsetzung mit W. zu CH_4 bzw. C_2H_2 wird behandelt u. dabei festgestellt, daß die KW-stoffe, von denen letzterer von MOISSAN für die Bldg. von Erdöl angeführt wird, wahrscheinlich nicht aus Carbiden entstehen, da sie bei dem F. des Magmas noch weitgehend dissoziiert sind, bzw. überhaupt nicht beständig sind, nach Formeln sich bilden entsprechend $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$. Bei höherer Temp. spielt sich der 2. Vorgang ab, bei tieferer Temp. der erste. Die Bldg. von CO erfolgt hauptsächlich nach der Gleichung $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Ein bitumenhaltiger Basalt wurde untersucht. Das Bitumen war beim Erhitzen auf 230° abdestilliert u. verkohlt, kann also nicht aus dem Basalt stammen, welcher erst bei 800° schmilzt. Das Bitumen stammt wahrscheinlich aus darunter liegenden Schichten u. setzte sich beim Erkalten des Magmas wieder ab. Ebenso verhält es sich bei dem Vork. einer asphaltartigen Substanz in dem Porphyrit von Birkenfeld. Diese schmilzt bei 185° u. verkohlt bei 300 bis 350°. In einer Druze aus dem Schwarzwaldgranit ist das Bitumen ebenfalls später erst in das Gestein gelangt u. nicht durch Polymerisation entstanden. Der einwandfreie Nachweis einer Entstehung des Erdöls aus dem Magma hat bis jetzt infolge der Unbeständigkeit der KW-stoffe bei höherer Temp. nicht erbracht werden können. (Ztschr. angew. Chem. 41. 342—43. Berlin, Preuß. Geolog. Landesanstalt.) ENSZLIN.

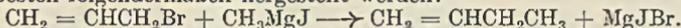
A. Pereira Forjaz, *Spektrochemie der portugiesischen Mineralwässer; das Wasser von Gerez*. In dem W. von Gerez (Bica) wurde mit Hilfe des Quarzspektrographen die Elemente Ge, Cs, Ag u. Pb nachgewiesen. Betrachtet man Ge-haltige Mineralwässer als primären Ursprung, so ist dies für die Quelle von Gerez nachgewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1366—67.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

M. S. Kharasch und Otto Reinmuth, *Das Elektron in der organischen Chemie. I. Die Elektronenvorstellung von der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome vom Standpunkt der Theorie der partiellen Polarität.* (Vgl. M. S. KHARASCH u. Mitarbeiter, C. 1925. II. 1673. 1926. I. 1774. 1927. I. 1153). — Gekürzte Darlegung. (Journ. chem. Education 5. 404—18. Maryland, Univ., Coll. Park.) BÖTTGER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über das Gesetz der Periodizität.* III. Mitt. Nach Versuchen von **A. Rawikowitsch**, **V. Opotzky**, **E. Putjata** und **M. Diakowa**. (II. vgl. C. 1927. II. 1684.) Die Unabhängigkeit der Aktivitätskurven organ. Halogenverb. von dem individuellen Charakter der Reaktive sowie von selbst bedeutenden Schwankungen der Temp. u. der Konz. tritt deutlich beim Vergleich der Messungen der Vff. mit der Arbeit von TRONOW (C. 1927. II. 1145) hervor. — Die untersuchten Kurven spiegeln danach das tatsächliche Verhältnis der Affinität wieder. Dies wird auch durch den geringen Einfluß des Mediums auf den Charakter der Kurven bestätigt. — Die Kurven für die Einw. des Ag fallen in vielen Fällen mit den Kurven für die Reaktive der ersten Gruppe zusammen. — Das wichtigste, den Charakter der Kurven bestimmende Moment ist die Sprengung der Bindung C-Halogen. — 1. Halogenderivv. des Methans, des Toluols u. der Essigsäure. Die meisten Beziehungen der bromierten Essigsäuren sind die gleichen wie bei den früher untersuchten chlorierten Essigsäuren. — Bei den Methanderivv. fällt die Aktivitätskurve fast zusammen mit der früher für die erste Gruppe der Reaktive studierten; auf die Toluol- u. Essigsäurederivv. wirkt indessen das Ag anders. — In einem 2. Abschnitt der Arbeit werden O-Verb. in einem 3. der Fall der Verdoppelung von Funktionen behandelt. — Einzelheiten sind aus den Figuren, Tabellen u. Ausführungen des Originals zu ersehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 845—54.) BUSCH.

Howard J. Lucas und Robert T. Dillon, *Die Synthese des 1-Butens.* 1-Buten kann am besten folgendermaßen hergestellt werden:



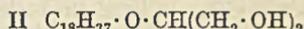
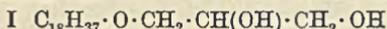
Es ist aber nicht vorteilhaft, das Allylbromid langsam zur äth. Lsg. des GRIGNARD-Reagens zuzufügen, da in diesem Falle die Temp. der Lsg. für einen raschen Rk.-Verlauf nicht hoch genug ist u. der KW-stoff im Ä. II. ist, so daß die Abtrennung sich mehr oder weniger schwierig gestaltet. Außerdem ist die Entfernung des Rk.-Prod. so schnell wie möglich durchzuführen, um Isomerisation tunlichst zu vermeiden. Am besten wird das GRIGNARD-Reagens vorher im Ölbad auf 130° erhitzt, damit soviel als möglich Ä. entfernt wird, u. Allylbromid bei 70° unter Rühren zugefügt. Die Reinigung des Butens vom Ä. erfolgt am wirksamsten mit einer wss. 37%ig. Lsg. von Perchlorsäure, die nahezu das 2^{1/2}-fache ihres Volumens vom Ä. löst, während sie nur 15% ihres Volumens an gasförmigem Buten absorbiert. Die Endreinigung wird durch fraktionierte Dest. mittels einer auf —15 bis —18° gekühlten Kolonne durchgeführt. Es wurden 40% reines 1-Buten erhalten. *Dibromid*: Kp.₅₀ 80,5—80,7°; n_D²⁰ = 1,5071 (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1460—64. Pasadena [Calif.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

C. C. Coffin und O. Maass, *Die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften des α-, β- und γ-Butylens und des n- und Isobutans.* (Vgl. C. 1922. I. 255 u. 1928. I. 1643.) α-Butylen wird durch die Rk. von n-Butyljodid mit einem Überschuß an alkoh. KOH erhalten. Da P₂O₅ stark polymerisierend wirkt, mußte die Trocknung u. Reinigung durch Kältekondensation u. darauffolgende Dest. erfolgen. Kp. —6,1°. *Dibromid*, Kp. 166°. — β-Butylen. Darst. nach KING (C. 1920. I. 700) aus n-Butylalkohol. Trennung vom α-Isomeren erfolgte durch fraktionierte Dest. Kp. 1,0°. *Dibromid*, Kp. 158°. — γ-Butylen. Darst. durch Dehydratation des Isobutylalkohols durch Tonerde bei 250 bis 300°. — n-Butan. Darst. durch katalyt. Hydrierung von α- u. β-Butylen über einem Ni-Katalysator bei 150—200°. — Isobutan. Darst. durch katalyt. Hydrierung von γ-Butylen analog vorst. Verb. — Von diesen 5 Verb. wurden die Dampfdrucke, DD. u. Oberflächenspannungen über ein weites Temp.-Bereich gemessen u. mit den aus der Literatur entnommenen Daten für die anderen Homologen verglichen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1427—37. Montreal, Canada, Univ.) KINDSCHER.

Charles Prévost, *Erythren und seine Dibromide.* Durch katalyt. Dehydratisierung von Methylvinylcarbinol dargestelltes Erythren, CH₂:CH·CH:CH₂, zeigte Kp. —4,75°, D.₄²⁰ 0,650, n_D²⁰ = 1,422, E M = +1,36. Es liefert mit 1 Br₂ in Chlf. bei —20° oder in CH₂Cl bei —90° fast ausschließlich das bekannte *trans*-1,4-Dibromid, CH₂Br·CH:CH·CH₂Br (I), F. 54°, Kp.₁₀ 85° bei schneller Dest., in Übereinstimmung mit THIELE

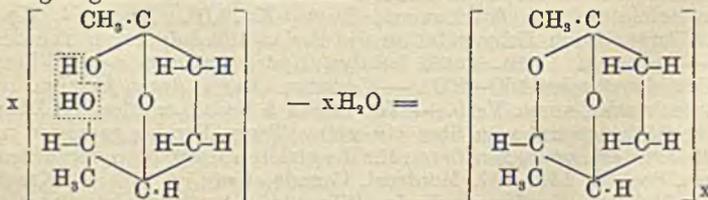
(LIEBIGS Ann. 308 [1899]. 333) abweichend von GRINER (Compt. rend. Acad. Sciences 117 [1893]. 553). Denn es entsteht keine Spur des cis-Isomeren, sondern nur wenig *1,2-Dibromid*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ (II), u. zwar wahrscheinlich infolge Umlagerung von I. Denn I u. II sind desmotrop. Wird I an einer Kolonne unter 10 mm auf ca. 85° erhitzt, so dest. zwischen 52 u. 81° langsam ein Prod. von gleicher Zus. über. Der gegen 52° übergehende Anteil liefert nach Rektifizierung reines II, Kp.₁₀ 52°, D.₄²¹ 1,865, $n_D^{21} = 1,541$, $E_M = +0,37$. II lagert sich bei 20° langsam, bei 100° schnell in I um, aber umkehrbar, wie ja die Darst. von II beweist. Das bei 20° völlig feste Gleichgewichtsgemisch zeigt F. 40—48°. Bei 100° scheint das Gemisch ca. 5% II zu enthalten. — Diese Desmotropie wird durch die Tautomerie von I bestätigt. Denn I liefert bei mehreren Rkk. zugleich 1,4- u. 1,2-Derivv., aber nicht etwa in dem dem Dibromidgemisch entsprechenden Verhältnis. So entsteht mit Na-Acetat bei 100° fast nur *1,4-Diacetin*, dagegen mit wss. Alkali bei 100° neben dem *1,4-Glykol* fast 40% *Erythrol*, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, ferner sehr wenig *Crotonaldehyd*. Diese Tautomerie von I, die Desmotropie von I u. II u. die Bldg. von Crotonaldehyd sind besondere Fälle von Allyl- u. Enolaldehydumlagerung, welche durch die Theorie der Synionie (C. 1928. I. 672) gut erklärt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1209—11.) LINDENB.

Isidor Morris Heilbron und William Morgan Owens, *Die unverseifbaren Stoffe des Öles aus Fischen der Unterklasse Elasmobranchii*. IV. *Die Feststellung der Struktur der Selachyl- und Batylalkohole als Monoglycerinäther*. (III. vgl. C. 1927. I. 1283.) TSUJIMOTO u. TOYAMA (C. 1922. I. 878) haben gezeigt, daß der *Batylalkohol* das gesätt. Dihydroderiv. des *Selachylalkohols* darstellt u. eine Bruttoformel von $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_3$ oder $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_3$ errechnet. Die vorliegende Arbeit behandelt die Konst. des *Batylalkohols*, aus dem Lebertran von *Centrophorus granulosus*. Die Beobachtung von WEIDEMANN (C. 1927. I. 470), welcher durch Zeiselbest. eine Methoxylgruppe gefunden hatte, konnte nicht bestätigt werden, dagegen wurde mit HJ das Auftreten von Octadecyljodid festgestellt, so daß der *Batylalkohol* als Monoglycerinäther des Octadecylalkohols I oder II aufzufassen ist.



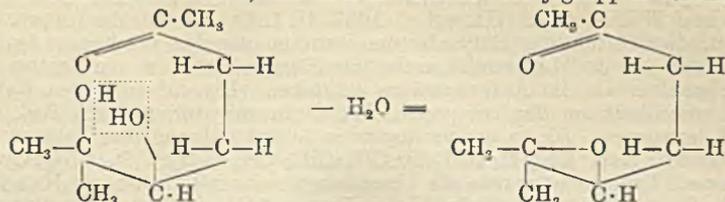
Versuche. Der sich im Lebertran nach Abdestillieren des Squalens bei 3 mm befindliche *Batylalkohol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_3$, zeigt aus A. den F. 69—70°, *Phenylurethan*, $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{O}_5\text{N}_2$, aus Bzl. u. A. F. 98°, *p-Nitrobenzoat*, aus Methylalkohol F. 53—54°. Aus dem mit HJ entstehenden Octadecyljodid wurde mit alkoh. NaOCH_3 der *Octadecylmethyläther*, $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$, aus Ä.-Methylalkohol F. 30—31° gewonnen. Zur Identifizierung des Jodids, F. 33°, dienten ferner das Octadecan, F. 28—29° u. Octadecylalkohol, F. 57—58°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 942—47. Liverpool, Univ.) TAUBE.

Harold Hibbert und C. Pauline Burt, *Untersuchungen über Reaktionen der Kohlehydrate und Polysaccharide*. XIII. *Eigenschaften der γ,δ -Dioxy-carbonylderivate und ihre Beziehungen zur Polymerisation der Polysaccharide*. (XII. vgl. C. 1928. I. 323.) Früher war die wichtige Rolle der Hydroxylgruppen in γ,δ -Stellung zu einer Carbonylgruppe gezeigt worden. Solche Verb. zeigen die Neigung, ein Mol. H_2O zu verlieren u. hochpolymere Prodd. zu bilden. *Methyl- γ,δ -dioxyamylketon* (I) zeigt ein ähnliches Verhalten wie das früher untersuchte *Methyl- γ,δ -dioxybutylketon*. In Ggw. einer Spur konz. H_2SO_4 verliert es bei ca. 90° leicht 1 Mol. H_2O pro Mol. Keton, u. gibt eine viscosc, harzige Verb., die ein Polymerisationsprod. ist, das in Bzl. das Mol.-Gew. 553—590 hat. Nimmt man für I die Butylenoxydstruktur an, so mag sich die Umwandlung folgendermaßen vollziehen:



Die Bldg. ist wahrscheinlich der Umwandlung der *Glykose* in *Cellulose* analog. Unter den gleichen Bedingungen verliert *Methyl- γ,δ -dioxyisovalerylketon* leicht 1 Mol. H_2O von den γ,δ -Hydroxylgruppen unter Bldg. eines 1: 2-Oxyds, u. zeigt prakt. keine Neigung zur Dehydratation bzgl. der Carbonylgruppe. Der Grund für dieses unter-

schiedliche Verhalten ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der Änderung des Valenzwinkels des C-Atoms zu suchen, mit dem die beiden Methylgruppen verknüpft sind.



Versuche. *Methyl- γ , δ -dioxyamylketon*. Crotonaldehyd wurde nach CHARON (Ann. Chim. [7] 17 [1899]. 217) zu Crotylalkohol (Kp. 116—118°) reduziert, dieser in Crotylbromid (Kp. 101—105°) übergeführt, u. letzteres mit Acetessigsäureäthylester (+ Na) zum Crotylacetessigsäureäthylester (Kp.₃₆ 135—139°) kondensiert. Bei der Verseifung dieser Verb. mit 10%ig. alkoh. KOH entstand *Hepten-2-on* (Kp. 150 bis 152°), das bei der Oxydation mit 2%ig. wss. Ba-Permanganatlsg. Methyl- γ , δ -dioxyamylketon ergab. Schwach gelbe Fl., Kp.₁₀ 139—143°. Liefert mit H₂SO₄ ein Harz vom Mol.-Gew. 553—590 in Bzl., 3706 in Campher. — *Methyl- γ , δ -dioxyisovalerylketon*. Darst. durch Oxydation von *Methylheptenon* mit verd. KMnO₄-Lsg. oder aus dem gleichen Keton durch Überführung in *Methylheptenonoxyl* (Kp. 148—150°) mittels Benzoylhydroperoxyd u. Einw. von H₂O. F. 67—68°. Bei Einw. von Wärme (150°) oder H₂SO₄ entsteht das Methylheptenonoxyl u. etwas Harz. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1411—16. Montreal, Canada, Univ.) KINDSCHER.

N. Zelinsky und K. Lawrowsky, *Öl-, Palmitin- und Stearinsäure als Mutter-substanzen des Erdöls*. (Vgl. ZELINSKY, C. 1927. II. 2763.) Die l. c. beschriebenen Verss. mit Cholesterin wurden auf Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure übertragen. — Ölsäure wurde mit 30% AlCl₃ bis auf 150° erhitzt, wobei unter CO₂-Entw. ca. 10% brennbare Gase, welche KMnO₄ entfärben, 60—65% fl. Destillat (blaugrün fluoreszierend) u. 20—25% Pech erhalten wurden. Destillat zeigte nach Waschen mit KOH, W. u. Trocknen D.₄²⁰ 0,9280. 600 g dieser fl. Prodd. lieferten, in Ggw. von Alkali mit Dampf dest., 155 g flüchtige Prodd., zwischen 35 u. 250° sd. Von diesen wurde durch konz. H₂SO₄ ca. 1/3 absorbiert; sie enthalten also mehr ungesätt. KW-stoffe als die entsprechenden Öle aus Cholesterin. Aus dem nicht absorbierten Teil wurde durch Hydrieren, Behandeln mit H₂SO₄ usw. eine Fraktion von Kp. 70—160°, D.₄²⁰ 0,7149, n_D²⁰ = 1,4036 isoliert, erinnernd an ein Bzn., in dem Paraffine vorherrschen, zum Unterschied von dem aus Cholesterin gewonnenen Bzn. Fraktion 119—125° gab mit Br sehr wenig Tetrabrom-o-xytol, einen geringen Geh. an 1,2-Dimethylcyclohexan anzeigend. Der mit W.-Dampf nicht flüchtige Anteil obiger fl. Prodd. wurde unter 12 mm in mehrere Fraktionen zwischen 108 u. 310° zerlegt. Hexahydroaromat. KW-stoffe sind nicht zugegen, denn einige hierauf untersuchte Fraktionen blieben bei der dehydrierenden Katalyse über Pt-Kohle bei 300° unverändert. Es liegen also andere Cycloparaffine vor. Die niederen Fraktionen sind den früher von IPATIEV durch Kondensation des Äthylens erhaltenen entsprechenden Fraktionen ähnlich. Bemerkenswert ist, daß AlCl₃ aus Ölsäure nur fl. Paraffin-KW-stoffe entstehen läßt. — Palmitin- u. Stearinsäure werden durch AlCl₃ viel schneller zers. als Ölsäure. Hauptprod. aus Palmitinsäure (60%) war eine Fraktion 240—360° (10 mm), kristallin., nach Reinigung mit KOH u. H₂SO₄ aus A., F. 79,5°, Mol.-Gew. 412, Gemisch von Paraffinen. Stearinsäure lieferte 60% eines ähnlichen Prod., 140—300° (10 mm), F. 80,5°, Mol.-Gew. 511. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1054—57. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

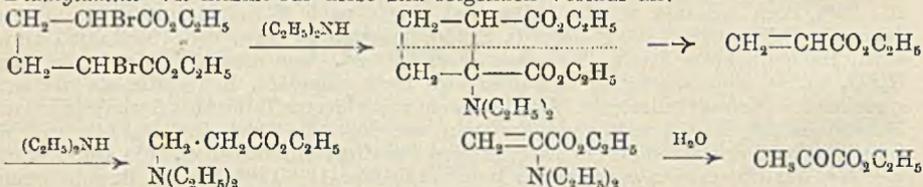
Raymond M. Hann und George S. Jamieson, *Darstellung und Eigenschaften der 2-Methyl-5-isopropylphenylamide einiger höheren Fettsäuren*. Laurinsäure-2-methyl-5-isopropylphenylamid. Darst. ebenso wie die folgenden Verbbs. aus dem Säurechlorid u. 2-Methyl-5-isopropylanilin (Cymidin) u. Krystallisation aus A. F. 82—83. — Myristinsäure-2-methyl-5-isopropylphenylamid, F. 88—89°. — Palmitinsäure-2-methyl-5-isopropylphenylamid, F. 90—91°. — Stearinsäure-2-methyl-5-isopropylphenylamid, F. 93 bis 94°. — Arachinsäure-2-methyl-5-isopropylphenylamid, F. 81—82°. — Lignocerin-säure-2-methyl-5-isopropylphenylamid, F. 84—85°. — Laurylchlorid, Kp.₄₇ 175—176°. — Myristylchlorid, Kp.₂₂ 179—180°. — Palmitylchlorid, Kp.₂₀ 199—200°. — Arachin-säure, C₂₀H₄₀O₂, F. 76—77°. — Lignocerin-säure, C₂₂H₄₂O₂, F. 80—85,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1442—43. Pittsburgh [Penn.], Dep. of Agricult.) KINDSCHER.

Sarbani Sahay Guha Sircar, *Der Einfluß von Gruppen und assoziierten Ringen auf die Stabilität einiger heterocyclischer Ringsysteme. IV. Die substituierten Butyro- und Valerolactone.* (III. vgl. C. 1927. II. 1349.) Die für die Unters. benötigten mono- u. disubstituierten Butyrolactone wurden aus den trockenen Ag-Salzen der Glutarsäuren mit Jod hergestellt, wobei ein Säureanhydrid u. ein Lacton mit einem C-Atom weniger als die Ausgangssäure entstehen. Die substituierten Valerolactone wurden vorteilhaft aus den entsprechenden Glutaranhydriden durch Red. mit Na u. absol. A. gewonnen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lactone tragen die Substituenten: H·H; CH₃·H; C₂H₅·H; CH₃·CH₃; CH₃·C₂H₅; C₂H₅·C₂H₅; Cyclopentan; Cyclohexan. Untersucht wurde die Verseifungsgeschwindigkeit nach HENRY (Ztschr. physikal. Chem. 10 [1892]. 96) in $\frac{1}{200}$ -n. Lsg. in 25 $\frac{1}{10}$ A. Unter den Butyrolactonen ist das Diäthylbutyrolacton, unter den Valerolactonen das Cyclopentanspirovalerolacton am stabilsten. (Vgl. die Tabelle im Original.)

Versuche. Das Silbersalz der entsprechenden Glutarsäure wurde mit Sand u. Jod 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100—150° erhitzt, das Prod. mit Ä. ausgezogen, mit K₂CO₃-Lsg. ausgeschüttelt u. destilliert. Neu: β -Methylbutyrolacton, C₅H₈O₂, Kp.₁₂ 88°. Ag-Salz; β -Äthylbutyrolacton, C₆H₁₀O₂, Kp.₁₂ 99°. Ag-Salz; β -Methyl- β -äthylbutyrolacton, C₇H₁₂O₂, Kp.₁₀ 98°. Ag-Salz; β , β -Diäthylbutyrolacton, C₈H₁₄O₂, Kp.₁₂ 117°. Ag-Salz; β -Cyclopentanspirobutyrolacton, C₈H₁₂O₂, Kp.₁₁ 120—121°. Ag-Salz; β -Cyclohexanspirobutyrolacton, C₉H₁₄O₂, Kp.₁₁ 138°. Ag-Salz. Durch Red. der entsprechenden Glutaranhydride in sd. A. mit 4 Moll. Na: β -Methylvalerolacton, C₆H₁₀O₂, Kp.₁₂ 90°. Ag-Salz; β -Äthylvalerolacton, C₇H₁₂O₂, Kp.₁₂ 104°. Ag-Salz; β -Methyl- β -äthylvalerolacton, C₈H₁₄O₂, Kp.₁₀ 122°. Ag-Salz; β , β -Diäthylvalerolacton, C₉H₁₆O₂, Kp.₁₅ 143—144°. Ag-Salz; β -Cyclopentanspirovalerolacton, C₈H₁₄O₂, Kp.₁₂ 146° (Anhydrid Kp.₁₂ 176—178°, F. 68°). Ag-Salz; β -Cyclohexanspirovalerolacton, C₁₀H₁₆O₂, Kp.₁₀ 158—159° (Anhydrid, Kp.₁₅ 186°, F. 73°), Ag-Salz. (Journ. chem. Soc., London 1928. 898—903. London, Imp. Coll.)

TAUBE.

Reynold C. Fuson, *Die Spaltung des α , α' -Dibrom-adipinsäure-diäthylesters durch Diäthylamin.* Vf. nimmt für diese Rk. folgenden Verlauf an:



Tatsächlich konnte Brenztraubensäureester erhalten werden. Daneben entsteht β -Diäthylaminopropionsäureäthylester. Um festzustellen, ob α -Diäthylaminoacrylsäureäthylester gebildet wird, wurde die Zers. in normaler Weise durchgeführt u. die Prodd. unter Ausschluß von H₂O u. HCl isoliert. In diesem Falle wurde kein Brenztraubensäureester erhalten. Das einzige Prod. war eine Fl. vom Kp.₅₋₆ 76—82°, dem angenäherten Kp. des reinen β -Diäthylaminopropionsäureäthylesters. Da vermutet wurde, daß es sich um ein Gemisch dieser Verb. mit α -Diäthylaminoacrylsäureäthylester handelte, wurde das Prod. mit verd. HCl behandelt u. es wurde tatsächlich β -Diäthylaminopropionsäureäthylester u. Brenztraubensäureäthylester erhalten.

Versuche. Brenztraubensäureäthylester. Aus Meso- α , α' -dibromadipinsäure (F. 67°) u. Diäthylamin. Kp. 155°. Phenylhydrazon, F. 117—117,5°. Semicarbazon, F. 205°. Daneben entsteht β -Diäthylaminopropionsäureäthylester, der auch aus β -Brompropionsäureäthylester u. Diäthylamin erhalten wurde. Kp.₄ 63—65°; $d^{20} = 0,9095$; $n_D^{22} = 1,4266$. Bei gewöhnlichem Druck dest. zersetzt sich der Ester in Diäthylamin u. Acrylsäureäthylester. — α -Diäthylaminopropionsäureäthylester. Aus α -Brompropionsäureäthylester u. Diäthylamin. Kp.₇₆₀ 178—183°, Kp.₃₋₄ 50—52°; $d^{20} = 0,9077$; $n_D^{22} = 1,4228$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1444—49. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

Maurice Nicloux, *Oxydation der Glykose in alkalischer Lösung durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft: Bildung von Kohlenoxyd.* Vf. hat untersucht, welche Veränderung ein bestimmtes Vol. O in Berührung mit einer alkal. Lsg. von Glykose erleidet, u. gefunden, daß sich hierbei Kohlenoxyd bildet. Lsg. von 250 mg Glykose in 50 ccm verd. Alkali evakuiert, in einem Wasserbad auf bestimmte Temp. gebracht, 50 ccm O eingeführt, kräftig geschüttelt ohne Sinken der Temp., darauf überschüssigen O mittels Hydrosulfit absorbiert. Es verbleibt CO u. wenig N; gebildetes CO₂ befindet

sich in der alkal. Lsg. Eine Reihe von Verss. ergab, daß das Maximum an CO, nämlich 1,6—1,7 ccm, bei ca. 84°, einer Alkalinität von ca. 0,1-n. u. 5—6 Min. langem Schütteln entsteht. Dasselbe Resultat wurde mit dem entsprechenden Vol. Luft erhalten. Eine andere Versuchsreihe, vorgenommen zwischen den Temp. 81 u. 92°, ergab, daß der O-Verbrauch bei ca. 84° ein Maximum (23,1 ccm) durchläuft u. die Bldg. von CO₂ mit der Temp. steigt. Von den in den 250 mg Glykose enthaltenen 100 mg C werden ca. 3,5 mg in Form von CO + CO₂ gefunden, u. auf 3 Voll. CO₂ bildet sich ca. 1 Vol. CO. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1218—20.)

LINDENBAUM.

William Lloyd Evans und **James Edwin Hutchman**, *Der Mechanismus der Kohlehydratoxydation*. VIII. *Die Wirkung des Kaliumhydroxyds auf Fructose*. (VII. vgl. C. 1928. I. 1848.) Früher war gezeigt worden, daß die Temp. u. die Konz. des Alkalis Faktoren sind, die einen deutlichen Einfluß auf die Menge der Rk.-Prodd. bei der Oxydation von Glykose, Fructose, Mannose u. Galaktose mit KMnO₄ in wss. Lsgg. von KOH ausüben. Weiterhin ergab sich, daß die Rk.-Prodd. der Einw. von wss. Lsgg. des KOH auf Glykose u. Galaktose, unter bestimmten Temp. u. Alkalikonz.-Verhältnissen in Abwesenheit von KMnO₄, zeigen, daß das Gleichgewicht des reagierenden Systems leicht durch eine Änderung einer oder beider experimenteller Faktoren gestört wird. Auf Grund der Tatsache, daß Fructose in alkal. Lsgg. teilweise zu Glykose übergeführt wird, erschien es interessant, ob diese Ketoexose dasselbe Verhalten gegen KOH zeigt, als es bei Aldohexosen durch EVANS, EDGAR u. HOFF (C. 1927. I. 64) beobachtet worden war. Wenn Hexose-3,4-endiol in alkal. Lsgg. geeigneter Konz. unter Sprengung der Doppelbindung 2 Moll. Glycerinaldehyd bildet, dann müßten die Rk.-Prodd. aus Fructose dieselben als die aus Glycerinaldehyd unter ähnlichen Bedingungen sein u. sie sollten dieselben allgemeinen Beziehungen zueinander, u. zu den wechselnden experimentellen Bedingungen zeigen. Die Vers.-Ergebnisse der Vff. hinsichtlich der Bldg. von *Milchsäure*, *Essigsäure* u. *Ameisensäure*, sowie derjenigen von *Brenztraubensäurealdehyd* stehen damit in Einklang. Der maximale Geh. an Brenztraubensäurealdehyd tritt bei angenähert der gleichen Alkalinormalität auf, bei der merkliche Mengen Milchsäure zuerst beobachtet wurden. Das Maximum der Bldg. von Brenztraubensäurealdehyd aus Fructose bei 25° war annähernd bei 1/1-n. u. bei 50° 0,5-n. Dies gilt auch für *Glycerinaldehyd*, *Dioxyaceton* u. *Galaktose*. Der Unterschied in den maximalen Ausbeuten an Brenztraubenaldehyd aus Fructose u. Glykose müssen wegen des Unterschieds in der Konz. des Glycerinaldehyds in jedem Falle verschieden sein, da die Gleichgewichte im Falle dieser Kohlenhydrate nicht ident. sind. Maximale Ausbeuten an Essig- u. Ameisensäure wurden bei Fructose ebenso erhalten, wie sie bei Glykose beobachtet worden waren. Die quantitativen Unterschiede werden wahrscheinlich durch die Unterschiede in den bereits erwähnten Gleichgewichtsbedingungen verursacht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1496—1503. Columbus, Ohio, Univ.)

KIND.

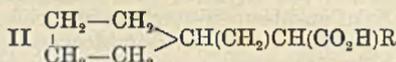
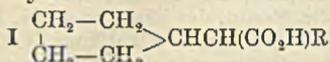
Gabriel Bertrand und **Georges Nitzberg**, *Über die Ketonfunktion der α-Glykoheptulose*. (Vgl. C. 1928. I. 2594.) Vff. beweisen, daß die l. c. beschriebene *α-Glykoheptulose* (I) eine Ketose ist. — Zunächst gibt I sehr leicht schon bei schwachem Erwärmen in verd. HCl folgende Farbrkk.: Mit Orcin rotviolett, dann blauer Nd.; mit Phloroglucin gelb, dann gelbbrauner Nd.; mit Resorcin rosa, dann rotbraun u. ebensolcher Nd. Diese Rkk. liefern Aldosen erst in konz. HCl. — I zeigte nach 3-tägigem Stehen mit überschüssigem Bromwasser u. Wegkochen des Br keine Änderung seines Red.-Vermögens, während Aldosen unter gleichen Bedingungen glatt zu Säuren oxydiert werden. — Bei Red. mit Na-Amalgam liefern Aldosen nur einen, dagegen Ketosen 2 mehrwertige Alkohole. Lsg. von 20 g I in 100 ccm W. mit 1500 g 2,5%ig. Na-Amalgam bei 30—35° behandelt, dabei mit ca. 40%ig. H₂SO₄ schwach sauer gehalten, neutralisiert, A. zugesetzt, Filtrat vom Na₂SO₄ im Vakuum stark eingeengt, Rückstand mit A. ausgekocht. Extrakt lieferte nach starkem Einengen im Vakuum zuerst ca. 10 g krystallin. Prod., nach Krystallisieren aus 80-gradigem A. F. 144°. Dies ist ein neuer Heptit, den Vff. *Glykoheptulit* nennen. Aus der Mutterlauge wurden nach Einengen u. Fällen mit A. 3,5 g *α-Glykoheptit* isoliert, Nadeln aus 80-gradigem A., F. 129—130°. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1172—75.)

LINDENBAUM.

Randolph T. Major und **Elmer E. Fleck**, *Eine neue Methode zur Darstellung von O,N-Dialkylhydroxylaminen*. *Oxyurethan* wurde mit etwas mehr als 2 Moll. Dialkylsulfat alkyliert u. zwar in alkal. Lsg. Eine kleine Menge gebildetes O-Alkyloxyurethan wurde durch Extraktion mit Alkali vom O,N-Dialkylhydroxylamin abgetrennt. Letztere Verb. wurde mit 50% alkoh. KOH hydrolysiert. Das freie O,N-Dialkylhydroxylamin wurde in HCl dest. u. in der gewöhnlichen Weise zurückerhalten. —

O,N-Dimethyloxyurethan, Kp. 150—155° (daneben entsteht *O*-Methyloxyurethan, Kp. 186—188°). Liefert bei der Hydrolyse *O,N*-Dimethylhydroxylamin vom Kp. 42—43° u. mit dem Hydrochlorid, F. 115—116°. — *O,N*-Diäthylxyurethan, C₂H₅ONC₂H₅·COOC₂H₅, Kp.₂₀ 107—112° (daneben entsteht *O*-Äthylxyurethan, Kp. 195—196°). Liefert bei der Hydrolyse *O,N*-Diäthylhydroxylamin vom Kp. 83° u. mit einem öligen Hydrochlorid. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1479—81. Princeton [N. J.], Univ.) KIND.

G. R. Yohe und Roger Adams, *Cyclopentylalkyllessigsäuren und ω-Cyclopentyl-äthylalkyllessigsäuren und ihre baktericide Wirkung gegen B. Leprae*. XI. (X. vgl. C. 1928. I. 3059.) Wie sich früher ergab, sind die Säuren mit der Carboxylgruppe am Ende der C-Kette nicht so wirksam, als die Isomeren mit der Carboxylgruppe nahe dem Ring. Letztere Verbb. sind leichter herzustellen. Säuren mit dem Cyclopentylring wurden vom Typus I u. II hergestellt. Bei I war R *n*-Heptyl bis *n*-Undeeyl, bei II Äthyl bis *n*-Octyl.



Die Säuren wurden durch Verseifen der Cyclopentylalkyl- u. Cyclopentyläthylalkylmalonsäureester gewonnen. *Cyclopentylbromid* wurde aus *Cyclopentanol* erhalten, das bei der katalyt. Red. von *Cyclopentanon* entsteht. *Cyclopentyläthanol* ergibt sich bei der Rk. von *Äthyloxyd* u. *Cyclopentyl-MgBr*. Die größte baktericide Wrkg. hatten Säuren mit 17 bis 18 C-Atomen. Die β-Cyclopentyläthylalkyllessigsäuren sind etwas wirksamer als die Cyclopentylalkyllessigsäuren, wie dies auch in der Cyclohexylreihe gefunden wurde. *Cyclopentylnonyllessigsäure* u. *Cyclopentyläthylheptylessigsäure* sind Isomere der *Dihydrohydrocarpsäure*, sind aber wirksamer als diese. Cyclopentylsäuren u. Cyclohexylsäuren sind bei gleichem Mol.-Gew. oder gleicher Länge der Seitenkette in ihrer Wrkg. sehr ähnlich, obgleich die Cyclohexylsäuren etwas besser abschneiden. Die baktericide Wrkg. ist durch die Ggw. einer Doppelbindung nicht merklich beeinflusst.

Versuche. *Cyclopentylbromid*. Aus *Cyclopentanol*. Kp.₄₅ 56°. — *Cyclopentyl-äthanol*, C₇H₁₄O. Kp.₂₄ 96,5—97°; n_D²⁰ = 1,4577; d₄²⁰ = 0,9180. — *Cyclopentyläthylbromid*, C₇H₁₃Br. Aus vorst. Verb. u. HBr (+ H₂SO₄). Kp.₁₉ 75—77°; n_D²⁰ = 1,4863; d₄²⁰ = 1,2860. — *Cyclopentylbutanol*, C₉H₁₈O. Aus vorst. Verb. Kp.₂ 88—92°; n_D²⁰ = 1,4613; d₄²⁰ = 0,9033. — *δ-Cyclopentylbutylbromid*, C₉H₁₇Br. Kp.₁₇ 110—111°. n_D²⁰ = 1,4820; d₄²⁰ = 1,1872. — *δ-Cyclopentylbutylcyanid*, C₁₀H₁₇N. Aus dem Bromid u. KCN. Kp.₁₇ 124—126,5°; n_D²⁰ = 1,4542; d₄²⁰ = 0,8887. — *δ-Cyclopentylpentansäure*, C₁₀H₁₈O₂. Aus vorst. Verb. Kp.₂ 124—128°; n_D²⁰ = 1,4594; d₄²⁰ = 0,9752. — *δ-Cyclopentylbutylmalonsäure*, C₁₂H₂₀O₄. Aus vorst. Bromid u. Malonsäureester. F. 121—124°. *Diäthylester*. Kp._{2,2} 154—160°; n_D²⁰ = 1,4493; d₄²⁰ = 0,9934. — *ε-Cyclopentylhexansäure*, C₁₁H₂₀O₂. Durch Erhitzen vorst. Säure auf 160—180°. Kp._{1,8} 133—135°. F. 33 bis 33,5°. n_D³⁵ = 1,4549; d₄³⁵ = 0,9518. — *Cyclopentylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 115—117°; n_D²⁰ = 1,4440; d₄²⁰ = 1,0325. — *Cyclopentyl-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp.₁ 143—146°; n_D²⁰ = 1,4548; d₄²⁰ = 0,9749. — *Cyclopentyl-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp.₁ 160—165°; n_D²⁰ = 1,4553; d₄²⁰ = 0,9659. — *Cyclopentyl-n-nonylmalonsäurediäthylester*. Kp._{0,8} 152—155°; n_D²⁰ = 1,4567; d₄²⁰ = 0,9617. — *Cyclopentyl-n-decylmalonsäurediäthylester*. Kp.₁ 169—171°; n_D²⁰ = 1,4571; d₄²⁰ = 0,9560. — *Cyclopentyl-n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.₁ 186—189°; n_D²⁰ = 1,4580; d₄²⁰ = 0,9522. — *Cyclopentyläthylmalonsäure* (II). F. 126,5. *Diäthylester*. Kp.₂ 125°; n_D²⁰ = 1,4478; d₄²⁰ = 1,0082. — *Cyclopentyläthyläthylmalonsäure*. F. 141—143°. *Diäthylester*. Kp._{1,9} 126—129°; n_D²⁰ = 1,4511; d₄²⁰ = 0,9924. — *Cyclopentyläthyl-n-propylmalonsäure*. F. 137—138°. *Diäthylester*. Kp._{1,7} 134—135°; n_D²⁰ = 1,4510; d₄²⁰ = 0,9873. — *Cyclopentyläthyl-n-butylmalonsäure*. F. 139—140,5°. *Diäthylester*. Kp._{1,8} 136—140°; n_D²⁰ = 1,4523; d₄²⁰ = 0,9783. — *Cyclopentyläthyl-n-amylmalonsäure*. F. 124—127°. *Diäthylester*. Kp._{1,1} 148—150°; n_D²⁰ = 1,4526; d₄²⁰ = 0,9688. *Cyclopentyläthyl-n-hexylmalonsäure*. F. 129,5—130°. *Diäthylester*. Kp.₁ 157—162°; n_D²⁰ = 1,4531; d₄²⁰ = 0,9624. — *Cyclopentyläthyl-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 172—174°; n_D²⁰ = 1,4541; d₄²⁰ = 0,9563. — *Cyclopentyläthyl-n-octylmalonsäurediäthylester*, Kp._{1,2} 182—184°; n_D²⁰ = 1,4548; d₄²⁰ = 0,9524. — *Cyclopentyl-n-heptylessigsäure*, Kp._{1,4} 155—160°; n_D²⁰ = 1,4594; d₄²⁰ = 0,9312. — *Cyclopentyl-n-octyllessigsäure*, Kp.₁ 166—169°; n_D²⁰ = 1,4609; d₄²⁰ = 0,9279. — *Cyclopentyl-n-nonylessigsäure*. F. 37—37,5°; Kp._{1,4} 177 bis 178,5°. — *Cyclopentyl-n-decyllessigsäure*. F. 34,5—36°; Kp._{1,7} 189—190,5°. — *Cyclopentyl-n-undecyllessigsäure*. F. 43,5—45,5°; Kp._{1,3} 193—197°. — *Cyclopentyläthyllessig-*

säure. Kp._{2,3} 115—118°; $n_D^{20} = 1,4575$; $d_4^{20} = 0,9849$. — Cyclopentyläthyläthyllessigsäure (II). Kp._{1,3} 122—124,5°; $n_D^{20} = 1,4590$, $d_4^{20} = 0,9602$. — Cyclopentyläthyl-n-propyllessigsäure. Kp._{1,9} 130—132°; $n_D^{20} = 1,4595$; $d_4^{20} = 0,9533$. — Cyclopentyläthyl-n-butyllessigsäure. Kp.₁ 136—137°; $n_D^{20} = 1,4608$; $d_4^{20} = 0,9435$. — Cyclopentyläthyl-n-amyllessigsäure. Kp._{1,9} 150—154°; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_4^{20} = 0,9360$. — Cyclopentyläthyl-n-hexyllessigsäure. Kp._{1,9} 157—161°; $n_D^{20} = 1,4616$; $d_4^{20} = 0,9303$. — Cyclopentyläthyl-n-heptylessigsäure. Kp.₂ 167—169°; $n_D^{20} = 1,4621$; $d_4^{20} = 0,9252$. — Cyclopentyläthyl-n-octyllessigsäure. Kp._{1,5} 173—175°; $n_D^{20} = 1,4629$; $d_4^{20} = 0,9210$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1503—08. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

G. B. Semeria und M. Milone, *Über katalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin in der Gasphase.* (Annali Chim. appl. 18. 68—77. — C. 1928. I. 2380.) RADT.

J. Reilly und J. J. Moore, *Einige Derivate des Benzyl-p-phenylendiamins.* Besser als nach der Methode von MELDOLA u. COSTE (Journ. chem. Soc., London 55. 590 [1889]) läßt sich Benzyl-p-phenylendiamin aus Benzylanilin u. diazotierter Sulfanilsäure über sein Sulfat gewinnen. Überschuß von HNO₂ bei der Diazotierung von Benzyl-p-phenylendiamin führt zur Bldg. eines Nitrosodiazoniumsalzes, aus dem das Azo-β-naphthol u. andere Derivv. erhalten wurden.

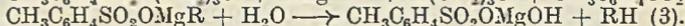
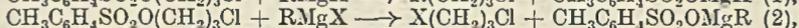
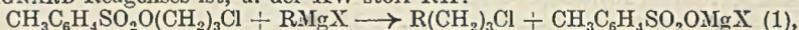
Versuche. Bei allmählichem Zusatz des festen Diazosalzes aus Sulfanilsäure zu einer Lsg. von Benzylanilin in Eg. scheidet sich der Farbstoff sofort als ziegelroter Nd. ab; das in k. W. wl. Na-Salz C₁₉H₁₆O₂N₃SNa bildet hell orangefarbige Flocken. Wird der Farbstoff mit SnCl₂ + konz. HCl reduziert, NaOH-Lsg. bis zur Wiederauflösung des Sn zugesetzt, die Lsg. mit Ä. extrahiert, die äth. Schicht mit W. gewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet u. mit äth. H₂SO₄ versetzt, so entsteht ein weißer, flockiger Nd. von p-Phenylendiaminsulfat. Zus. C₁₃H₁₄N₂·H₂SO₄; Reinigung durch Digerieren mit sd. Ä. Die freie Base C₁₃H₁₄N₂ scheidet sich aus Ä. in regulären hexagonalen Platten, F. 37°, ab. Bei der Diazotierung dieser Base mit überschüssiger HNO₂ werden 2 Moll. HNO₂ zur Bldg. eines l. Nitrosodiazoniumchlorids, C₆H₅CH₂N(NO)·C₆H₄·N=NCl, verbraucht, das sich mit alkal. β-Naphthol zu einem Nitrosoazo-β-naphtholderiv., C₂₀H₁₈O₂N₄, kondensiert, das durch Auflösung in Chlf. u. Zusatz von absol. A. zu der Chlf.-Lsg. in roten Prismen, F. 169—170°, erhalten wurde; die Azoverb. gibt die LIEBERMANNsche Nitrosork.; beim Erhitzen über den F. werden nitrose Gase entwickelt. Bei der Diazotierung von Benzyl-p-phenylendiamin u. Kupplung mit Chromotropsäure entsteht eine dunkelrote Lsg., u. daraus durch NaCl der Farbstoff, der Wolle purpurn anfärbt; beim Chromieren geht die Farbe in Schwarz über. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 116. Cork, Univ.) KRÜGER.

R. Herbert Edee, *Aliphatisch-aromatische Arsenverbindungen. II. β-Oxyäthylarsensäure und einige Arylarsenoäthanoole.* (I. vgl. C. 1927. I. 3066.) β-Oxyäthylarsensäure, H₂O₂AsCH₂CH₂OH (I). Darst. aus Äthylenchlorhydrin u. As₂O₃ in NaOH. Durch besondere Vorsichtsmaßregeln wurde eine nur W. u. A. enthaltende 85%_{ig}. Lsg. der Säure erhalten, aus der sie nach langem Stehen im Vakuumexsiccator über H₂SO₄ in großen Platten auskrystallisierte. F. 157—159°, krystallisiert mit 1 H₂O. — 4-Oxyphenylarsenoäthanol, (OH)C₆H₄As = AsCH₂CH₂OH. Aus vorst. Verb. u. 4-Oxyphenylarsensäure in verd. HCl durch Red. mit hypophosphoriger Säure. Oranges Pulver, l. in verd. Alkali. Liefert bei der Oxydation mit H₂O₂ in Alkali 4-Oxyphenylarsensäure u. β-Oxyäthylarsensäure zurück. — 4-Aminophenylarsenoäthanol, (H₂N)·C₆H₄As = AsCH₂CH₂OH. Aus Arsanilsäure u. I durch Red. mit hypophosphoriger Säure über das Hydrochlorid. — Bei der Red. der 4-Arsenophenoxyessigsäure u. I mit hypophosphoriger Säure (+ HCl) bei 60° entstand ein gelber, in Alkali l. Nd., der bei der Oxydation 4-Acetoxyphenylarsensäure lieferte. Blieb das Gemisch der Ausgangsmaterialien bei Zimmertemp. stehen, so bildete sich 4-Acetoxyphenylarsenoäthanol, C₁₀H₁₂O₄As₂ als gelber, in Alkali l. Nd. — 3-Amino-4-oxyphenyltetraarsenoäthanol, 3 (H₂N)-4-(OH)C₆H₄As = As·As = AsCH₂CH₂OH. Aus 3-Amino-4-oxyphenylarsensäure u. I durch Red. mit hypophosphoriger Säure (+ HCl) (15°). Oranges Pulver. — 4-Glycinphenyltetraarsenoäthanol, (HOOCCH₂NH)C₆H₄As = As·As = AsCH₂CH₂OH. Phenylglycin-p-arsensäure u. I durch Red. mit hypophosphoriger Säure (+ HCl) (10°). Oranges Pulver. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1394—99. Saint Paul [Minn.], Univ.) KINDSCHER.

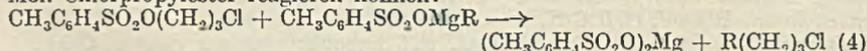
O. Wintersteiner und H. Lieb, *Über Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. I. 1023.) Während die Verss. zur Kondensation von p- u. m-Arsanilsäure mit Brombenzol nach ULLMANN (LIEBIGS Ann. 355 [1907]. 312) zur Darst. von Diphenylaminarsinsäuren erfolglos blieben, gelangen sie mit der

o-Arsanilsäure mit Amylalkohol als Lösungsm. — *Diphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{12}H_{12}O_3 \cdot NAs$, aus o-Arsanilsäure u. Brombenzol in Amylalkohol u. K-Carbonat in Ggw. von Spuren Kupferpulver u. Kupferjodür durch Erhitzen auf 130–140°. Die Säure krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln, F. 162°. — *Dinatriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_3NAsNa_2 + 6H_2O$. Das Krystallwasser wird im Vakuum abgegeben. — *Triphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{18}H_{16}O_3NAs$, entsteht wie vorher durch Erhitzen auf 160–170°. Aus A. farblose, prismat. Kryställchen, Zers. bei 150°. Erst nach dem Trocknen im Vakuum gibt sie ihr Krystalllösungsm. ab. — *Diphenyl-acetamid-o-arsinsäure*, $C_{14}H_{14}O_3NAs$, aus o-Acetarsanilsäure (F. 215°) u. Brombenzol. Prismat. Krystalle, Zers. bei 158°. — *p'-Bromdiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_3NBrAs$, aus o-Arsanilsäure u. p-Dibrombenzol. Fast farblose Nadeln, F. 80°. — Bei stärkerem Erhitzen bildet sich [*Bis-(p-brom-phenyl)-amino*]-*phenyl-o-arsinsäure*, $C_{18}H_{14}O_3NBr_2As$. Aus Aceton F. 215°. — *o'-Carboxydiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{13}H_{12}O_5NAs$, aus o-Arsanilsäure u. o-Brombenzoesäure. Aus Eg. farblose Nadeln, Zers. bei 237°. — *Na-Salz*, $C_{13}H_{11}O_5NAsNa$, mit wechselnden Mengen Krystallwasser. — *m'-Carboxydiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{13}H_{12}O_5NAs$, aus o-Arsanilsäure u. m-Brombenzoesäure. Aus verd. Eg. nadelartige Krystalle, Zers. bei 210°. — *p'-Nitrodiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, aus o-Arsanilsäure u. p-Bromnitrobenzol. Aus großen Mengen W. feine schwach gelbliche Nadeln, Zers. unscharf zwischen 245 u. 250°. Aus Eg. oder A. prismat., stark gelb gefärbte Formen. — *m-Nitrodiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, hellgelbe, glänzende Nadeln, Zers. bei 205–210°. — *o'-Nitrodiphenylamin-o-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, aus o-Arsanilsäure mit o-Bromnitrobenzol bei nicht zu starkem Erhitzen. Rötlichbraune Nadeln, Zers. bei 245°. *m'-Nitrodiphenylamin-p-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, aus m-Nitrodiphenylamin durch direktes Verschmelzen mit Arsensäure nach BÉCHAMPS. Hellgelbe Nadeln, Zers. über 330°. — *Na₂-Salz*, $C_{12}H_9O_5N_2AsNa_2 + 3H_2O$. — *o'-Nitrodiphenylamin-p-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, analog der vorigen aus o-Nitrodiphenylamin. Eigelbe Nadeln, Zers. bei 343°. — *Na₂-Salz*, $C_{12}H_9O_5N_2AsNa_2 + 6H_2O$. — *p'-Nitrodiphenylamin-p-arsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, feine, gelbe Nadeln, Zers. über 320°. Mit unterphosphoriger Säure lassen sich die drei Säuren zu den entsprechenden Arsenobenzolen reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1126–35, Graz, Univ.) FIEDLER.

S. S. ROSSANDER und C. S. MARVEL, *Die Reaktion von Grignardreagens mit γ -Chlorpropyl-p-toluolsulfonat. Eine Methode zur Verlängerung von Kohlenstoffketten um drei Kohlenstoffatome.* Werden äquimol. Mengen von $RMgX$ u. γ -Chlorpropyl-p-toluolsulfonat zusammengegeben, so entsteht das erwartete Prod. $R(CH_2)_3Cl$. Als Nebenprod. bildet sich aber das Dihalogenderiv. $X(CH_2)_3Cl$, in dem X das Halogen des GRIGNARD-Reagens ist, u. der KW-stoff RH:



Tritt Rk. 2 wirklich auf, so müßte die Verb. $CH_3C_6H_4SO_2OMgR$ mit einem anderen Mol. Chlorpropylester reagieren können:



Es wurden daher die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe gewechselt, u. bei 2 Moll. Chlorpropylester auf 1 Mol. GRIGNARD-Reagens konnte ein zufriedenstellender synthet. Prozeß erzielt werden. Die Ausbeuten waren gewöhnlich ca. 50%, wenn die höheren Alkyl-Mg-Halide benutzt wurden. Eine Rk. im Sinne 2 fand statt, wenn einfache Alkylester der p-Toluolsulfonsäure mit dem GRIGNARD-Reagens reagierten. So entstand aus *p-Toluolsulfonsäure-n-butylester* u. 1 Mol. *Benzyl-MgCl* *n-Amylbenzol*, *n-Butylchlorid* u. *Toluol*. Bei der Rk. von *Äthyl-MgBr* u. *n-Butyl-MgBr* mit γ -Chlorpropyl-p-toluolsulfonat wurden schlechte Ausbeuten erhalten. Als Beiprodd. entstanden undefinierte flüchtige Schwefelverbb. 23% *n-Amylchlorid* wurden aus *Äthyl-MgBr* gebildet. Die genaue Ausbeute an *Heptylchlorid* vom *n-Butyl-GRIGNARD-Reagens* wurde nicht bestimmt. Hochsiedende Prodd., die mit Alkali nicht hydrolysierten, wurden mitunter gebildet, u. deuten auf die mögliche Bldg. nichtisolierter Sulfone hin. Das Verf. eignet sich zur Verlängerung der C-Kette um 3 Methylengruppen, wenn GRIGNARD-Reagenzien mit 6 u. mehr C-Atomen benutzt werden.

Versuche: *p-Toluolsulfonsäure- γ -chlorpropylester*, $C_{10}H_{13}O_3ClS$ (I) Aus 1,1 Mol. *p-Toluolsulfonsäurechlorid* u. 2 Moll. *Trimethylenchlorhydrin* (+ NaOH). K_p , 188–192°; $d_{25}^{25} = 1,2396$; $n_D^{25} = 1,5225$. Bei der Rk. von 1 Mol. bzw. 2 Moll. I

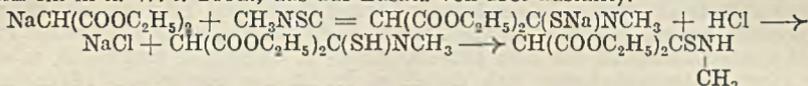
mit 1 Mol. GRIGNARD-Reagens wurden folgende Verb. erhalten. — α, γ -Dichlorpropan. Aus *n*-Butyl-MgCl. Kp. 123—125°; $d_{25}^{25} = 1,080$; $n_D^{25} = 1,4362$. — α -Chlor- γ -brompropan. Aus *n*-Butylbromid. Kp. 138—140°; $d_{25}^{25} = 1,4718$; $n_D^{25} = 1,4732$. — α -Chlor- γ -jodpropan. Aus *n*-Butyljodid. Kp. 47—59°; $d_{25}^{25} = 1,6703$; $n_D^{25} = 1,5312$ (nicht ganz rein). — *n*-Decylchlorid. Aus *n*-Heptylbromid. Kp. 137—142°; $d_{25}^{25} = 0,8850$; $n_D^{25} = 1,4400$. Daneben entsteht α -Chlor- γ -brompropan. — γ -Chlorpropylcyclohexan. Aus Cyclohexylbromid neben α -Chlor- γ -brompropan. Kp. 576—79°; $d_{25}^{25} = 0,9977$; $n_D^{25} = 1,4660$. — δ -Chlor-*n*-butylbenzol. Aus Benzylchlorid neben α, γ -Dichlorpropan u. Toluol. Kp. 98—102°; $d_{25}^{25} = 1,0295$; $n_D^{25} = 1,5183$. — η -Chlor-*n*-heptylbenzol. Aus δ -Chlor-*n*-butylbenzol. Kp. 131—136°; $d_{25}^{25} = 0,9899$; $n_D^{25} = 1,5152$. Daneben entsteht α, γ -Dichlorpropan u. *n*-Butylbenzol vom Kp. 178—180° u. $d_{25}^{25} = 0,8754$; $n_D^{25} = 1,4920$. — γ -Chlorpropylbenzol. Aus Phenylbromid neben α -Chlor- γ -brompropan. Kp. 89—93°; $d_{25}^{25} = 1,0801$; $n_D^{25} = 1,5160$. — *n*-Amylchlorid. Aus Äthylbromid neben α -Chlor- γ -brompropan. Kp. 106—108°; $d_{25}^{25} = 0,8890$. — *n*-Nonylchlorid. Aus *n*-Hexylbromid neben α -Chlor- γ -brompropan. Kp. 476—79°; $d_{25}^{25} = 0,8931$; $n_D^{25} = 1,4400$. — *n*-Pentadecylchlorid. Aus *n*-Dodecylbromid neben α -Chlor- γ -brompropan. Kp. 119 bis 121°; $d_{25}^{25} = 0,8433$; $n_D^{25} = 1,4470$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1491—96. Urbana [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

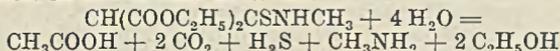
J.-F. Durand, Über eine Synthese des Chinons (Berichtigung). (Vgl. DURAND u. BANOS, C. 1927. II. 414.) Wiederholte Verss. unter den l. c. mitgeteilten u. unter veränderten Bedingungen haben keine Spur Chinon ergeben. Die Angaben sind daher zurückzunehmen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1221.)

LINDENBAUM.

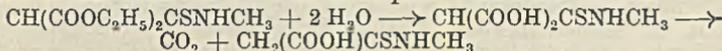
David E. Worrall, Die Addition von Natriummalonester an aliphatische Senföle. Na-Malonsäurediäthylester u. Methylsenföl reagieren folgendermaßen miteinander (liefern ein in k. W. l. Prod., das auf Zusatz von HCl ausfällt):



Die letzte Stufe der Gleichung ist reversibel, denn das Thioamid ist in wss. Alkali l. u. daher eine typ. tautomere Verb., die in Form eines Gleichgewichtsgemischs besteht. Ähnliche Prodd. wurden mit Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- u. Benzylsenföl erhalten, u. zwar betrug die Ausbeute ca. 80%. Die Thioamide sind Öle oder niedrig schmelzende Verb. Da Öle aber schwer zu reinigen sind, wurde der Äthylester der Malonsäure durch den Methylester ersetzt u. so feste Prodd. erhalten. Die Ausbeuten waren aber nicht so gut. Die Additionsprodd. verhalten sich wie Malonesterderivv. Mit angesäuertem oder alkal. W. tritt in der Wärme Zers. ein:



Mit k. wss. NaOH kann eines der Zwischenprodd. erhalten werden:



Letztere Umwandlung tritt bei niederen Temp. in alkal. Lsg. ein. Es wurden die Na-Salze der Säuren isoliert, die mit Aceton aus den alkal. Lsgg. extrahiert werden können. Die Salze sind sehr hygroskop. Beim Erhitzen tritt Zers. unter CO_2 -Abspaltung ein. Im Gegensatz zu den anderen Amiden kann Malonsäuremonothioäthylamid aus den alkal. Lsgg. durch Zusatz von HCl erhalten werden. Beim Erhitzen verliert die Verb. CO_2 :



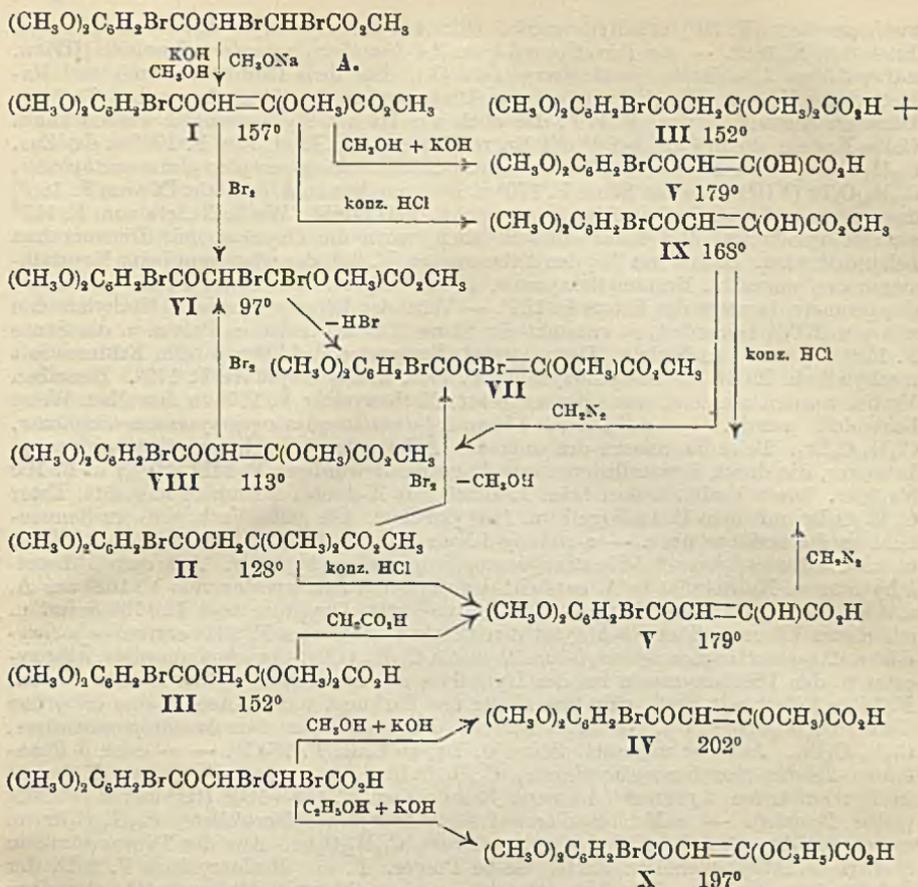
Alle diese S-Derivv. haben einen bitteren Geschmack u. reagieren leicht mit Ag-Nitrat unter Bldg. von Ag-Sulfid.

Versuche. Die Darst. der Additionsprodd. erfolgte, indem 10 g Malonsäureester in das Na-Deriv. übergeführt u. dann mit dem Mol.-Äquivalent am Rückflusssäule erhitzt wurden. Die Monothioamide wurden hierauf durch Einw. von NaOH erhalten. — Carbothoxymalonsäureäthylesterthioäthylamid, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$. Blättchen, F. 49—50°. — Carbothoxymalonsäureäthylesterthioäthylamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$. Nadeln, F. 51—52°. — Carbothoxymalonsäureäthylesterthio-*n*-propylamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$. Nadeln, F. ca. 11°. — Carbothoxymalonsäureäthylesterthio-*n*-butylamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}$. Öl. — Carbomethoxymalonsäuremethylesterthio-*n*-propylamid, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$. Nadeln, F. 42—43°. — Carbomethoxymalonsäuremethylesterthio-*n*-butylamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$. Nadeln, F. 62

bis 63°. — *Carbomethoxymalonsäuremethylesterthioamylamid*, $C_{11}H_{19}O_4NS$. Nadeln, F. 52—53°. — *Malonsäuremonothioäthylamid*, $C_8H_9O_2NS$. Na-Salz, Blättchen, Zers.-Punkt 148—149°. — *Malonsäuremonothio-n-propylamid*, $C_8H_{11}O_2NS$. Na-Salz, Blättchen, Zers.-Punkt 155—156°. — *Malonsäuremonothio-n-butylamid*, $C_8H_{13}O_2NS$. Blättchen, Zers.-Punkt 156—157°. — *Malonsäuremonothioamylamid*, $C_8H_{15}O_2NS$. Blättchen, Zers.-Punkt 157—158°. — *Malonsäuremonothioäthylbenzylamid*, $C_{10}H_{11}O_2NS$. Blättchen, F. 95—96° unter Zers. — *Thioessigsäurebenzylamid*, $C_9H_{11}NS$. Nadeln, F. 62—63°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1456—59. Tufts Coll. [Mass.].) KINDSCHER.

Alfred Wagner, *Die Herstellung von Vanillin aus Safrol*. Vf. stellt gegenüber den F. BOEDECKER erteilten E. P. 285 126 u. E. P. 285 551 fest, daß er bereits im Jahre 1926 auf die Herst. von Vanillin aus Safrol aufmerksam machte. Vf. verfuhr bei seinen Verss. ähnlich wie F. BOEDECKER, nur wurde nicht alkoh. Kali angewandt, sondern das Safrol im Autoklaven mit absol. A. versetzt u. dann mit metall. K unter 16 at Druck behandelt. Die Aufarbeitung des erhaltenen Alkalialkoholates erfolgte in gleicher Weise wie von F. BOEDECKER angegeben. (Chem.-Ztg. 52. 379. Pesterzsebet, Ungarn.) SIEBERT.

Grace Pottle Rice, *5-Brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure und ihre Ester*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1398). Bei der Behandlung mit Brom gibt *Bromdimethoxybenzoylacrylsäure* eine Dibromsäure, unter den gleichen Bedingungen geben aber die Methyl- u. Äthylester Gemische racem. Verbb., welche nur nach langwieriger fraktionierter Krystallisation getrennt werden können. Die Isomerenpaare haben prakt. dieselben Löslichkeiten, u. die beiden racem. Methylester besitzen FF. die innerhalb eines Grades übereinstimmen. Die Mischung der racem. Dibrommethylester gibt mit Na-Methylat dieselben Prodd., als das höherschmelzende der Isomeren. Die erhaltenen Prodd. sind Alkoxy- u. Oxyverbb., die als Additionsprodd. der *Bromdimethoxybenzoylpropionsäureester* aufzufassen sind, u. die sich unter Verlust von 2 Moll. HBr aus dem Dibromester gebildet haben. Die Acetylenverb. wurde nicht isoliert, hingegen wurden Paare von Äthylenbromisomeren aus dem Dibrommethyl- u. -äthylester hergestellt, u. einer dieser Äthylenbrommethyl- u. -äthylester hergestellte Prodd. als der gesätt. Dibromester, wenn er mit methylalkoh. KOH behandelt wurde. Der Dibrommethyl- u. -äthylester der *Bromdimethoxybenzoylpropionsäure* gibt bei der Einw. einer konz. Lsg. von KOH in Methylalkohol als Hauptprod. den ungesätt. Methoxyester I neben kleinen Mengen IV u. V, sowie beträchtliche Mengen eines nicht identifizierten Materials. Mit Na-Methylat ist die Rk. kräftig u. kann kontrolliert werden, so daß I, II oder III als Hauptprod. neben V auftreten kann. Alle diese Verbb. sind farblos, V hingegen gelb, I u. V entfärben $KMnO_4$ u. addieren Brom. I bildet ein Dibromderiv., das bei der Krystallisation HBr verliert u. einen ungesätt. Brommethoxyester liefert, der auch durch Bromieren des gesätt. Dimethoxyesters II erhalten werden kann. V addiert die berechnete Menge Brom bei 0°, es wird aber langsam HBr abgespalten, u. das sich abscheidende Prod. ist wahrscheinlich ein Diketon $(CH_3O)_2C_6H_2BrCOCHBrCOCO_2H$. Daß V nicht die Keto-, sondern die Enolform ist, wurde nach der Titrationemethode von KURT MEYER ermittelt. Es reagiert in absol. Ä. mit 1 Mol.-Äquivalent Diazomethan u. gibt einen gelben Ester, der ein Cu-Deriv. liefert. Der Enolester reagiert mit einem 2. Mol.-Äquivalent Diazomethan u. gibt den farblosen Methoxyester (F. 113°), der das geometr. Isomere des Methoxyesters I ist, da er dasselbe Dibromderiv. gibt. Die quantitative Umwandlung von III in II deutet auf die Beziehungen zwischen beiden Verbb. hin. Beide Methoxygruppen sind mit demselben C-Atom verknüpft. Der Dimethylester II wird durch k. konz. HCl in einen gelben Ester umgewandelt, der mit dem aus V mit Diazomethan erhaltenen ident. ist. Derselbe gelbe Ester wird auch bei Einw. von konz. HCl auf I erhalten. III verliert seine Methoxygruppen leichter als seine Ester, denn es geht vollständig in V über, selbst beim Krystallisieren aus Eg. Die ungesätt. Methoxysäure IV ist das einzige Prod. welches nicht in den gewünschten Mengen erhalten werden kann. Es scheiden sich nur Spuren bei den Rkk. mit dem Dibromester ab, eine kleine Menge wurde aber gebildet, wenn die Dibromsäure mit einer konz. Lsg. von KOH in Methylalkohol behandelt wird. Behandlung der Dibromsäure mit konz. Lsgg. von KOH in A. gab die entsprechende ungesätt. Äthoxysäure. Der Dibrom-äthylester gibt mit alkal. Reagenzien Prodd., die analog zu den mit dem Dibrommethyl-ester erhaltenen sind. Die III entsprechende Diäthoxysäure konnte aber nicht gewonnen werden. Die Dibromsäure andererseits ist bemerkenswert unreaktiv, im Vergleich mit ihren Estern; mit Na-Methylat wird nur 1 Mol. HBr abgespalten u. die Rk.-Prodd. sind ungesätt. Bromsäuren.



Versuche. α, β -Dibrom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Br}_2$ (A). Aus 5-Brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester u. Br_2 in Chlf. Es entsteht ein Gemisch von Isomeren (F. ca. 127°), aus denen das höher schmelzende vom F. $150,5^\circ$ mit Methylalkohol abgetrennt werden konnte. — Brom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCOCH}=\text{CBrCO}_2\text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCOCH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$. Aus vorst. Gemisch mit methylalkoh. K-Acetat entstehen 2 Ester, die mit Methylalkohol getrennt wurden. Citronengelbe Nadeln F. 139° u. farblose Krystalle, F. 164° . Das Gemisch beider Isomeren geht im Sonnenlicht in die Verb. vom F. 164° über. — α -Methoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$ (I). Aus A u. Na-Methylat. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 157° . Daneben entsteht ein Gemisch von Verbb., die nicht getrennt wurden, da weiteres Erhitzen mit Na-Methylat es in eine Säure verwandelt, dieselbe Verb., die beim Erhitzen des Dibromesters mit 2 Mol.-Äquivalenten Na-Methylat während 1 Stde. erhalten wird. Der Ester entfärbt KMnO_4 , wird aber nicht von Na-Hydrosulfit reduziert. Er reagiert mit Br_2 in Chlf. u. liefert einen Dibromester, der sich beim Stehen in einen hochschmelzenden festen Körper verwandelt, der nicht untersucht wurde. Beim Krystallisieren aus Methylalkohol verliert er HBr u. bildet einen ungesätt. Brommethoxyester, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCOCH}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ vom F. 123° . — α -Oxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester. Aus dem ungesätt. Methoxyester bei Einw. von konz. HCl. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 168° . — α, α -Dimethoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäuremethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{Br}$ (II). Aus dem Dibromester u. Na-Methylat. Nadeln aus Methylalkohol, F. 128° . Reagiert mit Br_2 bei Zimmertemp. u. liefert denselben ungesätt. Bromester, F. 123° , der beim Krystallisieren des Dibrom-

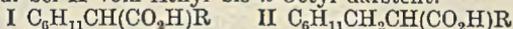
methoxyesters (F. 96°) erhalten wurde. Gibt bei der Hydrolyse mit konz. HCl den Enolester F. 168°. — α, α -Dimethoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure (III) u. α -Oxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure (V). Aus dem Dibromester mit viel Na-Methylat. F. vom III 152°; liefert mit Diazomethan den Dimethoxyester, F. 128°. Daneben entsteht V vom F. 179°, das auch aus III mit Eg. gewonnen werden kann. Gelbe Nadeln, die in Chlf. bei 0° mit Br₂ reagieren u. ein Prod. vom F. 170° u. der Zus. C₁₂H₁₀O₆Br₂ liefern. — α -Methoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester, C₁₄H₁₅O₆Br (VIII). Aus der Säure F. 179° u. Diazomethan in Ä. entsteht IX vom F. 168°, das mit einem Überschuß an Diazomethan in Ä. VIII ergibt. Weiße Nadeln vom F. 113° aus Methylalkohol. Der Ester entsteht auch, wenn die Oxysäure mit Diazomethan behandelt wird. Liefert mit Br₂ den Dibromester, F. 96°, der wiederum beim Krystallisieren den ungesätt. Brommethoxyester, F. 123° ergibt. Der Ester F. 113° ist somit das geometr. Isomere des Esters F. 157°. — Wird der Dibromester in h. Methylalkohol mit wss. KOH behandelt, so entsteht die Säure 202° als farbloses Pulver u. die Säure F. 179° (V) in gelben Nadeln. Der ungesätt. Bromester F. 139° gab beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH die Dimethoxysäure F. 152° u. die Oxysäure F. 179°. Dieselben Verb. wurden erhalten, wenn der ungesätt. Methoxyester F. 157° in derselben Weise behandelt wurde. — α, β -Dibrom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäureäthylester, C₁₄H₁₅O₅Br₃. Beim Bromieren des ungesätt. Äthylesters entsteht ein Gemisch racem. Isomere, die durch Krystallisieren aus A. getrennt wurden. F. 141° (80%) u. F. 160 bis 161°. Diese Verb. liefern beim Erhitzen mit K-Acetat 2 isomere ungesätt. Ester C₁₄H₁₄O₅Br₂ mit dem F. 144° (gelb) u. 114° (farblos). Die gelbe Verb. geht im Sonnenlicht in die farblose über. — α -Athyoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäureäthylester u. α, α -Diäthoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäureäthylester. Aus dem Dibromäthylester u. Na-Äthylat in A. entsteht der ungesätt. Athoxyester vom F. 162° aus A. u. Chlf., der beim Behandeln mit HCl die ungesätt. Oxysäure vom F. 179° liefert u. mit einem Überschuß an Na-Äthylat den Diäthoxyester vom F. 132° ergibt. — α -Oxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäureäthylester, C₁₄H₁₅O₆Br. Aus dem ungesätt. Athoxyester u. den Diäthoxyestern bei der Hydrolyse mit konz. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 143°; liefert mit FeCl₃ eine bräunlichgrüne Färbung, mit Cu-Acetat eine olivgrüne Verb. C₁₄H₁₄O₆Br $\frac{1}{2}$ Cu. — α, β -Dibrom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylpropionsäure, C₁₂H₁₁O₅Br₃. Aus der ungesätt. Säure u. Br₂ in Chlf. F. 184,5°. — α - oder β -Brom-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure, C₁₂H₁₀O₆Br₂. Aus vorst. Verb. u. K-Acetat in Eg. entstehen 2 geometr. Isomere, Säuren vom F. 178—180° (farblos) u. F. 200° (gelbe Nadeln). — α -Methoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure, C₁₃H₁₃O₆Br u. α -Athyoxy-5-brom-2,4-dimethoxybenzoylacrylsäure, C₁₄H₁₅O₆Br. Aus der Dibromsäure in Methyl- u. Äthylalkohol u. KOH. Gelbe Pulver. F. der Methoxysäure F. 202°, der Äthoxysäure F. 197°. Daneben entstehen geringe Mengen der ungesätt. Oxysäure F. 179°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1481—91. New York, Barnard Coll.) KIND.

Bourguel, Über die Phenylpropine. Für das echte Phenylpropin, C₆H₅·CH₂·C:CH, hatte Vf. (C. 1925. II. 463) D.²⁰ 0,888 gefunden, d. h. anormal niedrig im Vergleich mit den angrenzenden Homologen: Phenylacetylen, D.²⁰ 0,930; echtes Phenylbutin, D.⁰ 0,9375. Ebenso anormal war der Brechungsindex. BERT u. DORIER (C. 1927. I. 886) haben den KW-stoff auf anderem Wege dargestellt u. den immer noch zu tiefen Wert D.²⁰ 0,899 gefunden. Als Vf. jetzt einen noch anderen Weg zur Darst. benutzte, erhielt er ein echtes Phenylpropin mit n. D.- u. n-Werten (Kp. wie früher), u. nachdem dieses einmal vorlag, gelang die Darst. des leichteren KW-stoffs nicht wieder, weder nach dem früheren noch nach einem anderen Verf. Der neue KW-stoff wurde auf folgenden Wegen dargestellt: 1. Phenylacetylenatrium mit (CH₃)₂SO₄ übergeführt in das schon früher (C. 1925. II. 715) beschriebene β -Phenylpropin, C₆H₅·C:C·CH₃, Kp.₁₃ 73°, D.¹⁵ 0,942, n_D¹⁵ = 1,563, dieses mittels NH₂Na isomerisiert zum echten KW-stoff, Kp.₁₆ 68—68,5°, D.²⁰ 0,932, n_D²⁰ = 1,535. — 2. Nach dem früheren Verf. aus C₆H₅·CH₂·CBr:CH₂ u. NH₂Na. D.²³ 0,93, n_D²³ = 1,535. — 3. Nach LESPIEAU u. GARREAU (C. 1920. III. 509) aus CH₂Br·CBr:CHBr u. 3 Moll. C₆H₅MgBr. Nach Reinigung mit CuCl D.¹⁵ 0,940. — 4. Nach BERT u. DORIER. Kp.₁₆ 68°, D.¹⁴ 0,935, n_D¹⁴ = 1,536. — Daß reines echtes Phenylpropin vorliegt, folgt nicht nur aus den Analysen u. denen des Ag-Deriv., C₆H₅·CH₂·C:Ag, AgNO₃, sondern auch aus Fraktionierungen mittels CuCl u. NH₂Na u. aus der Hydratisierung zu C₆H₅·CH₂·CO·CH₃ (Semicarbazon, F. 197°; Oxidation zu Benzoesäure). Vf. ist der Ansicht, daß die Divergenz gegen früher nicht auf einem Irrtum beruht, sondern daß es sich um 2 Verb. handelt. — Es sei noch bemerkt, daß echtes Phenylpropin gegen NH₂Na auch mit der

CH₂-Gruppe reagiert unter Bldg. eines roten Na-Deriv. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1211—13.)

LINDENBAUM.

Roger Adams, W. M. Stanley und H. A. Stearns, *Cyclohexyl- und Cyclohexylmethylalkyllessigsäuren und ihre Wirkung auf B. Leprae*. X. (IX. vgl. C. 1928. I. 498.) Es wurden 2 Reihen solcher Verbb. untersucht, in denen bei I R-Alkylgruppen vom Äthyl- bis Lauryl u. bei II vom Äthyl bis n-Octyl darstellt.



Die bakteriolog. Prüfung ergab, daß ein gewisses Mol.-Gew. nötig zu sein scheint, bevor baktericide Wrkg. auftritt u. daß diese dann mit wachsendem Mol.-Gew. bis zu einem Maximum ansteigt. Es zeigte sich weiterhin, daß die Stellung der Carboxylgruppe in der O-Kette verhältnismäßig geringen Einfluß hat. Solche Säuren mit 16—18 C-Atomen waren besonders wirksam. Die Säuren der Reihe I wurden durch Kondensation der reinen Alkylhalide mit Cyclohexylmalonester u. Verseifung gewonnen. Säuren der Reihe II entstanden ebenfalls durch Verseifung der entsprechenden Malonester. *Cyclohexyl-MgBr* u. *Formaldehyd* lieferten *Cyclohexylcarbinol*, das in das *Bromid* übergeführt u. dann mit Malonester kondensiert wurde. Dann wurden die Alkylgruppen eingeführt. Die einbas. Säuren entstanden durch Erhitzen der Malonsäuren.

Versuche. *Cyclohexyl-n-amylnalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 121—125°, n_D²⁵ = 1,4553; d₄²⁵ = 0,9850. — *Cyclohexyl-n-hexylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 126—130°; n_D²⁵ = 1,4559; d₄²⁵ = 0,9755. — *Cyclohexyl-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 135 bis 139°; n_D²⁵ = 1,4562; d₄²⁵ = 0,9685. — *Cyclohexyl-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 144—148°; n_D²⁵ = 1,4564; d₄²⁵ = 0,9638. — *Cyclohexyl-n-nonylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 149—154°; n_D²⁵ = 1,4567; d₄²⁵ = 0,9574. — *Cyclohexyl-n-decylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 157—161°; n_D²⁵ = 1,4570; d₄²⁵ = 0,9540. — *Cyclohexyl-n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 170—175°; n_D²⁵ = 1,4574; d₄²⁵ = 0,9532. — *Cyclohexyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 185—189°; n_D²⁵ = 1,4589; d₄²⁵ = 0,9466. — *Cyclohexylmethyläthylmalonsäure (II)* F. 127,5—130°. *Diäthylester*. Kp._{4,5} 143—145°; n_D²⁰ = 1,4542; d₄²⁰ = 1,0104. — *Cyclohexylmethyl-n-propylmalonsäure*. F. 145—147°. *Diäthylester*. Kp.₃ 154—155°; n_D²⁰ = 1,4529; d₄²⁰ = 1,0062. — *Cyclohexylmethyl-n-butylmalonsäure*. F. 132—134°. *Diäthylester*. Kp._{4,5} 157—159°; n_D²⁰ = 1,4548; d₄²⁰ = 0,9910. — *Cyclohexylmethyl-n-amylnalonsäure*. F. 132—135°. *Diäthylester*. Kp.₄ 159—160°; n_D²⁰ = 1,4558; d₄²⁰ = 0,9853. — *Cyclohexylmethyl-n-hexylmalonsäurediäthylester*. Kp._{2,5} 160—163°; n_D²⁰ = 1,4544; d₄²⁰ = 0,9721. — *Cyclohexylmethyl-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp.₅ 183—185°; n_D²⁰ = 1,4560; d₄²⁰ = 0,9679. — *Cyclohexylmethyl-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp.₃ 178—181°; n_D²⁰ = 1,4570; d₄²⁰ = 0,9612. — *Cyclohexyl-n-amylessigsäure*. Kp.₃ 136—139°; n_D²⁵ = 1,4640; d₄²⁵ = 0,9544. — *Cyclohexyl-n-hexylessigsäure*. Kp.₃ 145—149°; n_D²⁵ = 1,4641; d₄²⁵ = 0,9449. — *Cyclohexyl-n-heptylessigsäure*. Kp.₂ 148—152°; n_D²⁵ = 1,4641; d₄²⁵ = 0,9350. — *Cyclohexyl-n-octylessigsäure*. Kp.₂ 158—161°; n_D²⁵ = 1,4642; d₄²⁵ = 0,9298. — *Cyclohexyl-n-nonylessigsäure*. Kp.₃ 167—171°; n_D²⁵ = 1,4645; d₄²⁵ = 0,9245. — *Cyclohexyl-n-decylessigsäure*. Kp.₂ 165—169°; n_D²⁵ = 1,4649; d₄²⁵ = 0,9224. — *Cyclohexyl-n-undecylessigsäure*. Kp.₂ 173—177°; n_D²⁵ = 1,4650; d₄²⁵ = 0,9166. — *Cyclohexyl-n-dodecylessigsäure*. Kp.₂ 187—191°; n_D²⁵ = 1,4653; d₄²⁵ = 0,9129. — *Cyclohexylmethyläthyl-essigsäure*. Kp.₂ 131—132°; n_D²⁵ = 1,4623; d₄²⁵ = 0,9814. — *Cyclohexylmethyl-n-propyl-essigsäure*. Kp._{4,5} 141—143°; n_D²⁵ = 1,4628; d₄²⁵ = 0,9720. — *Cyclohexylmethyl-n-butyl-essigsäure*. Kp.₃ 133—136°; n_D²⁵ = 1,4620; d₄²⁵ = 0,9564. — *Cyclohexylmethyl-n-amylessigsäure*. Kp.₂ 139—142°; n_D²⁵ = 1,4630; d₄²⁵ = 0,9516. — *Cyclohexylmethyl-n-hexylessigsäure*. Kp.₃ 174—175°; n_D²⁵ = 1,4627; d₄²⁵ = 0,9448. — *Cyclohexylmethyl-n-heptylessigsäure*. Kp.₂ 202—204°; n_D²⁵ = 1,4632; d₄²⁵ = 0,9393. — *Cyclohexylmethyl-n-octylessigsäure*. Kp.₄ 186—190°; n_D²⁵ = 1,4640; d₄²⁵ = 0,9331. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1475—78. Urbana, [Ill.], Univ.)

KINDSCHER.

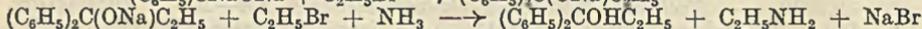
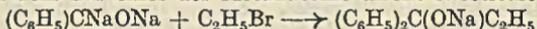
Jeanne Lévy und Roger Lagrave, *Über Tetraphenyläthylenoxyd (α-Benzpinakolin)*. Während Stilben u. p-Methylstilben durch Perbenzoesäure ziemlich schwer in ihre Oxyde übergeführt werden (TIFFENEAU u. LÉVY, C. 1926. II. 754. 1927. II. 921), reagieren gewisse Triaryläthylene viel leichter (LAGRAVE, C. 1928. I. 1031). Daraus läßt sich schließen, daß Ersatz eines der an der Doppelbindung des Stilbens haftenden H-Atome durch Aryl die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung gegen Perbenzoesäure erhöht. Es war daher von besonderem Interesse, das Verh. des *Tetraphenyläthylens* gegen dieses Reagens zu untersuchen. Es hat sich indessen gezeigt, daß die O-Addition an diesen KW-stoff sehr langsam verläuft, ganz entsprechend der trägen Br-Addition.

Konz. Lsg., erhöhte Temp. u. längere Zeit sind erforderlich, um die Rk. zu beenden. Das erhaltene *Oxyd* ist ident. mit α -Benzpinakolin. Die bekannten Darst.-Verff. für diese Verb. werden besprochen. — Aus der Unters. scheint zu folgen, daß die Aktivität von Äthylen gegen Perbenzoesäure in hohem Maße vom Bau der Moll. abhängt, indem symm. Moll. schwerer in die Oxyde übergehen als unsymm.

Versuche. *Tetraphenyläthylen*. Nach PAAL aus Benzophenon, Zinkstaub u. überschüssigem Acetylchlorid (dieses unter Kühlung eintropfen) dargestelltes β -Benzpinakolin in äth. Lsg. von 2 Moll. C_2H_5MgBr eintragen, nach 1-std. Kochen zers. Es erfolgt glatte Red. zu Tetraphenyläthanol, $(C_6H_5)_2C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, welches durch ca. 1-std. Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid infolge Retropinakolinumlagerung in den KW-stoff übergeht. Kryställchen aus Bzl., F. 221°. — *Oxyd*, $C_{26}H_{20}O$. Konz. Lsg. von Perbenzoesäure (= 0,3 g akt. O) in Chlf. mit gleicher Lsg. von 4 g des vorigen versetzen, ca. 72 Stdn. auf 40–45° erwärmen. Nadeln aus A., F. 193–194° (auf Hg). — Nach obigem Verf. von PAAL erhält man auch bei 0° u. mit der berechneten Menge Acetylchlorid nicht über 10% Oxyd. Läßt man dagegen nach THÖRNER u. ZINCKE eine 5%ig. alkoh. Benzophenonlsg. in ein Gemisch von Zinkstaub u. konz. HCl tropfen, so erreicht die Ausbeute 43% (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 437–41. Paris, Fac. de méd.)

LINDENBAUM.

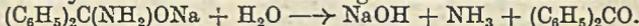
Charles Bushnell Wooster, *Reaktionen stark elektropositiver Metalle mit organischen Substanzen in flüssigem Ammoniak*. VI. A. Die Reduktion des Benzophenons. B. Die Hydrolyse der Metallketyle. Vf. untersuchte die Rk. des Na mit Benzophenon in Lsgg. von fl. NH_3 . Sie verlief leicht u. schnell, u. es konnte ein Mono- oder Di-Na-Deriv. erhalten werden bei Zusatz der entsprechenden Na-Mengen. Die Verb., die 2 Metallatome enthielt, gab in fl. NH_3 tiefrote Lsgg., u. weiterhin wurde ein erheblicher Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der beiden Na-Atome beobachtet. Natürlich wird das Na-Atom, das direkt an ein C-Atom gebunden ist, leichter entfernt, als dasjenige, welches am Sauerstoff sitzt, aber der Unterschied wird noch durch die Tatsache vergrößert, daß das letztere Na-Atom noch weniger reaktionsfähiger war, als erwartet wurde. Dies geht offensichtlich aus der Rk. mit einem Überschuß von Äthylbromid hervor, von dem nur eines der Metallatome direkt substituiert wird.



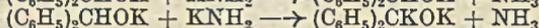
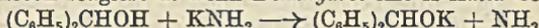
Die 2. Rk. findet wahrscheinlich unter intermediärer Bldg. von Äthylammoniumbromid statt. Ein vollkommen anderer Rk.-Typus tritt ein, wenn die Di-Na-Verb. mit *Phenyljodid* behandelt wird.



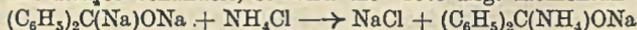
Das α -Aminobenzhydrolat wird durch W. folgendermaßen zersetzt:



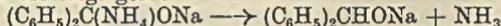
Ein K-Deriv. des Benzophenons, ähnlich der Di-Na-Verb., wird erhalten, wenn das Metall mit dem Keton reagiert u. wenn *Benzhydrol* mit *K-Amid* behandelt wird.



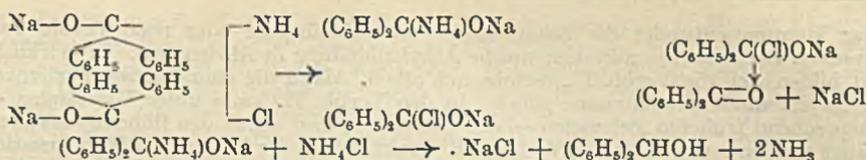
Das Mono-Na-Deriv. verhält sich wie ein typ. freies Radikal. Additionsrkk. sind vorherrschend. Es scheint, daß selbst die Zers. dieser außerordentlich unbeständigen Alkalimetallverb. durch W. u. starke Säure über Additionsverb. verläuft. — In der Benzhydrol-Di-Na-Verb. konnten beide Na-Atome durch H entweder unter der Einw. von NH_4Cl oder W. ersetzt werden u. es entstand Benzhydrol. Sauerstoff u. Schwefel wirken ebenfalls leicht u. regenerieren das freie Keton. Bei Einw. von Äthylbromid in fl. NH_3 entstand *Diphenyläthylcarbinol* (F. 92,5°), das mit *Essigsäureanhydrid* α, α -*Diphenylpropen* (F. 52°) lieferte. Brombenzol war gegen die Benzophenon-Di-Na-Verb. inakt., hingegen reagierte die Jodverb. unter Bldg. von *Benzol*, NH_3 u. Benzophenon. Die Mono-Na-Verb. des Benzophenons gab mit NH_4Cl Benzhydrol u. Benzophenon. Dieselben Prodd. entstanden bei Einw. von W. Äthylbromid läßt aus der Mono-Na-Verb. NaBr, Diphenyläthylcarbinol u. Benzophenon entstehen. Wird die Di-Na-Verb. mit NH_4Cl behandelt, so wird die rote Lsg. momentan blau gefärbt:



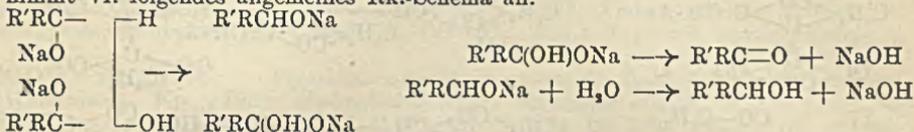
nach 8½ Std. wird die Lsg. gelb:



Da ein Überschuß an NH_4Cl die Lsgg. des Mono-Na-Benzophenons entfärbt, so muß das Mono- NH_4 -Deriv., wenn es überhaupt gebildet wird, sehr unbeständig sein.

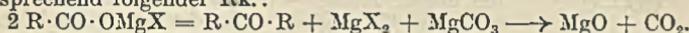


Die Hydrolyse der Na-Verbb. in fl. NH_3 kann als Analogon zur Rk. mit NH_4Cl betrachtet werden. Da aber NH_4OH schwächer sauer als NH_4Cl ist, so verläuft die Rk. der Na- NH_4 -Verb. mit dem Reagensüberschuß etwas langsamer, u. die Entfärbung wird verzögert. Tatsächlich wurde in allen Fällen eine grüne Färbung beobachtet. Das zeigt die Ggw. der Na- NH_4 -Verb., welche bei geringen Konz. grün erscheint, da das End-Rk.-Gemisch immer hellgelb ist. Für die Hydrolyse der Metallketylen nimmt Vf. folgendes allgemeines Rk.-Schema an.



Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1388—94. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

D. Iwanow, Pyrogenisierung der gemischten Magnesiumsalze der Carbonsäuren. Verfahren zur Darstellung von Ketonen. Bei der klass. Darst. der Ketone durch trockene Dest. der Ca- oder Ba-Salze der Carbonsäuren sind die Ausbeuten oft mangelhaft, weil bei der hohen Zers.-Temp. ein Teil der Ketone zerstört wird. Vf. hat untersucht, ob sich vielleicht die gemischten Mg-Salze der Carbonsäuren für dieses Verf. besser eignen, entsprechend folgender Rk.:

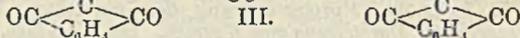
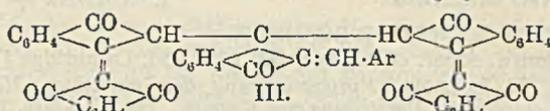
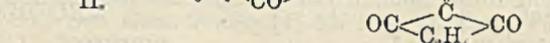
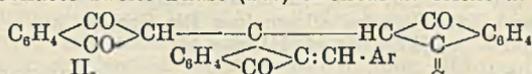
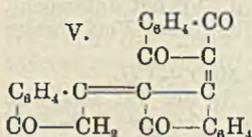
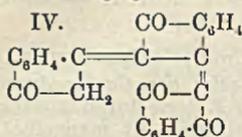
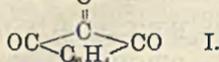
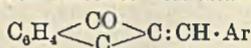


Die CO_2 -Entw. mußte die Entfernung des Ketons erleichtern. In der Tat zers. sich die gemischten Salze der n. prim. aliph. u. fettaromat. Säuren schon bei 340—380° in der gewünschten Weise u. liefern bessere Ausbeuten als das klass. Verf. Dagegen sind bei den Salzen der sek., arom. u. hydroaromat. Säuren die Ausbeuten schlecht, indem hauptsächlich ungesätt. KW-stoffe, W., CO u. CO_2 entstehen. Die Salze der arom. Säuren liefern — wie die Ca- u. Ba-Salze — die arom. KW-stoffe. — Zum Vergleich hat Vf. auch die einfachen Mg-Salze dem Verf. unterworfen u. gefunden, daß Zers.-Temp. u. Ausbeute an Ketonen fast ebenso sind wie bei den gemischten Salzen. Letztere scheinen also bei der hohen Temp. unter der symm. Formel $(\text{R} \cdot \text{CO})_2\text{Mg}$, MgX_2 zu existieren (vgl. dazu C. 1927. II. 2176). — Die Jodide zers. sich leichter als die Bromide u. diese leichter als die Chloride. Jedoch eignen sich die Chloride u. Bromide besser, weil sie krystallin. sind u. leicht vom Ä. befreit werden können. Die Bromide u. Jodide von sek. Säuren sind ölig u. blähen sich bei der Entfernung der letzten Ä.-Mengen auf.

Versuche. Carbonatisierung des RMgX bei -20° wie früher (C. 1925. I. 2072), Entfernung des Ä. im Wasser- u. Ölbad, trockene Dest. direkt aus dem zur Darst. benutzten Kolben (Metallbad) oder aus einem Rohr (elektr. oder Gasofen) mit Kühler u. Vorlage, bei hochsd. Ketonen im Vakuum. Zuerst geht noch etwas Ä. über, dann folgt der wie bekannt gebildete KW-stoff R·R u. meist auch etwas bei der Carbonatisierung gebildetes Keton (vgl. C. 1928. I. 1869). Der Beginn der Zers. ist an der CO_2 -Entw. u. Dest. von Keton zu erkennen. Mittels eines gradierten Rohres ermittelt man die Schnelligkeit der Gasentw. u. damit die optimale Zers.-Temp. Reinigung der Ketone durch Fraktionieren. — Darst. der einfachen Mg-Salze mittels MgCO_3 oder MgO in W. oder verd. A., nach Verdampfen 1 Tag bei 180—200° trocknen. Sie werden am besten aus einem Kolben dest., weil sie vielfach unterhalb der Zers.-Temp. schm. Folgende FF. (bloc) wurden festgestellt: Acetat 357°, Propionat 286°, n-Butyrat 275°, n-Valerianat 258°, Isovalerianat 224°, Benzoeat 320°, Hexahydrobenzoeat 192°. — Die übrigen Resultate sind im Original tabellar. zusammengestellt. Mit guten Ausbeuten (60—75%) wurden erhalten: Aceton, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Di-n-butyl-, Diisoamyl- u. Dibenzylketon. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 441—47. Lyon, Fac. des Sc.) LB.

Mircea V. Ionescu, Über Truxenchinon. Genetische Beziehungen zwischen Indandion, Biindon und Truxenchinon. II. (I. vgl. C. 1927. II. 72.) Da die Carbindogene leicht mit Biindon reagieren (vgl. C. 1927. II. 70. 1928. I. 694 u. frühere Arbeiten), so war zu erwarten, daß auch die Arylidenbiindone (I.) Biindon addieren würden, u.

zwar konnten entweder die bekannten Arylidenbisindione oder neue Verbb. vom Typus II. entstehen, je nachdem welche Äthylenbindung in Aktion trat. In Wirklichkeit bilden sich die Verbb. II., welche mit alkoh. Alkali die charakterist. Färbungen der Arylidenindandionbindone geben. In den Verbb. II. kann unter Umständen — entsprechend früheren Beispielen — der Indandionylrest durch den Biindonylrest verdrängt werden unter Bldg. der Verbb. III. Prakt. hängt der Verlauf der Kondensation des Biindons mit einem Aldehyd wesentlich von der Art des Ar ab. So liefert unter gleichen Bedingungen (in Pyridin) Benzaldehyd nur den Typus II., Anisaldehyd den Typus III., während mit Piperonal die Rk. schon bei I. stehen bleibt. — Diese Tatsachen stützen die Auffassung von der Bldg. des *Truxenchinons* aus Biindon (1. Mitt.). Während die erste Phase (I. in der 1. Mitt.) nachgewiesen werden konnte (1. Mitt.), geht die durch Austritt von Indandion gebildete zweite Phase (IV.) offenbar zu leicht durch



H₂O-Austritt in *Truxenchinon* über, um faßbar zu sein. Außer IV. ist nun aber — infolge der freien Drehbarkeit der ersten Phase — theoret. auch die Bldg. des Stereoisomeren V. möglich, u. es ist Vf. tatsächlich gelungen, diese sehr stabile Verb. durch Einw. von „nascierendem“ Biindon auf Biindon mit ca. 20% Ausbeute zu erhalten. Dadurch wird die Auffassung des Vfs. von der Bldg. des

Truxenchinons endgültig bestätigt.

Versuche. *Benzylidenindandionylidenindandionbiindon*, C₄₃H₂₄O₆ (nach II.). Biindon u. Benzaldehyd in schwach w. Pyridin lösen, 5 Stdn. stehen lassen, in verd. HCl gießen, Prod. nach Auskochen mit wenig A. in viel sd. Eg. lösen, einengen, dies wiederholen. Gelbe Blättchen, F. 255—256°, unl. in A. Lsgg. in alkoh. Lauge u. NH₄OH kirschrot. — *Anisylidenindandionylidenbisbiindon*, C₅₃H₃₀O₈ (nach III.). Ebenso mit Anisaldehyd. Rohprod. mit Eg. kochen, ungel. Prod. in Bzl. lösen, von etwas *Truxenchinon* filtrieren, einengen. Die Eg.-Lsg. liefert auf Zusatz von A. weitere Mengen. Eigeb, krystallin., F. 242°. Lsg. in alkoh. Lauge indigoblauf. — *Piperonylidenbiindon*, C₂₆H₁₄O₅ (nach I.). Ebenso mit Piperonal. Nach Kochen des Rohprod. mit Eg. braunrote Nadeln aus Nitroblz., F. 267°, unl. in wss. Laugen. — *trans-Anhydrotrisindandion*, C₃₉H₁₄O₄ (V.). Lsg. von Biindon in h. Xylol mit Lsg. von Indandion in sd. Bzl. u. einigen Tropfen Piperidin versetzen, 30 Min. kochen, h. filtrieren, zurückbleibendes Gemisch von V. u. Biindon mit viel Eg. kochen, in dem V. wl. ist. Grüngelbe Nadeln aus Pyridin oder Nitroblz., F. 332—335°, wl. in neutralen Solvenzien (grün, auf Zusatz von Eg. gelb). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 447—53. Cluj, Univ.) LINDENBAUM.

E. Fournau und Herr u. Frau Tréfouel, *Über die von Naphthalinkern derivierenden Aminoalkohole*. Da Chinin letzten Endes ein Aminoalkohol ist, haben Vff. eine Anzahl *Aminoalkohole* mit dem Naphthalinrest u. auch solche mit dem Benzolrest synthetisiert, darunter einige mit dem Piperidinring oder der Gruppe OCH₃. Die meisten Substanzen wurden auf ihre Wrkg. gegen Malaria geprüft u. eine von ihnen als deutlich wirksam befunden. Vielleicht läßt sich die Wrkg. durch Veränderungen am Mol. erhöhen.

Versuche. α -Naphthylpropylenchlorhydrin. α -Bromnaphthalin mit Mg in sd. Ä. unter Zusatz einiger Tropfen CH₃J umsetzen, in die w. Lsg. Epichlorhydrin tropfen, nach 1-std. Erhitzen mit Eiswasser u. HCl zers. Kp.₂₅ 210°. — α -Naphthylpropylenoxyd. C₁₀H₇·CH₂·CH·CH₂. Durch Schütteln des vorigen mit alkoh. NaOH. Kp.₁₅ 186°.

Kann ebenfalls zur Darst. der folgenden Verbb. dienen. — *Dimethylaminonaphthylpropanol*, C₁₀H₇·CH₂·CH(OH)·CH₂·N(CH₃)₂. Vorvoriges mit NH(CH₃)₂ in Bzl. (16% ig. Lsg.) 4 Stdn. auf 140—150° erhitzen. Kp.₂₃ 216—217°. *Hydrochlorid* (bezeichnet als

481), Platten aus A., F. 134°. — *Diäthylaminonaphthylpropanol*, $C_{17}H_{23}ON$. Analog aber mit wenig Bzl. Kp.₁₉ 214°. *Hydrochlorid* (482), Platten aus A., F. 138°. — *Oxyaminonaphthylpropanol*, $C_{23}H_{35}ON$, Kp.₂₂ 240°. *Hydrochlorid* (483), Nadelbüschel aus A., F. 114°. — *Piperidinonaphthylpropanol*, $C_{18}H_{25}ON$, Kp.₁₀ 228°. *Hydrochlorid* (484), F. 145°. — *4-Methoxy-1-naphthylpropylenchlorhydrin*, $CH_3O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. α -Methoxynaphthalin in Eg. bei 80° in das Bromderiv. (Kp.₁₅ 178°) überführen, dann wie oben. Kp._{0.2} gegen 180°. *Oxyd*, Kp.₂₅ 225°. — *Piperidino-4-methoxynaphthylpropanol*, $C_{19}H_{25}O_2N$. Aus dem Oxyd (Wasserbad, 30 Min.), Piperidin bei 140° (20 mm) entfernen. Kp._{0.1} 200°. *Hydrochlorid* (501), Nadeln aus A., F. 193—194°. — *Phenylpropylenchlorhydrin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. Analog bei ca. 25°. Kp.₂₀ 135—155°. *Oxyd*, Kp.₂₉ 113°. — *Piperidino-phenylpropanol*, $C_{14}H_{21}ON$. Aus dem Oxyd. Kp.₁₂ 172°. *Hydrochlorid* (490), aus A., F. 178—179°. — *p-Methoxyphenylpropylenchlorhydrin*, $C_{10}H_{13}O_2Cl$, Kp.₂₄ 188—190°. *Oxyd*, Kp.₁₈ 145—150°. — *Piperidino-p-methoxyphenylpropanol*, $C_{15}H_{23}O_2N$, Kp.₁₈ 213°. *Hydrochlorid* (491), Platten aus A., F. 164°. — α -Naphthoxypropylenoxyd, $C_{10}H_7O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. Aus α -Naphthol, Epichlorhydrin u. NaOH. Kp.₁₆ 194°. — *Piperidino- α -naphthoxypropanol*, $C_{18}H_{23}O_2N$. Aus vorigem (Wasserbad). Kp._{0.2} 196°. *Hydrochlorid* (502), Nadelchen aus A., F. 177—178°. — *Diäthylamino- α -naphthoxypropanol*, $C_{17}H_{23}O_2N$. In Bzl. bei 130°. Kp._{0.2} 176°. *Hydrochlorid* (505), F. 125°. — β -Naphthoxypropylenoxyd, Kp.₁₆ 200°, in der Kälte erstarrend. — *Piperidino- β -naphthoxypropanol*, $C_{18}H_{23}O_2N$, Kp._{0.15} 200°. *Hydrochlorid* (503), aus A., F. 172—173°. — *Diäthylamino- β -naphthoxypropanol*, $C_{17}H_{23}O_2N$, Kp._{0.6} 190°, allmählich kristallisierend. *Hydrochlorid* (507), F. 162°. (Bull. Soc. chim. France [4] 42, 454—58.)

LINDENBAUM.

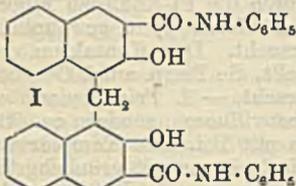
N. Zelinsky und M. Gawerdowskaja, *Bildung von kondensierten Ringsystemen bei der Dehydrogenisationskatalyse*. II. *Aktivierter Kohle als Reduktionsmittel*. (I. vgl. C. 1927. I. 90.) Die l. c. angegebene Bldg. von Fluoren aus Benzophenon verläuft wahrscheinlich über Fluorenon u. Fluorenol, welches durch die Pt-Kohle zu Fluoren reduziert wird. Daraufhin haben Vff. die Wrkg. von Pt-Kohle (I) u. gewöhnlicher aktivierter Kohle (II) auf fettaromat. Alkohole untersucht. Das Kontaktmaterial wurde im H-Strom auf 180° erhitzt, der H-Strom abgestellt, die Temp. auf 300° erhöht u. die Substanz allmählich an das Kontaktmaterial gebracht. — 1. *Triphenylcarbinol*. Liefert mit I unter CO_2 -Entw. nicht das erwartete 9-Phenylfluoren, sondern ca. 70% labiles *Triphenylmethan*, $C_{19}H_{16}$, aus A., F. 81°, welches mit Bzl. eine Komplexverb. gibt, durch konz. H_2SO_4 gelblich gefärbt wird u. sich darin etwas mit grünlichgelber Farbe löst. Mit II liefert das Carbinol stabiles *Triphenylmethan*, aus A., F. 92°, welches keine Komplexverb. mit Bzl. gibt u. durch H_2SO_4 nicht gefärbt wird; jedoch wird die H_2SO_4 -Lsg. nach einigen Stdn. goldgelb. — 2. *Dicyclohexylphenylcarbinol*, F. 77°. Mit I: 9-Phenylfluoren, $C_{19}H_{14}$, Blattchen aus A., F. 145°. Die Form dieses Carbinols ist also für die Bldg. eines kondensierten Systems günstiger als die des vorigen. Mit II: *Dicyclohexylphenylmethan*, $C_{19}H_{20}$, dicke Fl., Kp.₂₀ 210—212°, D.₂₀ 0,9890. — 3. *Diphenylmethylcarbinol*, F. 81°. Mit I: 60% 9-Methylfluoren, $C_{14}H_{12}$, F. 46°. Mit II: *Diphenylmethylmethan*, $C_{14}H_{14}$, Kp. 268—269°, D.₂₀ 0,9875, in der Kälte kristallisierend. — 4. *Diphenyläthylcarbinol*, F. 92°. Mit I: 9-Äthylfluoren, $C_{15}H_{14}$, F. 108°. Mit II: *Diphenyläthylmethan*, $C_{15}H_{16}$, Kp.₇₅ 278—279°. — 5. *Dimethylbenzylcarbinol*, Kp.₁₁ 108°, D.₂₀ 0,7560. Mit I u. II: *Dimethylbenzylmethan*, $C_{10}H_{14}$, Kp.₇₅ 170°, D.₂₀ 0,8628. — 6. *Methylphenylbenzylcarbinol*, $C_{15}H_{16}O$, Kp.₁₄ 179°, F. 51°. Mit I: 9-Methylphenanthren, $C_{15}H_{12}$, aus A., F. 94°. Dessen Bldg. entspricht der des Phenanthrens aus Dibenzyl (1. Mitt.). Mit II: 1,2-Diphenylpropan, $C_{15}H_{16}$, Kp.₇₁ 278°, D.₂₀ 0,9807. — 7. *Methyläthylbenzylcarbinol*, Kp.₁₁ 103—105°. Mit I: *Methyläthylbenzylmethan*, $C_{11}H_{16}$, Kp.₁₁ 113—115°, D.₂₀ 0,868. — 8. *Amylenhydrat*. Gibt mit I u. II erst nach mehrfachem Durchleiten *Pentan*, Kp. 30—30,5°, D.₂₀ 0,6281, ist also viel schwerer reduzierbar als die fettaromat. Alkohole. — 9. *Phenol*. Gibt erst nach öfterem Durchleiten *Benzol*. Bei höherer Temp. gelingt die Red. leichter (vgl. STADNIKOW u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 822). — Aus den Verss. geht der Wert aktivierter Kohle für die Red. organ. Verb. bei nicht sehr hoher Temp. hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1049—53. Moskau, Univ.)

LINDENBAUM.

Kurt Brass und Paul Sommer, *Über die Kondensation von Formaldehyd mit β -Oxy-naphthoesäurearylidern*. Zur Klärung der Wirkungsweise des Formaldehyds beim Haltbarmachen der unbeständigen Naphtholatlgg. der „Naphthol-AS“-Färberei haben Vff. Formaldehyd in alkal. Lsg. mit β -Oxy-naphthoesäureanilid u. mit β -Oxy-

naphthoesäure- α -naphthalid bzw. - β -naphthalid kondensiert. Sowohl das freie Methylendi- β -oxy-naphthoesäure-anilid (s. Formel) als auch ihr Mono- u. Dinatriumsalz sind gelb. Die Dinaphthyl-methan-Konst. wurde durch reduktive Spaltung nach FRIES u. HÜBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. [1906]. 435) bewiesen; die dabei erhaltene 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure besitzt einen gerbstoffartigen Geruch. Die Kondensation von Formaldehyd mit β -Oxy-naphthoesäure-anilid in Eg. bei Ggw. von H_2SO_4 liefert Methylendi- β -oxy-naphthoesäureanilid in überwiegender Menge eine in Alkali unl. Verb., die keinen F. besitzt u. sich weder umkrystallisieren noch acetylieren läßt. Zur Erklärung des Mechanismus der Rk. werden die Beobachtungen von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 237. [1887]. 261) herangezogen u. aus dem Verh. des Benzaldehyds gegen β -Naphthol in saurer Lsg. geschlossen, daß Formaldehyd sich ähnlich verhält. In saurer Lsg. bildet sich zunächst das Acetal, dann tauscht die Methylengruppe ihren Platz mit 2 α -H-Atomen unter Bldg. des Dinaphtholmethanderiv. Wahrscheinlich beruht die Haltbarkeit der Lsgg. der Dinatriumsalze von Methylendi- β -oxy-naphthoesäurearyliden darauf, daß die α -Stelle zur Hydroxylgruppe durch die Methylengruppe besetzt ist. Die von MÖHLAU u. STROHBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. [1900]. 804) gemachte Beobachtung bei der Kupplung von β -Dinaphthol-methan mit Benzoldiazoniumchlorid (Abspaltung des Methylengrestes) findet ihre Bestätigung im Verh. der Methylendi- β -oxy-naphthoesäurearylide gegen Diazoniumsalze: Methylendi- β -oxy-naphthoesäureanilid kuppelt mit Phenylidiazoniumchlorid zu Benzolazo- β -oxy-naphthoesäure-anilid.

Versuche: Methylendi- β -oxy-naphthoesäure, $C_{23}H_{16}O_6$, aus 2,3-Oxy-naphthoesäure (F. 218°) mit 40%ig. Formaldehyd in NaOH, Krystalle aus wss. Py., unl. in W., A., Ä. u. Bzl.; l. in Nitrobenzol, Zers. ab 280° unter Dunkelfärbung. Diacetylverb., $C_{27}H_{20}O_8$, ll. in Aceton, wl. in h. Bzl., krystallisiert nicht, bei 295—300° noch nicht geschmolzen. — Methylendi- β -oxy-naphthoesäureanilid (I), $C_{25}H_{20}O_5N_2$, aus 2,3-Oxy-naphthoesäure-anilid (F. 248°), Formaldehyd u. NaOH, gelbe Krystalle (aus h. Py.) F. 263,5°, ll. in Nitrobenzol, sl. in Py., unl. in den meisten organ. Lösungsm. Aus den Pyridinmutterlaugen wurden mitunter granatrote Krystalle isoliert, sie bestehen wahrscheinlich aus einer Pyridin-Mol.-Verb. des Methylendi- β -oxy-naphthoesäureanilids. Mononatriumsalz, $C_{25}H_{25}O_5N_2Na$, gelbe Krystalle; Dinatriumsalz, $C_{25}H_{24}O_5N_2Na_2$, gelbe Krystalle. — Benzolazo- β -oxy-naphthoesäureanilid, $C_{23}H_{17}O_2N_3$, a) aus Methylendi- β -oxy-naphthoesäure u. Phenylidiazoniumchlorid oder b) aus β -Oxy-naphthoesäure-anilid mit $C_6H_5N_2Cl$ der Farbstoff aus a) ist gut l. in Py., l. in anderen organ. Lösungsm. Beim Arbeiten nach STROHBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. [1901]. 4162) in saurer Lsg. wurden neben 15,84% eines aus Py. umkrystallisierbaren, alkalilöslichen Teiles (1) 63,55% eines amorphen, alkalil. Prod. (2) isoliert. 1 zeigt den F. 262°, ist ident. mit I; 2 wird mit sd. W. ausgekocht, braungelbes Pulver, sintert bei 261°, bei 280° Schwarzfärbung, schm. ab 284°; das Prod. verharzt beim Acetylieren, l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe, viel W. bewirkt eine gelbe kolloide Fällung, $KMnO_4$ -Lsg. wird entfärbt. — Methylendi- β -acetoxy-naphthoesäure-anilid, $C_{25}H_{24}O_4N_2(CO \cdot CH_3)_2$, weiße Nadelchen aus A., F. 252°, l. in h. A., Chlf., Eg. u. Bzl., unl. in Ä. u. CCl_4 . — 2-Acetoxy-3-naphthoesäure-anilid, $C_{19}H_{15}O_2N$, farblose Nadeln, aus Ä. F. 160°, leichter l. als das Methylenderiv. — Methylendi- β -oxy-naphthoesäure- α -naphthalid, $C_{43}H_{30}O_4N_2$, aus β -Oxy-naphthoesäure- α -naphthalid (F. 224°) Formaldehyd u. NaOH, hellgelbe Kryställchen, F. 268—269°, sl. in Py. mit braunroter Farbe u. grüner Fluorescenz, l. in h. Nitrobenzol, unl. in A., Chlf. u. Bzl., orangefarbig, l. in k. konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen auf 50—60° wird die Lsg. rot. — Methylendi- β -oxy-naphthoesäure- β -naphthalid, $C_{43}H_{30}O_4N_2$, aus β -Oxy-naphthoesäure- β -naphthalid (F. 248°), Formaldehyd u. NaOH, gelbe Nadeln, aus Py., F. 287—288°, l. in h. Nitrobenzol, unl. in Eg., Chlf., Bzl. u. Xylol, orangefarbig l. in k. konz. H_2SO_4 , ll. in w. konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe. — 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure, $C_{12}H_{10}O_3$, aus Methylendi- β -oxy-naphthoesäure beim Erhitzen mit Zn u. wss. NaOH, oder durch Kondensation von β -Oxy-naphthoesäure mit Formaldehyd in alkal. Medium u. Einw. von Zn. Reinigung durch Sublimation im Vakuum (12 mm, 205°); gelbe Nadelchen, aus A. oder Ä., F. 231°. Die Säure ist ll. in Eg., A., Ä. u. Aceton, wl. in Chlf., ll. in Alkalien mit gelber Farbe. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ die stahlblaue Salicylsäurerk.; die alkal. Lsg.



oxy-naphthoesäure u. Phenylidiazoniumchlorid oder b) aus β -Oxy-naphthoesäure-anilid mit $C_6H_5N_2Cl$ der Farbstoff aus a) ist gut l. in Py., l. in anderen organ. Lösungsm. Beim Arbeiten nach STROHBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. [1901]. 4162) in saurer Lsg. wurden neben 15,84% eines aus Py. umkrystallisierbaren, alkalilöslichen Teiles (1) 63,55% eines amorphen, alkalil. Prod. (2) isoliert. 1 zeigt den F. 262°, ist ident. mit I; 2 wird mit sd. W. ausgekocht, braungelbes Pulver, sintert bei 261°, bei 280° Schwarzfärbung, schm. ab 284°; das Prod. verharzt beim Acetylieren, l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe, viel W. bewirkt eine gelbe kolloide Fällung, $KMnO_4$ -Lsg. wird entfärbt. — Methylendi- β -acetoxy-naphthoesäure-anilid, $C_{25}H_{24}O_4N_2(CO \cdot CH_3)_2$, weiße Nadelchen aus A., F. 252°, l. in h. A., Chlf., Eg. u. Bzl., unl. in Ä. u. CCl_4 . — 2-Acetoxy-3-naphthoesäure-anilid, $C_{19}H_{15}O_2N$, farblose Nadeln, aus Ä. F. 160°, leichter l. als das Methylenderiv. — Methylendi- β -oxy-naphthoesäure- α -naphthalid, $C_{43}H_{30}O_4N_2$, aus β -Oxy-naphthoesäure- α -naphthalid (F. 224°) Formaldehyd u. NaOH, hellgelbe Kryställchen, F. 268—269°, sl. in Py. mit braunroter Farbe u. grüner Fluorescenz, l. in h. Nitrobenzol, unl. in A., Chlf. u. Bzl., orangefarbig, l. in k. konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen auf 50—60° wird die Lsg. rot. — Methylendi- β -oxy-naphthoesäure- β -naphthalid, $C_{43}H_{30}O_4N_2$, aus β -Oxy-naphthoesäure- β -naphthalid (F. 248°), Formaldehyd u. NaOH, gelbe Nadeln, aus Py., F. 287—288°, l. in h. Nitrobenzol, unl. in Eg., Chlf., Bzl. u. Xylol, orangefarbig l. in k. konz. H_2SO_4 , ll. in w. konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe. — 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure, $C_{12}H_{10}O_3$, aus Methylendi- β -oxy-naphthoesäure beim Erhitzen mit Zn u. wss. NaOH, oder durch Kondensation von β -Oxy-naphthoesäure mit Formaldehyd in alkal. Medium u. Einw. von Zn. Reinigung durch Sublimation im Vakuum (12 mm, 205°); gelbe Nadelchen, aus A. oder Ä., F. 231°. Die Säure ist ll. in Eg., A., Ä. u. Aceton, wl. in Chlf., ll. in Alkalien mit gelber Farbe. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ die stahlblaue Salicylsäurerk.; die alkal. Lsg.

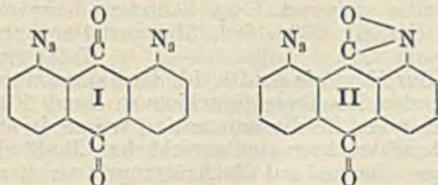
kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin erst nach einiger Zeit. — *Monocetylverb.*, $C_{14}H_{12}O_4$, farblose Nadeln, aus W., F. 184—184,5°, sl. in Ä., A., Chlf., Eg. u. Aceton, gibt keine Salicylrk. u. besitzt keine wertvollen antipyret. Eigg. *2-Acetoxy-3-naphthoesäure* schm. bei 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 993—1002. Stuttgart-Reutlingen, Forschungsanst. für Textil-Industrie.)

HILLGER.

Kurt Brass und Friedrich Albrecht, Zur Kenntnis der Diazide des Anthrachinon.
Die Anthrachinondiazide, dargestellt aus den Diaminoanthrachinonen durch Einw. von NH_3 auf die Perbromide der entsprechenden Bis-diazoniumsalze, weisen je nach der Stellung der beiden Azidreste im Anthrachinonkern eine verschiedene Beständigkeit auf. Da die o-ständige Carbonylgruppe abbauend auf die Azidgruppe wirkt, zerfallen die α -Azide (1,4-, 1,5-, 1,8-) leicht, während ein β -Azid (2,6-) vollkommen beständig ist. 1,4-Diazid spaltet sofort nach seiner Bldg. N ab, so daß es nicht gelang, ein Prod. mit befriedigendem N-Geh. zu fassen. 1,5-Diazid, bestehend aus einem Gemisch gleicher Teile Diazid u. Dianthranil, konnte nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erhalten werden; längeres Lagern oder Kochen mit W., Xylol u. Py. bewirkt Umwandlung in Dianthranil. Auch das bei tiefer Temp. dargestellte 1,8-Diazid (I) spaltet noch langsam N ab. Wenn derselbe auf 21,53% = 4 Atome N gesunken ist, hört die Abspaltung auf u. die nun entstandene, auch durch Kochen mit W. oder Umkrystallisieren zu erhaltende Verb., wurde als *1-Anthranilo-anthrachinon-8-azid* (II) erkannt. Das *Anthrachinon-2,6-diazid* ist vollkommen beständig u. ähnelt sehr den schon früher (C. 1925. I. 1207) beschriebenen Phenanthrenchinondiaziden. Zers. des 1,4-Dianthranils mit konz. H_2SO_4 bei 200° u. nachfolgende Oxydation ergab *Phthalsäure*. Bei der Einw. von 2%ig. KOH auf das Zersetzungsprod. entsteht *1-Amino-4-oxy-anthrachinon* u. *1,4-Diaminoanthrachinon* neben einem Gemisch hochmol. Verb. Es wird vermutet, daß intermediäre Radikalbildg. die Veranlassung zur Entstehung des Diamins ist. In der 1,5-Reihe lieferte die saure Zers. ca. 90% *4,8-Diamino-anthranufin*; da dasselbe in Alkali wl. ist, führte nur die acetylierende Aufarbeitung des Zersetzungsprod. zum Ziel. *Anthrachinon-1,8-diazid* ergab bei der Zers. *4,5-Diamino-chryszazin*; wegen seiner ungenügenden Löslichkeit in NH_3 kam auch hier die Aufarbeitung mit Essigsäureanhydrid zur Anwendung. Aus dem Zersetzungsprod. des *Anthrachinon-2,6-diazids* konnte nur *2,6-Diamino-anthranufin* isoliert werden.

Versuche: *Anthrachinon-1,4-diazid* bzw. *Anthrachinon-1,4-dianthranil*, aus *1,4-Diamino-anthrachinon* (F. 268°) durch Diazotieren mit konz. HCl u. Versetzen der Bisdiazoniumlsg. mit Brom-Bromkaliumlsg. Das gelbe *Perbromid*, $C_{14}H_6O_2N_4Br_8$, wird unter Eiskühlung mit wss. 10%ig. NH_3 in das rotbraune Azid umgewandelt. Dasselbe enthält 14,6% N u. liefert beim Umkrystallisieren aus Xylol reines Dianthranil, $C_{14}H_6O_2N_2$, dessen Lsg. in H_2SO_4 gelbgrün fluoresciert. *1-Amino-4-oxy-anthrachinon*, $C_{14}H_6O_3N$, aus Anthrachinon-1,4-dianthranil mit konz. H_2SO_4 u. Behandeln des Zersetzungsprod. mit KOH, grünschimmernde Nadeln, aus Eg., F. 208°. *1-Acetamino-4-acetoxy-anthrachinon*, rote Nadeln, aus Eg. F. 194°, lieferte bei der Druckhydrolyse mit 20%ig. HCl u. Umkrystallisieren des erhaltenen Prod. aus Eg. *Chinizarin*, dunkelrote Nadeln, F. 194°. Der in Alkali unl. Teil des Zersetzungsprod. besteht aus *1,4-Diamino-anthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, dunkelviolette Nadeln, aus A., F. 268°. *1,4-Diacetyldiaminoanthrachinon*, bronzierende, rote Nadeln, F. 270—271°. Druckhydrolyse ergab auch hier Chinizarin. — *Anthrachinon-1,5-diazid* bzw. *Anthrachinon-1,5-dianthranil* aus *1,5-Diamino-anthrachinon* nach den beim 1,4-Diazid beschriebenen Methoden; geht beim Trocknen auf Ton allmählich in Dianthranil, $C_{14}H_6O_2N_2$, über. Das frisch hergestellte Rohprod. verpufft mit konz. H_2SO_4 lebhaft. Das beim Erwärmen mit 90%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad erhaltene Zersetzungsprod. ergab beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *4,8-Diacetyldiamino-anthranufin*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, braune Nadeln aus Xylol oder Chlf., F. 270°; fluoresciert in Xylol rosarot, in Chlf. blaurot. Die Alkalisalze sind rotviolett; längeres Kochen mit 10%ig. Alkali oder Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 120° bewirkt Verseifung. *4,8-Diamino-anthranufin*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, violette Nadeln aus Nitrobenzol, wl. in k. konz. Alkali mit blauer Farbe, unl. in W., wl. in organ. Lösungsm., außer Nitrobenzol u. Py. Die Lsg. der reinen Substanz in konz. H_2SO_4 ist gelb. Hydrolyse des Diamino-anthranufins führt zu *1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon*. — *Anthrachinon-1,8-diazid*, $C_{14}H_6O_2N_6$ (I), aus *1,8-Diaminoanthrachinon* nach den beim 1,4-Diazid beschriebenen Methoden unter Lichtausschluß. Das frisch hergestellte Diazid ist braun, löst sich in eiskalter konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Bei gewöhnlicher Temp. mit konz. H_2SO_4 oder beim Trocknen tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Das Diazid liefert mit *Triphenyl-phosphin* das in roten Nadeln krystallisierende

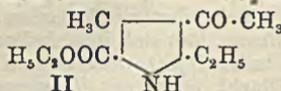
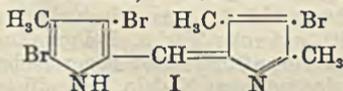
Anthrachinon-1,8-di-triphenyl-phosphin-imin (?). *1-Anthranilo-anthrachinon-8-azid*, $C_{14}H_6O_2N_4$ (II), hellbraune Krystalle aus Toluol, l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe unter N-Entwicklung *4,5-Diacetyl-diaminochryszin*, $C_{18}H_{14}O_6N_2$, aus Anthrachinon-1,8-diazid beim Erwärmen mit 85%ig. H_2SO_4 auf 50° u. Kochen des Zersetzungsprod. mit Essigsäureanhydrid, grünlänzende Nadeln aus Eg. u. Essigsäureanhydrid; l. in 1%ig. Alkali mit roter Farbe, Alkalisalze sind



blau. Verseifung erfolgt mit konz. H_2SO_4 bei 80° . *4,5-Diamino-chryszin*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, blaue Nadeln aus Xylol, die Lsg. fluoresciert. Das Prod. ist wl. in organ. Lösungsmm. u. in Alkali, l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Druckhydrolyse bei 180° ergab 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon, $C_{14}H_6O_8$, grünlänzende Nadeln; die Lsg. in Eg. fluoresciert rot. *Tetraacetylderiv.*, gelbe Krystalle, F. 253° . — *Anthrachinon-2,6-diazid*, $C_{14}H_6O_2N_6$, hellbraune, lichtempfindliche Schuppen aus Toluol oder Eg.; verpufft beim schnellen Erhitzen bei 202° . *Anthrachinon-2,6-di-triphenyl-phosphinimin*, $C_{50}H_{30}O_2N_2P_2$, beim Kochen des Diacids mit Triphenylphosphin in Toluol, gelbrote Prismen aus Chlf., unl. in h. Bzl., Toluol u. Xylol, F. über 280° . Zers. des 2,6-Diazids mit 85%ig. H_2SO_4 bei 120° führt zu *2,6-Diamino-anthrarufin*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, dunkelrote Nadeln aus A., wl. in Bzl. u. Xylol, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; die Alkalisalze u. der *Boressigester* sind rotbraun. Aus der h. gelben Xylollsg. des 2,6-Diamino-anthrarufins fällt mit Zinn(IV)chlorid ein braunes, krystallisiertes Zinnkomplexsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 983—93.) HILLGER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Louis Girard, Untersuchungen über Rubren. VII. *Dissoziationstension des Rubrenperoxyds bei gewöhnlicher Temperatur.* (VI. vgl. C. 1928. I. 2718.) Es hat sich weiter gezeigt, daß *Rubrenperoxyd* auch schon bei Raumtemp. unter O-Abgabe zerfällt, jedoch nur bei gleichzeitiger Belichtung. Beschickt man 2 gleiche Rohre mit derselben Peroxydsg. in Bzl., saugt alle Luft aus, schmilzt zu, belichtet das eine Rohr u. hält das andere im Dunkeln, so verändert sich die Fl. im letzteren nicht, während die im ersteren bald die Fluorescenz u. rötliche Färbung des Rubrens annimmt. Es handelt sich um eine umkehrbare Dissoziation, denn wenn man die Spitze des belichteten Rohres abbricht u. Luft zutreten läßt, so tritt bei weiterer Belichtung wieder Entfärbung ein. — Vff. haben annähernd die Dissoziationstension zu ermitteln gesucht, d. h. den geringsten O-Druck über der Lsg., bei welchem Peroxyd u. freier O eben noch im Gleichgewicht sind. Ein mit wenig Peroxydsg. (von gel. Gas befreit) gefülltes u. zugeschmolzenes Röhrchen wird in ein größeres Rohr eingeführt, dieses mit O von bekanntem Druck gefüllt u. zugeschmolzen. Eine Anzahl solcher Rohre, welche sich nur im O-Druck unterscheiden, wird in ein gut belichtetes Gefäß von bekannter Temp. gebracht u. die inneren Röhrchen durch Schütteln zertrümmert. Ordnet man die Rohre nach fallendem O-Druck, so zeigen die mit stärkerem Druck keine Veränderung, bis von einem bestimmten Rohr ab sämtliche übrigen Fluorescenz aufweisen. Diese tritt nicht allmählich, sondern plötzlich auf. Es gibt also offenbar einen krit. O-Druck, oberhalb dessen Rubren mit dem gel. O nicht im Gleichgewicht bleiben kann, selbst nicht bei hoher Verd. (ca. 1:500000), u. unterhalb dessen das Peroxyd nicht mehr existenzfähig ist. Dieser Druck, d. h. die Dissoziationstension, beträgt bei 16° ca. 5 mm Hg. — Die Ähnlichkeit des Peroxyds mit Hämoglobin ist auffallend. Beide können bei Raumtemp. O absorbieren oder abgeben. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1166—68.) LINDENBAUM.

H. Fischer und Bruno Pützer, Einige Beobachtungen über Pyrrole und Komplexsalze. Die Darst. des gebromten Methens aus *2,4-Dimethyl-pyrrol* (I) wird verbessert; bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht *Brom-citraconimid*, $C_5H_4O_2NBr$ (F. 176°); *2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol*, $C_{10}H_{17}O_2N$ (II), aus *2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol* u. Acetylchlorid. Aus W. F. 134°. — *2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-pyrrol-carbonsäure-5*, $C_{10}H_{15}O_3N$ (III), durch Verseifen des vorigen, aus A. farblose Nadeln u. Büschel, F. 204° Zers. — Durch Erhitzen entsteht unter CO_2 -Abspaltung



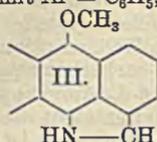
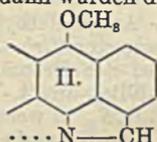
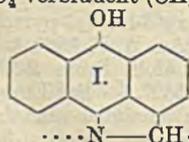
2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-pyrrol, $C_9H_{13}ON$ (IV), aus W. farblose Prismen u. Plättchen, F. 112°. — 2,3-Diäthyl-4-methylpyrrol V, durch Red. von II, Kp.₂₀ 95—97°. — Pikrat, $C_{15}H_{18}O_7N_1$, aus A. Prismen oder Nadeln, F. 104,5°. Das Pyrrol kuppelt mit Diazobenzol-sulfonsäure in saurer Lsg. — 2-Äthyl-3,4-dimethyl-pyrrol (VI), aus 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-3 durch Red. u. Verseifung nach WOLFF-KISHNER. — Pikrat, $C_{14}H_{16}O_6N_3$, aus A. F. 122,5°, korr. (3,5-Dicarbäthoxy-2-brom-methyl-pyrryl-4)-carbinol, $C_{12}H_{16}O_5NBr$ (VII), aus (2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrryl-4)-carbinol u. Brom. Aus Eg.-W. F. 96,5°. — Durch Austausch des Brom gegen den Anilinrest entsteht Verb. $C_{18}H_{22}O_8N_2$, aus W. F. 95°. — Die Nitrierung von (2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrryl-4)-carbinol ergab 2,4-Dinitro-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol, F. 186°. 2-Brom-3,5-dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol, $C_{11}H_{14}O_4NBr$ (VIII), aus 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyd-2 (IX) u. Brom. Aus A. derbe Prismen u. Nadeln, F. 147°, korr. — Hydrazon von IX, $C_{12}H_{17}O_4N_3$, aus A. derbe Prismen, F. 100°, korr. — Mit einem zweiten Mol IX entsteht daraus das Aldazin, $C_{24}H_{30}O_8N_4$, aus A. F. 196°, korr. Die Verb. kann auch aus dem Aldehyd direkt dargestellt werden. — Durch Verseifen des Aldazins entsteht die Tetracarbonsäure $C_{10}H_{14}O_8N_4$, aus Pyridin citronengelbe verfilzte Nadeln u. Büschel. — Der Aldazin-ester gibt ein komplexes Cu-Salz, $C_{24}H_{26}O_8N_4Cu$, aus A. bronzefarbene, verfilzte Nadeln, F. 203°, korr. — Aldazin des 2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrols, aus A. gelbe Nadeln, F. 251°, korr. — 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-2-(α -oxy-äthyl)-pyrrol, $C_{13}H_{19}O_5N$, aus IX mit Methylmagnesiumjodid. Aus W. F. 95°, korr. — Die Verss., Meso-porphyrin zu Ätioporphyrin zu decarboxylieren mit Hilfe von Piperidin fielen negativ aus. Es entstand eine Verb. $C_{44}H_{60}O_4N_6$, vielleicht eine Molekülverb. zwischen Mesoporphyrin u. 2 Mol Piperidin, welche ein schön kristallisierendes Cu-Salz gibt, dessen Analysenzahlen jedoch auf ein Cu-Salz des Dipiperidids des Mesoporphyrins stimmen: $C_{44}H_{54}O_2N_6Cu$. Zn-Salz, F. 286°, korr. Aus Mesoporphyrin u. seinem Dimethylester wurden prachtvoll kristallisierende Zinnsalze erhalten, deren Analysen aber mit keiner Theorie vereinbar waren. Aus Mesoporphyrin-dimethylester wurde mit Zinnchlorür in Eg. ein Komplexsalz erhalten, das leichlich auf die Formel $C_{30}H_{42}O_4N_4SnCl_2$ stimmte. Hellrotviolette kleine, quadrat. Blättchen; mit Zinnchlorür in Eg.-Pyridin entsteht ein halogenfreies Zinnkomplexsalz $C_{40}H_{52}O_{10}N_4Sn$, in violetten, prismat. Nadeln u. Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1068—74. München, Techn. Hochschule.)

FIEDLER.

H. Fischer, H. Beller und A. Stern, *Über einige Umsetzungen des 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrrols, des 2-Methylpyrrols und des 2,3-Dimethylpyrrrols*. Zur Darst. des *Pyrrol- α -aldehyds* wird die Vorschrift von BAMBERGER u. DJIERDJIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 536) verbessert. Der so glatt zu gewinnende Aldehyd wird nach WOLFF-KISHNER in α -Methyl-pyrrol überführt. Diese Verb. wird auch gewonnen aus 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol nach der ebenfalls vereinfachten Vorschrift von BENARY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 495). In das α -Methyl-pyrrol (Kp. 148°) wird über die GRIGNARD-Verb. mit Chlorkohlensäureester der Carbäthoxylrest eingeführt: 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol, $C_8H_{11}O_2N$. Aus A. F. 100°. — In letztere Verb. treten bei der Einw. von Brom 2 Atome Brom ein: $C_8H_9O_2NB_2$. Aus Eg. weiße Nadeln, F. 176° unter Dunkelfärbung. — Bis-[2-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-4]-methan, $C_{17}H_{22}O_4N_2$, aus 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol u. Formaldehyd. Aus Eg.-W. schlecht kristallisierende kugelige Aggregate, F. 195—196°. — Dimethyl-bis-[2-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-4]-methan, $C_{19}H_{26}O_4N_2$, aus 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol u. Aceton. Aus A.-W. weiße Krystalle, F. 217°. — Durch Kondensation von 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit Methoxymethylmalonester entsteht eine Verb., für welche Vf. die Konst. eines β -(2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-3)-isobornsteinsäureesters, $C_{16}H_{22}O_6N$, annimmt. Aus A.-W. reinweiße Prismen, F. 75°. Wird diese Verb. bromiert, so tritt ein Brom in 4-Stellung ein, u. es entsteht (2-Methyl-5-carbäthoxy-4-brom-pyrryl-3)-isobornsteinsäure-ester, $C_{16}H_{22}O_6NBr$, aus A. F. 105°. — Bei der Kondensation von 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit Chloracetonitril entsteht über das Imidhydrochlorid die Verb. $C_{10}H_{12}O_2NCl$. Aus A. weiße Krystalle, F. 190°. — Aus 2-Methyl-5-carbäthoxy-3-formyl-pyrrol entsteht durch Kondensation mit Cyanessigester Verb. $C_{14}H_{18}O_4N_2$. Aus A. F. 196°, korr. — 2 Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol gibt bei der Bromierung mit 2 Moll. Brom 2-Methyl-3-carbäthoxy-4,5-dibrompyrrol, $C_8H_9O_2NBr_2$, aus A.-W. F. 138—139°. — Bei Einw. von 1 Mol. Brom entsteht die Verb. $C_{16}H_{15}O_4N_2$, in welcher Halogen scheinbar nur als Verunreinigung enthalten ist. Aus Eg. blaue Krystalle, F. 255—256°. — 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrol gibt mit Cyankohlensäureester kondensiert zunächst das Imidhydrochlorid $C_{12}H_{17}O_4N_2Cl$. Aus Chlf.-Pae. farblose Nadeln, F. 180—181°, Zers. Dies Imid-

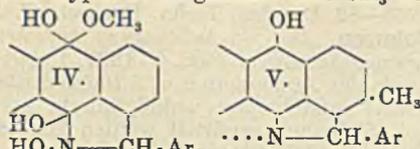
hydrochlorid gibt, mit k. W. verrieben, fast augenblicklich den [2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrryl-?]glyoxylsäureäthylester, $C_{12}H_{15}O_5N$. Aus A.-W. weiße Nadeln, F. 128°. — 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrryl mit wasserfreier Blausäure kondensiert gibt 2-Methyl-3-formyl-5-carbäthoxy-pyrryl, $C_9H_{11}O_3N$. Aus A.-W. F. 119°. — Semicarbazon, aus Eg. F. 258°. — Phenyl-hydrazon, $C_{15}H_{17}O_2N_3$, aus A. F. 216°. Das Aldimid, welches gewonnen wird, wenn man aus äther. Lsg. ausäthert u. mit NH_3 versetzt, schm. aus A. umkrystallisiert bei 215—216°. Der 2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-aldehyd-3 gibt bei der Red. nach WOLFF-KISHNER 2,3-Dimethyl-pyrryl in guter Ausbeute Kp.₁₂ 63°. — Pikrat, F. 144°. — 2-Äthyl-5-carbäthoxy-pyrryl mit wasserfreier Blausäure kondensiert gibt 2-Äthyl-5-carbäthoxy-pyrrylaldehyd-3, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus W. F. 89—90°, korr. — Oxim, $C_{10}H_{14}O_3N_2$, aus wenig Aceton, F. 194°, korr. — Phenylhydrazon, $C_{16}H_{19}O_2N_3$, aus A. weiße Nadelchen, F. 188°, korr., Zers. — Red. des Aldehyds nach WOLFF-KISHNER gibt 2-Äthyl-3-methyl-pyrryl. — Pikrat, aus A. F. 137°, ident. mit dem früher (C. 1926. II. 574) dargestellten Pikrat des 2-Äthyl-3-methylpyrryls. — Bis-[2-äthyl-5-carbäthoxy-pyrryl-4]-methan, $C_{10}H_{20}O_4N_2$, aus 2-Äthyl-5-carbäthoxy-pyrryl u. Formaldehyd. Aus A. F. 197°, korr. — 2-Äthyl-5-carbäthoxy-pyrryl wird aus α -Äthyl-pyrryl (nach WOLFF-KISENER aus α -Acetyl-pyrryl leicht erhältlich) durch Einführung des Carbäthoxyrestes nach GRIGNARD gewonnen. — α -Methyl- α' -formylpyrryl, C_8H_9ON , aus 2-Formyl-5-methyl-pyrryl-carbonsäure-3 durch Erhitzen im Vakuum auf 220°. Aus W. F. 68°, korr. — 2,4-Dimethyl-3-nitro-pyrryl, $C_8H_9O_2N_2$ aus 2,4-Dimethyl-3-nitro-carbonsäure-5 durch Erhitzen im Vakuum auf 200° (im Ölbad). Gelbe Krystalle, F. 138°, korr. — Diese Verb. gibt mit Blausäure 2,4-Dimethyl-3-nitro-pyrryl-aldehyd-5, $C_7H_8O_2N_2$, Nadelchen. Beim Bromieren von 2,3-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl entsteht Verb. $C_9H_{12}O_2NBr$. Aus wenig A. F. 157°, korr. — In 2,3-Dimethyl-pyrryl läßt sich mit Hilfe von Äthyl-MgBr u. Propionylchlorid der Propionylrest einführen: $C_9H_{13}ON$. Aus A. F. 128°, korr. — Isonitroso-[methyl-äthyl-keton] wird reduziert nach der Vorschrift für Gewinnung des Amino-acetons. Es entsteht das Hydrochlorid des Amino-butanons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1074—83. München, Techn. Hochschule.) FIEDLER.

Roland Scholl, Zur Kenntnis der Aryl-peri-pyrrolinoanthranolazyle. VII. Mitt. über freie organische Radikale. (Nach Versuchen von Edmund Stix, Joachim Donat u. Walter Leonhardt.) (VI. vgl. C. 1927. II. 1030.) Die weitere Unters. der genannten Radikale (I.) wurde zunächst wieder an der *m*-Xylylverb. durchgeführt. — Die Leitfähigkeit von A. u. Pyridin wird durch I. nicht erhöht. — Die an der Hg-Lampe unter N von blau nach rot, an der Luft nach gelb verfärbten alkal. Lsgg. (5. Mitt.) werden im Dunkeln nicht wieder blau, auch nicht mit Phenylhydrazin in der Kälte, dagegen bei längerem Kochen mit diesem oder Hydrosulfit unrein blau. — I. läßt sich in den Methyläther (II.) überführen, welcher I. viel näher steht als das benzoilierte Radikal. Seine u. seiner Lsgg. Farbe ist etwas nach Rot verschoben. Auch II. neigt zur Solvatbildg. Lsgg. in Ä., Dioxan, Xylol rot, in Pyridin violettrot, in A. violett, in Eg. blau, sämtlich mit mehr oder weniger roter Fluorescenz, welche durch ultraviolettes Licht verstärkt wird. Die Lsgg. werden am Licht entfärbt. Die Absorptionskurven von II. in A. u. Xylol sind unter sich u. mit denen von I. sehr ähnlich. II. ist beständig gegen Alkalien u. wird durch starke Säuren wie I. in radikal. Azyliumsalze verwandelt, welche durch W. sofort zers. werden. Durch Zinkstaub u. NH_4OH in A. wird II. wahrscheinlich zu III. reduziert, welches an der Luft sofort wieder oxydiert wird u. ebenso wenig faßbar ist wie das entsprechende Red.-Prod. von I. (5. Mitt.). — Auffallend ist, daß II. bei der Titrierung mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 in Eg. oder Nitroblz. nicht 3 (wie I.), sondern 5 Äquiv. O verbraucht. Der Verbrauch von 3 Äquiv. kann wie früher (5. Mitt.) erklärt werden. Das so gebildete Prod. IV. zerfällt offenbar in CH_3OH , H_2O_2 u. das in der 5. Mitt. beschriebene Py-m Xylyl-peri-pyrrolinoanthron, wobei das H_2O_2 2 weitere Äquiv. O verbraucht. Damit steht im Einklang, daß die schließlich entfärbte Lsg. einerseits von selbst wieder blau wird (Anthron \rightarrow I.), andererseits weiter langsam $KMnO_4$ verbraucht (CH_3OH). — Sodann wurden die Azyle I. mit $Ar = C_6H_5$, $p-C_6H_4Cl$,



$p-C_6H_4 \cdot CH_3$ u. $p-C_6H_4 \cdot OCH_3$ dargestellt. In dieser Reihenfolge vertiefen sich die Lösungsfarben der zur Darst. dienenden Ketoxime in H_2SO_4 u. ebenso die der Azyle

in H_2SO_4 u. organ. Medien. Im übrigen stimmen die Farbenercheinungen dieser Azyle in organ. Medien mit denen der m-Xylylverb. überein. — Weiter wurden einige Azyle vom Typus V. dargestellt. Das CH_3 wirkt auf die Ketoxime farbvertiefend, auf die



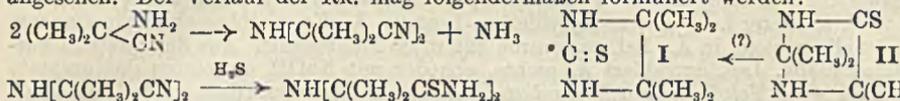
Azyle dagegen farberhöhd. — Alle Radikale I. u. V. sind sehr lichtempfindlich. Die Titrierungen dürfen nicht im direkten Tageslicht ausgeführt werden; die mit Br (auch in h. Pyridin) gelingt oft nicht, die mit $KMnO_4$ stets. — Einige theoret. Betrachtungen vgl. Original.

Versuche. *Phenyl- α -anthrachinonylketoxim*, $C_{21}H_{13}O_3N$. Analog dem m-Xylyl-deriv. Hellgelbe Nadeln aus A., dunkelt bei $215-220^\circ$, F. 223° , zwl. in NaOH. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *Py-Phenyl-1,9(N)-pyrrolinoanthranol-(10)-azyl*, $C_{21}H_{14}ON$ (I., Ar = C_6H_5). Analog dem m-Xylyl-deriv. Violettblaue, kupferglänzende Nadeln aus Pyridin-W., F. 266° , schwerer l. als das m-Xylyl-deriv. Lsgg. in A., Eg. tiefblau ohne Fluoreszenz, in Pyridin violett, in Ä., Bzl. carminrot mit roter Fluoreszenz. Aus der mit HCl versetzten alkoh. Lsg. extrahiert Ä. nichts, aus der mit NaOH versetzten das gesamte Radikal. — *p-Tolyl- α -anthrachinonylketon*. Anthrachinon- α -carbonsäure in Toluol mit PCl_5 kochen, etwas $FeCl_3$ zugeben, 10 Min. kochen, nach Zusatz von W. u. HCl mit Dampf dest., Rückstand mit NH_4OH auskochen, mit 10%ig. methylalkoh. KOH 15 Min. kochen, CH_3OH abblasen. Aus Eg. hellgelb, F. $207-208^\circ$. — *Oxim*, $C_{22}H_{15}O_3N$, gelblichweiße Stäbchen aus Toluol, F. $230-231^\circ$. H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *Py-p-Tolyl-1,9(N)-pyrrolinoanthranol-(10)-azyl*, $C_{22}H_{16}ON$, dunkelblaue, wimperartig gebogene Nadeln aus A.-W., Zers. ab 310° . H_2SO_4 -Lsg. grünstichig blau. Gibt mit C_6H_5COCl in Pyridin ein rotes Benzoylderiv. — *Py-m-Xylyl-1,9(N)-pyrrolinoanthranol-(10)-azyl-methyläther*, $C_{24}H_{20}ON$ (II., Ar = m-Xylyl). Aus I. (Ar = m-Xylyl); kristallisiert aus CH_3OH besonders schön in Aceton mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 20%ig. NaOH. Violettrote, bronzeglänzende Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 181° . Wird von K_3FeCy_6 nicht angegriffen. Br entfärbt die Lsgg. in Eg. u. Pyridin ohne scharfen Umschlag. — *Perchlorat*, $C_{24}H_{21}O_5NCl$. Mit 70%ig. $HClO_4$ in Dioxan. Blaue Nadeln. — *p-Chlorphenyl- α -anthrachinonylketon*. Wie das p-Tolyl-deriv. — *Oxim*, $C_{21}H_{12}O_3NCl$. Rohprod. mit 3%ig. NaOH unter Durchleiten von Luft auskochen, Filtrat mit HCl fällen. Gelblichweiße Stäbchen aus Toluol, F. $251-252^\circ$ (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. gelb. — *Py-p-Chlorphenyl-1,9(N)-pyrrolinoanthranol-(10)-azyl*, $C_{21}H_{13}ONCl$, violette, schwach kupferglänzende, wimperartig gebogene Nadeln aus Pyridin-W., Sintern bei ca. 310° , F. ca. 330° (Zers.), wl. außer in Pyridin. H_2SO_4 -Lsg. grünstichig blau. — *1-Anisoylanthrachinon*. Nach SCHOLL, DEHNERT u. SEMP (C. 1923. III. 621). Reinigung wie oben. — *Oxim*, $C_{22}H_{15}O_4N$, bräunlichgelbe Prismen aus Toluol, F. $235-236^\circ$. H_2SO_4 -Lsg. orangef. — *Py-p-Methoxyphenyl-1,9(N)-pyrrolinoanthranol-(10)-azyl*, $C_{22}H_{14}O_2N$, violettblaue, kupferglänzende Nadeln aus Pyridin-W., Sintern ab 300° , F. ca. 310° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. blautichig grün.

(Mit Lothar Wanka.) *1-Cyan-2-methylantrachinon*, $C_{16}H_9O_2N$. 1-Amino-2-methylantrachinon in konz. H_2SO_4 diazotieren, bis Probe mit W. farblosen Nd. gibt, auf Eis gießen, Glaubersalz einrühren, abfiltriertes Diazoniumsulfat in W. lösen bzw. suspendieren, in eine auf $40-50^\circ$ gehaltene $CuCN$ -Lsg. fließen lassen, kochen, Rohprod. mit 8%ig. HNO_3 auskochen. Gelbe Blättchen aus Nitroblz., dann Eg. (Kohle), F. 268° , ll. in sd. Chinolin, Pyridin, sonst wl. — *2-Methylantrachinon-1-carbonsäure*, $C_{16}H_9O_4$. Voriges mit ca. 75%ig. H_2SO_4 15 Min. auf 160 bis höchstens 180° erhitzen, in W. gießen, Nd. mit NH_4OH auskochen usw. Gelbe Krystalle aus Nitroblz. oder Eg., F. $263-264^\circ$. — *Chlorid*, $C_{16}H_9O_3Cl$. Mit PCl_5 in sd. Bzl. oder mit sd. $SOCl_2$. Gelbe Krystalle, Zers. bei $190-192^\circ$. — (Mit Heinrich Dehnert.) *1-Benzoyl-2-methylantrachinon* oder *Phenyl-[2-methoanthrachinonyl-(1)]-keton*, $C_{22}H_{14}O_3$. Aus vorigem in sd. Bzl. mit $FeCl_3$ (9 Stdn.). Weiter wie oben. Hellgelbe Krystalle aus Eg. (+ etwas CrO_3), F. $207-208^\circ$. — *Oxim*, $C_{22}H_{15}O_3N$. Rohprod. mit sd. verd. NaOH unter Durchleiten von Luft ausziehen. Gelbe Balken aus Toluol, Nadeln aus Eg., Sintern bei ca. 234° , F. $239-240^\circ$. — *Py-Phenyl-1,9(N)-pyrrolino-2-methoanthranol-(10)-azyl*, $C_{22}H_{16}ON$ (V., Ar = C_6H_5), violette Nadeln aus A.-W., F. $232-233^\circ$, Zers. bei ca. 285° . — *p-Xylyl-[2-methoanthrachinonyl-(1)]-keton*, $C_{24}H_{18}O_3$. Wie oben in sd. p-Xylol (ca. 30 Min.). Fast farblose Nadeln aus Eg., F. $192-193^\circ$. — *Oxim*, $C_{24}H_{19}O_3N$, lebhaft gelbe Krystalle aus Toluol, F. $226-227.5^\circ$. — *Py-p-Xylyl-1,9(N)-pyrrolino-2-methoanthranol-(10)-azyl*, $C_{24}H_{20}ON$, obigem ähnlich. — (Mit Erich Weber.) *m-Xylyl-[2-methoanthrachinonyl-(1)]-*

keton, $C_{24}H_{18}O_3$. Wie oben oder mit $AlCl_3$ (0°, 12 Tage). Gelblichweiße Nadeln aus Eg., F. 175°. Lsg. in H_2SO_4 gelb, in alk. Hydrosulfit rot. — Oxim, $C_{24}H_{18}O_3N$, aus Toluol, F. 232—233°. — *Py-m-Xylyl-1,9(N)-pyrrolino-2-methoanthranol-(10)-azylyl*, $C_{24}H_{20}ON$, obigem ähnlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 968—82. Dresden, Techn. Hochsch.) LB.

Elizabeth Gatewood und Treat B. Johnson, *Die Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und gewissen Amino- und Iminodurenitrilen*. (Vgl. C. 1927. I. 438.) Vff. studierten das Verh. des H_2S gegen 4 Nitrile der Aminosäuren u. 3 Iminonitrile. Bei der Einw. von H_2S auf *Aminoisobutyronitril* entsteht eine wohldefinierte kristalline Verb., deren Struktur nicht mit absol. Sicherheit ermittelt werden konnte. Die Verb. ist kein Dithiopiperazin, auch nicht *Aminoisobutyrothioamid* oder das entsprechende Thiopolyeptid. Sie hat die empir. Formel $C_4H_{14}N_2S$, was darauf hindeutet, daß 2 Moll. des Nitrils mit H_2S unter Verlust von 1 C- u. 2 N-Atomen reagiert haben. Vorläufig wurde die Verb. als *2.2.4.4-Tetramethyl-5-thio-2-desoxyhydantoin* (II) angesehen. Der Verlauf der Rk. mag folgendermaßen formuliert werden:

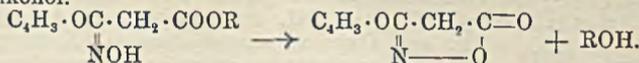


Daß die 1. Stufe die Bldg. eines Iminonitrils unter Verlust von NH_3 ist, wird durch die Tatsache bestätigt, daß reines Iminodiisobutyronitril mit H_2S dasselbe Endprod. gibt. Die Möglichkeit einer Umlagerung konnte auch vorausgesetzt werden. Die Formel I ist aber ausgeschlossen, da die Verb. in Alkalien u. Säuren l. ist u. beim Erhitzen mit HCl unter Bldg. von *Aminoisobuttersäure* hydrolysiert. *Aminoacetnitril*, α -*Aminopropionitril* u. α -*Aminoisobutyronitril* verlieren beim Erhitzen NH_3 , ihre Stabilität nimmt aber mit wachsendem Mol.-Gew. zu. *Aminoacetnitril* kann nicht ohne Zers. dest. werden; *Aminopropionitril* kann bei vermindertem Druck dest. werden, verliert aber beim Stehen bald NH_3 u. gibt das Iminonitril. *Aminoisobutyronitril* zers. sich nur wenig beim Dest. bei gewöhnlichem Druck. Die entsprechende Imino-verb. wird erst nach mehrtägigem Stehen gebildet. Entsprechend der verschiedenen Beständigkeit ist das Verh. gegen H_2S . *Aminoacetnitril* bildet ein Dithiopiperazin, *Aminopropionitril* gibt vorherrschend *Iminodipropionitril*, während *Aminoisobutyronitril* eine reduzierte Isodiazolverb. liefert. Mit steigendem Mol.-Gew. finden wir also geringere Rk.-Fähigkeit gegen H_2S . α -*Aminomethyläthylacetnitril* u. α -*Iminodiäthylacetnitril* sind sehr beständig, geben bei der Dest. nicht NH_3 ab u. reagieren selbst unter Druck u. Erhitzen nicht mit H_2S . *Iminodiacetonitril* gibt mit H_2S 3 verschiedene Prodd. Eines schm. bei 124° u. ist wahrscheinlich das entsprechende Thioamid. Das 2. Prod. hat F. 186° u. gibt bei der Analyse auf *5-Thio-2-desoxyhydantoin* stimmende N-Werte, während die C- u. H-Werte zu niedrig liegen. Das 3. Prod. hat keinen festen F., war amorph u. konnte nicht genügend rein für die Analyse erhalten werden. *Iminodipropionitril* wurde von H_2S nicht angegriffen. *Iminodiisobutyronitril* lieferte II.

Versuche. *2.2.4.4-Tetramethyl-5-thio-2-desoxyhydantoin* $C_4H_{14}N_2S$ (II). Aus α -*Aminoisobutyronitril* in A. u. konz. NH_3 beim Sättigen mit H_2S oder aus *Iminodiisobutyronitril* in gleicher Weise. F. 153—154°. Hg-Salz, F. 175°. II gibt bei der Hydrolyse α -*Aminoisobuttersäure*, F. 230°. — *Iminodipropionitril*. Aus α -*Aminopropionitril* in konz. alkoh. NH_3 u. Sättigen mit NH_3 . F. 67—68° aus Ä. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1422—27. New Haven, Connecticut, Univ.) KINDSCHER.

J. E. Zanetti und C. O. Beckmann, *Ester der Furoylessigsäure*. (Vgl. Am. Journ. 44 [1910]. 391.) Vff. stellten den Methyl-, *n*-Propyl- u. *n*-Butylester her, u. zwar durch Kondensation von *Äthylfluorat* mit den entsprechenden Essigsäureestern in Ggw. von Na. Dieses Verf. verläuft aber zu heftig u. liefert neben wenig Ester teerartige Prodd. Daher wurde an Stelle des Na Na-Äthylat verwendet. Die Ester sind, bis auf den *n*-Butylester, farblose, ölige Fl. Sie besitzen angenehmen arom. Geruch u. zeigen die Eig. von Keto-Enolverbb., indem sie sowohl Salze als Oxime u. Semicarbazone liefern. Beim Vers., Phenylhydrazon zu erhalten, entstand in allen Fällen *1-Phenyl-3-furyl-5-pyrazolon*. Die Oxime sind beständig. Da aber das *Furoylessigsäuremethylesteroxim* F. 124—125° das *Oxim des Äthylesters* F. 131 bis 132°, des *n*-*Propylesters* F. 120—121° u. des *n*-*Butylesters* F. 101—102° besitzt, während doch zu erwarten war, daß der F. mit wachsendem Mol.-Gew. ansteigen sollte, so wurde untersucht, was beim Schmelzen der Oxime vor sich geht. Verss. ergaben, daß die Oxime nach dem Schmelzen sich nur teilweise wieder verfestigten u. bei Wiederbest. des F. ein viel niedrigerer Wert erhalten wurde. Offensichtlich wurde Alkohol

abgespalten u. der 2. F. war in Wirklichkeit der Lösungspunkt des Isoxazolons im gebildeten Alkohol.

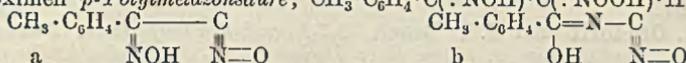


Wurden die Oxime auf den F. erhitzt u. der Alkohol abdest., so sublimierten in allen Fällen Nadeln des Furylisoxazolons u. zeigten den richtigen F. 147—148°. Im Falle des Methylesters begann die Isoxazonbildung beträchtlich unterhalb des F., da der Methylalkohol leicht flüchtig ist. Die FF. des Oxime sind also keine echten FF.

Versuche. *Furoylelessigäuremethyl ester* $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Kp.₁ 96—98°, Kp.₂₀ 144—145°. Färbt sich beim Stehen gelb. *Na-Salz*, weiße Krystalle. *K-Salz*. *Cu-Salz*. Grüne Nadeln. *Oxim*. F. 124—125° unter Zers. *Semicarbazon*, F. 141—142° unter Zers. — *Furoylelessigäure-n-propylester* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Kp.₁ 110—112°. Färbt sich beim Stehen gelb. *Na-Salz*, weiße Krystalle. *Cu-Salz*, grüne Nadeln. *Oxim*, F. 120—121° unter Zers. *Semicarbazon*, F. 137—138° unter Zers. — *Furoylelessigäure-n-butylester* $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Kp.₃ 136—138°, weiße Nadeln, F. 25.2°. *Cu-Salz*, grüne Nadeln. *Oxim*, F. 102° unter Zers. *Semicarbazon*, F. 127—128° unter Zers. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1438—42. New York, City, Univ.)

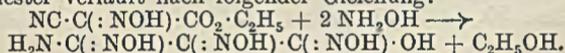
KINDSCHER.

L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime*. XLVII. (XLVI. vgl. C. 1928. I. 1875.) Das Oxyd des Nitrils der Oximino-p-tolylessigsäure, α -p-Tolylperoxyd (a), (vgl. C. 1924. I. 2356) erleidet beim Erwärmen mit Benzoylchlorid oder -bromid auf 100° eine intramolekulare Umlagerung. Es entsteht ein Isomeres (b), das, wie Vf. auf Grund der Abscheidung von Benzoesäure während des Rk.-Verlaufes vermutet, intermediär 1 Mol. Benzoylchlorid oder -bromid anlagert, um dann in 3-Chlor- bzw. 3-Brom-5-p-tolylazoxim überzugehen (vgl. C. 1927. II. 55). Alkoholate bilden mit diesen Halogentolylazoximen die entsprechenden Alkoxyderivate, aus denen Vf. neben 2 isomeren Arylhydroxyazoximen *p-Tolylmetazonsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{C}(\text{:NOOH}) \cdot \text{H}$ gewinnt.

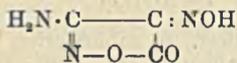


Versuche. *3-Chlor-5-p-tolylazoxim*, $\text{Cl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (I). Aus dem Oxyd des Nitrils der Oximino-p-tolylessigsäure (F. 108°) u. Benzoylchlorid. Nach Verdünnen u. Zusatz von NaOH W.-Dampfdest. Weiße Nadeln vom F. 42—43°, l. in A. u. organ. Lösungsmm. — *3-Brom-5-p-tolylazoxim*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}$ (II). Aus vorigem α -p-Tolylperoxyd u. Benzoylbromid. Aus A. Prismen vom F. 27—28°, l. in organ. Lösungsmm., unl. in W. — *3-Hydroxy-5-p-tolylazoxim*, $\text{HO}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Aus I oder II beim Erwärmen mit einer 10%ig. Lsg. von K in CH_3OH . Das anfänglich sich bildende 3-Methoxy-5-p-tolylazoxim wird allmählich hydrolysiert. Nach Verdunsten des CH_3OH , Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit H_2SO_4 Prismen, vom F. 199—200° aus W. l. in A., Ä. u. Aceton, wl. in Chlf., Bzl. u. W., unl. in Lg. Mit HNO_3 ($d = 1,4$) entsteht p-Tolunitril u. CO_2 , mit 1,3,4-Xylidin symm. Di-[2,4-Xylidyl]-harnstoff vom F. 263°. — *Na-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$. Aus dem in absol. A. gel. Hydroxyazoxim mit wasserfreier Soda. In W. u. A. ll. Plättchen, die bei 204° explodieren. — *Ag-Salz*, $\text{AgO} \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Mikrokrystallines Pulver vom F. 258° unter Explosion, unl. in W. — *Cu-Salze*. Das primär gebildete grüne *neutrale Cu-Salz*, $\text{Cu}[\text{O}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]_2$ geht in das hellblaue *bas. Salz* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{O} \cdot \text{CuOH}$ u. in 3-Hydroxyazoxim über. — *3-Melkoxy-5-p-tolylazoxim*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. 1. Aus dem in 20%ig. NaOH gel. Hydroxyazoxim durch Methylieren mit Dimethylsulfat. 2. Aus I u. II mit Methylalkoholat. Plättchen vom F. 47—48°. l. in organ. Lösungsmm. — *3-Athoxy-5-p-tolylazoxim*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. 1. Wie oben mit Diäthylsulfat. 2. Aus I oder II mit Äthylalkoholat. Aus A. Prismen vom F. 45°. Unl. in W., l. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. — *p-Tolylmetazonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Oxyd des Nitrils der Oximino-p-tolylessigsäure u. 5%ig. NaOH neben 3-Hydroxy-5-p-tolylazoxim u. 3-p-Tolyl-5-hydroxyazoxim. Aus W. oder Ä. oder einem Gemisch von Aceton u. Chlf. Plättchen vom F. 176—177°, unl. in Bzl. u. Lg. Mit FeCl_3 kirschrote Färbung der wss. Lsg. Beim Erhitzen über den F. entstehen p-Tolunitril u. 3-p-Tolyl-5-hydroxyazoxim. (Gazz. chim. Ital. 58. 191—96. Turin, Univ.) BENCKISER.

I. de Paolini und A. Imberti, *Untersuchungen über Dioxime*. XLVIII. (XLVII. vgl. vorst. Ref.) (Vgl. C. 1927. I. 2988.) Die Einw. von Hydroxylamin auf Oximino-cyanessigsäureäthylester verläuft nach folgender Gleichung:



Durch Hydrolyse dieses von WIELAND u. HESS auf anderem Wege (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. [1909] 1359) erhaltenen *Aminohydroxytrioxims* entsteht *Aminoglyoxim-carbonsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{COOH}$, als deren inneres Anhydrid das von Vff. aus Oximinocyanessigsäure u. Hydroxylamin dargestellte *Oximinoaminoisoxazol* (nebenstehend) angesehen werden kann. Die Aminoglyoximcarbonsäure existiert scheinbar in 2 Formen, von denen die labile, bei der Hydrolyse des Trioxims entstehende, im freien Zustande unbekannt ist, u. durch Basen in die gewöhnliche, stabile Form umgewandelt wird.



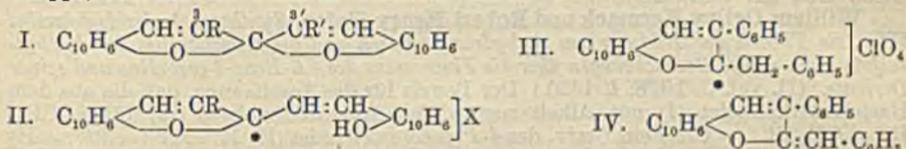
Versuche. *Aminohydroxytrioxim*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4$ (I). Aus 3 Moll. in CH_3OH gel. Hydroxylamin u. 1 Mol Oximinocyanessigsäureäthylester. Nach einigen Tagen Zusatz von alkoh. konz. Ammoniaklsg. Amorpher Nd. des NH_4 -Salzes von I. Mit BaCl_2 Fällung des Ba-Salzes aus den Mutterlaugen. — *Chlorhydrat* von I, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$, Nadeln vom F. 156° , ll. in W., wl. in CH_3OH u. A. Mit FeCl_3 kirschrote Färbung. — *Tetraacetylderivat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$. Aus dem Ba-Salz u. einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Aus A. Prismen vom F. 179° . Unl. in W., wl. in A. u. Aceton, unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. — *Oximinoaminoisoxazol*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$. Aus dem Ammoniumsalz von I beim Ansäuern mit 20%ig. H_2SO_4 u. nachherigem, kurzem Erwärmen. Aus W. orangefarbene Prismen vom F. 171° . L. in W., A. u. Aceton, wl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl. u. Lg. — *Monobenzoyl-derivat*, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$. Orangefarbene Prismen vom F. 193° , Zers. Ll. in Aceton, wl. in A., fast unl. in W., Ä. u. Bzl. — *Aminoglyoximcarbonsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$. Aus 1 Mol. in wenig A. gel. Oximinocyanessigsäure u. 2 Moll. Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. Nach einigen Tagen Zusatz eines geringen Überschusses von alkoh. Ammoniak. Nach Ansäuern mit 20%ig. HCl Nadelchen, vom F. 170° aus W. Ll. in W., wl. in A., mit FeCl_3 Rotfärbung. — *NH₄-Salz*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nadeln vom F. 114 — 115° aus A. — *Ag-Salz*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}$, farblose Nadelchen. (Gazz. chim. ital. 58. 196—202. Turin, Univ.)

BENCKISER.

W. R. Orndorff und I. T. Beach, *2,7-Dimethylsulfonfluoran, 2'-Oxy-5'-methylbenzoyl-2-benzolsulfonsäure u. einige ihrer Derivate. 2,7-Dimethylsulfonfluoran*. Durch Kondensation von 1 Mol. *o-Sulfobenzoesäureanhydrid* mit etwas mehr als 2 Moll. *p-Kresol* (+ ZnCl_2) wurde nur eine Ausbeute von 20% erhalten. *Di-p-kresyl-o-sulfobenzoat* wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN aus *p-Kresol* u. *o-Sulfobenzoesäurechlorid* in einer Ausbeute von 70% erhalten (F. 95,5°). Dieser Ester entsteht in 2 Rk.-Stufen: 1. Der Rk. des Säurechlorids mit 1 Mol. Kresylat unter Bldg. von *p-Krysilbenzoat-o-sulfonchlorid* u. 2. durch Rk. dieser Verb. mit einem 2. Mol. des Kresylats. Bei niederen Temp. bildet sich nur das Säurechlorid $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{ClS}$ in farblosen Blättchen vom F. 138° . Werden gleiche Mengen des Esters u. ZnCl_2 (+ HCl) auf 170° erhitzt u. Alkali zugesetzt, so entsteht das *Na-Salz der Carbinolsulfonsäure des 2,7-Dimethylsulfonfluorans* in farblosen Krystallen, das beim Zufügen von konz. HCl zur gesätt. Lsg. *2,7-Dimethylsulfonfluoran* liefert. Orange Nadeln; verkohlt bei ca. 250° . Die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt grüne Fluorescenz. Da die Verb. gefärbt ist, ist sie wahrscheinlich ein inneres Oxonium- oder Carboniumsalz mit *o*- oder *p*-chinoider Struktur. Ein scharfer Umschlag von gelb zu farblos ergibt sich zwischen $p_H = 9,6$ u. $10,0$. Bei Zusatz starker NaOH -Lsg. zur wss. Lsg. des Sulfonfluorans entsteht sofort eine tiefblaue Farbe, die nach einigen Sekunden verblaßt. Wird das Sulfonfluoran mit NaOH geschmolzen, so bildet sich *2,7-Dimethylxanthon* vom F. 142° . Wird bei 280 — 290° geschmolzen, so entsteht *p-Homosalicylsäure* vom F. 150° . *2,7-Dimethylsulfonfluoran* absorbiert genau 1 Mol. HCl , aber kein NH_3 u. liefert ein Bromadditionsprod. wechselnder Zus. Bei der Red. mit Zn -Staub in h. H_2O bildet sich das *Zn-Salz der 2,7-Dimethylhydro-sulfonfluoransäure* ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{S}$) $\cdot\text{Zn}$, das beim Ansäuern die unbeständige freie Säure ergibt, die sich beim Stehen an der Luft wieder in das Sulfonfluoran umwandelt. — *2'-Oxy-5'-methylbenzoyl-2-benzolsulfonsäure* $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$. Aus *o-Sulfobenzoesäureanhydrid*, *p-Kresol* in Acetylentetrachlorid (100 — 105°) in Ggw. von AlCl_3 . F. 90° . Ist unbeständig u. zers. sich zum Ausgangsmaterial. Liefert beim Schmelzen mit KOH *p-Homosalicylsäure* u. beim Erhitzen mit *p-Kresol* das *2,7-Dimethylsulfonfluoran*. *NH₄-Salz*. — *2,7-Dimethylsulfoncoeroxonol* $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Aus dem Sulfonfluoran beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (200°). Löst sich in Säuren mit roter Farbe. — Außerdem wurde das *Na*- u. *Ba-Salz* sowie der *Methylester* des *2,7-Dimethylsulfonfluorans* hergestellt, die sich von der Carbinolsulfonsäureform des Fluorans ableiten u. farblos sind. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1416—21. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

W. Dilthey und H. Wübken, *Zur Kenntnis der Spiropyrane. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. VI.)* (V. vgl. C. 1928. I. 915.) Die gleichzeitig von 3 Seiten (LOEWENBEIN u. KATZ, C. 1926. II. 1041; DICKINSON u. HEILBRON, C. 1927. I. 1832; ferner 4. Mitt.) aufgefundene Tatsache, daß die farblosen *Spirodinaphthopyrane* (I.) beim Erhitzen in Lösungsm. tiefe Farbe zeigen, welche beim Abkühlen wieder verschwindet, ist von DILTHEY u. WIZINGER (3. Mitt.) mit ionider Dissoziation erklärt worden. Dieser Auffassung schließen sich neuerdings auch DICKINSON u. HEILBRON (C. 1927. II. 2058) an, finden aber, daß nur solche Spiropyrane die Farbrk. geben, in denen die 3-Stellung eines Naphthopyranringes unsubstituiert ist. Sollte dieser Befund eine Stütze für die ionide Hypothese bilden, so war zu zeigen, daß er 1. mit der Salzbildungsfähigkeit der Spiropyrane mit Säuren (nach II.) parallel geht, 2. nicht prinzipieller Natur ist. Beides trifft zu. Substitution in 3 u. 3' vermindert die Tendenz zur Salzbdg., u. zwar oft derart, daß die Salze nicht faßbar sind, wie schon DECKER (LIEBIGS Ann. 364 [1908], 1) am 3,3'-Diäthylspirodibenzopyran beobachtet hat. Gleichzeitig macht sich eine hypochrome Wrkg. geltend, indem die Salze nur noch violettrot bis orangerot (sonst tiefblau) gefärbt sind. Es ist danach klar, daß die beim Erhitzen solcher schwach bas. Moll. in indifferenten Medien gebildeten intramolekularen Salze farblos sein müssen. — Bzgl. des zweiten Punktes fanden Vff. ein Übergangsglied in dem schon von DICKINSON u. HEILBRON beschriebenen 3,3'-Trimethylenspirodinaphthopyran, dessen Salze nur violett, aber noch faßbar sind. In den üblichen Lösungsm. zeigt es keine Färbung, weil darin die zur Ionisation erforderliche Temp. nicht erreicht wird, aber in sd. Diphenyläther (250°) tritt deutliche Violettfärbung auf, die beim Erkalten wieder verschwindet. Die 3,3'-Disubstitution erzeugt also nur einen graduellen, keinen prinzipiellen Unterschied. — Die nur violette Lsg. des 3-Amylspirodinaphthopyrans in sd. Pyridin wird auf Zusatz von etwas W. tiefblau, was ebenfalls für ionide Dissoziation spricht. — C₆H₅ in 3 u. 3' (auch schon eine Gruppe) schwächt die Basizität besonders stark.



Versuche. 3-Amylspirodinaphthopyran, C₂₆H₂₆O₂ (I., R = C₅H₁₁, R' = H). Aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd u. Methylhexylketon in A. + HCl-Gas, tiefblaues Salz in A. mit NH₄OH zerlegen. Nadeln aus verd. Pyridin, F. 182° unter Blaufärbung. Perchlorat, C₃₀H₂₇O₆Cl, tiefblaue, messingglänzende Nadeln, F. 256°. Gibt mit sd. Acetanhydrid das Perchlorat der acetylierten Base, C₂₇H₂₃O₄Cl, braune Nadeln, F. 204° (Zers.). — 3,3'-Trimethylenspirodinaphthopyran, C₂₈H₂₀O₂. Ebenso mit Cyclohexanon als Hydrochlorid, C₂₈H₂₁O₂Cl, dunkelbraune Nadeln mit violetttem Strich, F. unscharf 172°. Perchlorat, C₂₈H₂₁O₆Cl, violette Krystalle, Zers. ab 160°. Freie Verb. bildet Krystalle aus Bzl. (keine Fluorescenz) oder verd. Pyridin, F. 238° zu dunkler Schmelze. H₂SO₄-Lsg. orangerot (saures Salz), mit A. violett (neutrales Salz). Lsg. in Eg. farblos, in Trichloressigsäure violett. Pikrat braunviolett (aus Bzl. + PAe.), zerfällt beim Kochen. — 3,3'-Dimethylspirodinaphthopyran, C₂₇H₂₀O₂. Mit Diäthylketon in Eg., nach 6 Tagen viel A. u. wenig W. zugeben, Filtrat mit W. u. NaOH waschen. Krystalle aus Bzl., F. 237—238°. Lsg. in H₂SO₄ orangefarbig, mit A. röter, in Trichloressigsäure braunrot. Pikrat unbeständig. Keine Färbung in h. Lsgg. — 3,3'-Diphenylspirodinaphthopyran, C₃₇H₂₄O₂. Mit Dibenzylketon u. überschüssigem Aldehyd wie vorst. Krystalle aus Bzl., F. 247—248°. Lsg. in H₂SO₄ braunrot, dann heller u. fluorescierend, in Trichloressigsäure dichroit. grünrot. Pikrat nicht erhältlich. Keine Färbung in h. Lsgg. — 2-Benzyl-3-phenylspirodiumperchlorat, C₂₆H₁₈O₆Cl (III.). Ebenso aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Moll. Keton in Ggw. von HClO₄. Krystallin., dunkelbraun, granatglänzend, gelber Strich, F. unscharf 212—214°. — 2-Benzal-3-phenyl-5,6-benzochroman, C₂₆H₁₈O (IV.). Aus vorigem durch kurzes Kochen mit A. Orangerote Nadeln aus verd. Pyridin, F. 146°. H₂SO₄-Lsg. orangerot, grün fluorescierend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 963—68. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

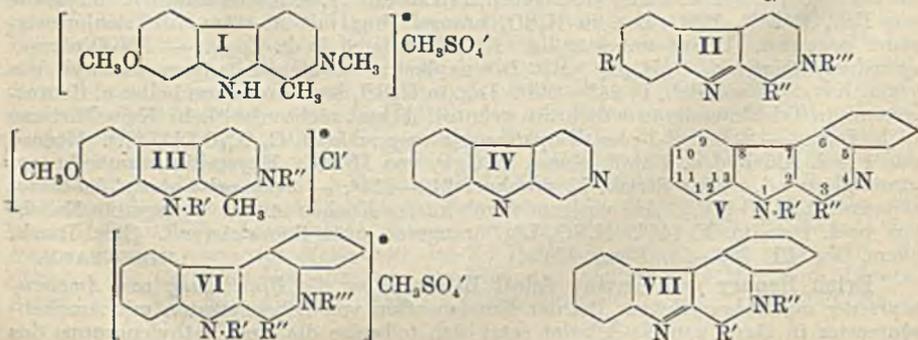
Erich Benary und Gustav Adolf Bitter, *Über die Einwirkung von Ameisensäureester auf Dibenzylketon.* Bei der Kondensation von Dibenzylketon mit Ameisensäureester in Ggw. von Na-Äthylat setzt sich teilweise die eine Methylengruppe des

Ketons unter Bldg. einer Monooxymethylenverb. um, teilweise tritt auch die zweite Methylengruppe in Rk., u. es bildet sich unter Wasseraustritt β, β' -Diphenylpyron. Dieser Rk.-Verlauf stellt gewissermaßen die Umkehrung der von WILLSTÄTTER u. PUMMERER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** [1905]. 1461) durchgeführten Aufspaltung des PYRONS zum Bis-oxymethylenacetone vor. Das Vorhandensein des Dinatriumsalzes der Bis-oxymethylenverb. ergab sich aus dem bei der Umsetzung mit Anilin-Hydrochlorid entstehenden Dianilid.

Versuche. β, β' -Diphenyl-pyron, $C_{17}H_{12}O_2$, aus Dibenzylketon u. Ameisensäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat. Aus A. weiße, glänzende Blätter. Aus Bzl. Nadeln, F. 186—187°. — β, β' -Diphenylpyron ist viel beständiger gegen Aufspaltung als das Pyron selbst. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat zum Sieden bildet sich β, β' -Diphenyl- γ -pyridon (β, β' -Diphenyl- γ -oxy-pyridin), $C_{17}H_{13}ON$. Aus Eg. vierseitige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, F. 376° unter vorheriger Bräunung. Durch Red. mit Na u. A. entsteht β, β' -Diphenyl- γ -oxy-piperidin, $C_{17}H_{19}ON$, in geringer Ausbeute. Aus A. weiße Nadeln, F. etwa 310°, von 290° ab starke Bräunung. — Durch Red. des β, β' -Diphenyl- γ -pyridons mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht β, β' -Diphenyl-pyridin, $C_{17}H_{13}N$. Aus Bzl. weiße Prismen, F. 193—194°. — Pikrat, F. 276°. — Bis-oxymethylen-dibenzylketon-dianilid, $C_{29}H_{21}ON_2$, aus dem rohen, bei der Herst. des β, β' -Diphenylpyrons gewonnenen Na-Salz mit Anilin-Hydrochlorid. Aus h. A. weiche, orangefarbene Nadeln, F. 165—166°. Das Mono-oxymethylen-dibenzylketon entsteht, wenn bei der Kondensation je 1 Mol der Komponenten verwendet wird. Zähes gelbes Öl. Mit Phenylhydrazin gibt dieses 1,4-Diphenyl-3- oder -5-benzyl-pyrazol, $C_{22}H_{18}N_2$. Aus A. weiche zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 128°. — Diäthylketon ergab, unter den gleichen Bedingungen mit Ameisensäureester kondensiert, die schon bekannte (vgl. CLAISEN u. MEYEROWITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** [1889]. 3273; v. AUWERS, LIEBIGS Ann. **415** [1918]. 212) Monooxymethylenverb. des Diäthylketons. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1057—60.) FIEDLER.

William Ogilvy Kermack und Robert Henry Slater, *Synthesen in der Indolreihe.*

III. Die Theorie der Bildung von Anhydroniumbasen und die Konstitution der Methylsulfate sowie einige Beobachtungen über die Fluorescenz des 5,6-Benz-4-carbolins und seiner Derivate. (II. vgl. C. 1928. I. 1420.) Der Beweis für die Anschauung, daß die aus dem Harminmethylsulfat (I) mit Alkali zugängliche Anhydroniumbase (II; $R' = OCH_3$, $R'' = CH_3$, $R''' = CH_3$) ein Deriv. des 4-Pseudocarbolins ist (II; $R' = R'' = R''' = H$) wurde in der Weise geführt, daß sich das Propylchlorid (Chlorpropylat) des Methylharmins (III; $R' = Propyl$, $R'' = CH_3$) als nicht ident. mit dem Methylchlorid des Propylharmins (III; $R' = CH_3$, $R'' = Propyl$) erwies. Um diesen indirekten Beweis durch einen direkten zu ersetzen, untersuchen Vff. das 5,6-Benz-4-carbolin (V; $R' = R'' = H$) u. 1-Methyl-5,6-benz-4-carbolin (V; $R' = CH_3$, $R'' = H$). Nach der Hypothese müßte die Anhydroniumbase aus 5,6-Benz-4-carbolinmethylsulfat (VI; $R' = R'' = H$, $R''' = CH_3$) ein Deriv. des 4-Pseudocarbolins sein. (II; $R' = R'' = R''' = H$) u. die Konst. VII ($R' = H$, $R'' = CH_3$) besitzen. Das Methylsulfat dieser Anhydroniumbase müßte mit 1-Methyl-5,6-benz-4-carbolinmethylsulfat ident. sein u. die Konst. VI ($R' = R'' = CH_3$, $R''' = H$) besitzen. Dieses ist in der Tat der Fall. Die Anhydroniumbase u. ihr Methylsulfat sind deshalb als 4-Methyl-5,6-benz-4-pseudocarbolin u. 1,4-Dimethyl-5,6-benz-4-carbolinummethylsulfat zu bezeichnen. Zur Bestätigung des Beweises wurde 3-Methyl-5,6-benz-4-carbolinmethylsulfat (VI; $R' = H$, $R'' = R''' = CH_3$) in das 3,4-

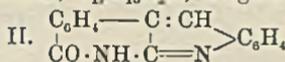
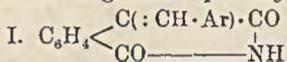


Dimethyl-5,6-benz-4-pseudocarbolin (VII; R' = R'' = CH₃) übergeführt; diese Anhydroniumbase reagiert mit Dimethylsulfat zum *1,3,4-Trimethyl-5,6-benz-4-carboliniummethylsulfat* (VI; R' = R'' = R''' = CH₃), welches mit dem Methylsulfat aus *1,3-Dimethyl-5,6-benz-4-carbolin* ident. ist. Das hierzu benutzte Bzl. u. Dimethylsulfat müssen vollkommen wasserfrei u. neutral sein, da sonst hauptsächlich *1,3-Dimethyl-5,6-benz-4-carbolinium-methylsulfat* entsteht. Eine große Anzahl von Derivv. des *5,6-Benz-4-carbolins* wurden auf ihre Fluoreszenz hin untersucht u. einige Regelmäßigkeiten festgestellt (siehe Tabelle im Original).

Versuche. Aus *5,6-Benz-carbolin* u. Dimethylsulfat in trockenem Bzl. 30 Min. auf dem Wasserbad *5,6-Benz-4-carbolinmethylsulfat*, 2 C₁₇H₁₆O₄N₂S, CH₃OH, aus Methylalkohol gelbe Nadeln vom F. 235°. Hieraus mit NH₃ *4-Methyl-5,6-benz-4-pseudocarbolin*, C₁₆H₁₂N₂, aus W. Verfärbung bei 190°, F. 205°. *1,4-Dimethyl-5,6-benz-4-carbolinium-methylsulfat*, C₁₈H₁₈O₄N₂S, F. 300°. Aus *3,0-Aminophenyl-1-methylindol* nach KERMACK u. SLATER (l. c.) *1-Methyl-5,6-benz-4-carbolin*, C₁₆H₁₂N₂, aus Lg. rosa Nadeln vom F. 142°; *3-Methyl-5,6-benz-4-carbolinmethylsulfat*, C₁₅H₁₀O₄N₂S, F. 270° u. hieraus mit NH₃ *3,4-Dimethyl-5,6-benz-4-pseudocarbolin*, C₁₇H₁₄N₂, aus W. Verfärbung bei 200°, F. 225°. *1,3,4-Trimethyl-5,6-benz-4-carboliniummethylsulfat*, C₁₉H₂₀O₄N₂S, F. 292° u. *3-Äthyl-5,6-benz-4-carbolinmethylsulfat*, C₁₉H₂₀O₄N₂S, F. 250°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 789—97. Edinburg, Royal Col. of Physicians.)

TAUBE.

André Meyer, Über die Kondensationsprodukte des Homophthalimids mit aromatischen Aldehyden. Homophthalimid ist in seiner Struktur dem γ -Oxycarbostryl (Methylenform), Oxindol, der Barbitursäure usw. vergleichbar. Während aber γ -Oxycarbostryl mit aromat. Aldehyden sehr langsam u. schwer reagiert, also wohl hauptsächlich in der Form des 2,4-Dioxychinolins auftritt, kondensiert sich Homophthalimid mit jenen Aldehyden in A. oder Eg. unter der Wrkg. von NH(C₂H₅)₂ oder HCl leicht zu Verb. vom Typus I. Diese sind gelb bis rot gefärbt u. also den Isoindogeniden aus Oxindol vergleichbar. Zu dem schon bekannten Benzylidenderiv. hat Vf. folgende neuen Verb. dargestellt: *p-Toluylidenhomophthalimid*, C₁₇H₁₃O₂N, tiefgelbe Nadeln,

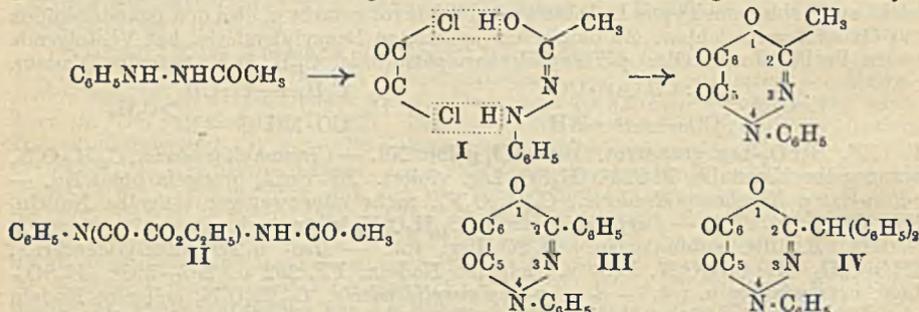


F. 199°. H₂SO₄-Lsg. granatrot. Mit SnCl₄ gelber Nd. — *Cinnamylidenderiv.*, C₁₈H₁₃O₂N, orangegelbe Krystalle, F. 223°. H₂SO₄-Lsg. violett. Mit SnCl₄ orangefarbiger Nd. — *o-, m- u. p-Nitrobenzylidenderiv.*, C₁₆H₁₀O₄N₂, mehr oder weniger tiefgelbe Nadeln, FF. 236, 273 u. 263°. — *Furfurylidenderiv.*, C₁₄H₉O₃N, kastanienbraune, grünlänzende Nadeln, F. 210°, sublimierbar. H₂SO₄-Lsg. rot. — *Iso-u. Terephthalylidenderiv.*, CHO·C₆H₄·CH : C₉H₅O₂N, hell- u. tiefgelbe Nadeln, FF. 292 u. 297—298°. H₂SO₄-Lsgg. orangefarbig u. rot. — *o- u. p-Oxybenzylidenderiv.*, C₁₆H₁₁O₂N, hellgelbe Nadeln u. tieforangefarbige Krystalle, FF. 215 u. 238°. — *o-, m- u. p-Methoxybenzylidenderiv.*, C₁₇H₁₃O₃N, hell- bis orangegelbe Nadeln, FF. 176, 176 u. 195°. — *o-Vanillylidenderiv.*, C₁₇H₁₃O₄N, gelbe Nadeln, F. 211°. — *Vanillylidenderiv.*, C₁₇H₁₃O₃N, bildet 2 wahrscheinlich stereoisomere Formen, orangefarbig, F. 178—180°, u. gelb, F. gegen 165°, letztere durch Erhitzen in erstere übergehend. — *Piperonylidenderiv.*, C₁₇H₁₁O₄N, tiefgelb, F. 218—219°. — *p-Dimethylaminobenzylidenderiv.*, C₁₈H₁₆O₂N₂, dichroit. rote Krystalle, F. 195°. Färbt Wolle u. Seide orangefarbig. — Mit *o-Aminobenzaldehyd* entsteht das kürzlich von HAWORTH u. PINK (C. 1927. II. 2400) beschriebene *Naphthrylidenderiv.* C₁₆H₁₀ON₂ (II.). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1214—16.) LB.

Isidor Greenwald, Rote Verbindungen aus Barbitursäure, Pikrinsäure und Natrium- oder Bleihydroxyd. DOX (C. 1925. I. 973) hat auf die rote Färbung beim Mischen von Lsgg. der Barbitursäure, Pikrinsäure u. NaOH hingewiesen u. glaubte, daß sich dabei *Pikraminsäure* bildet. Nach den Beobachtungen des Vfs. entsteht aber keine Färbung, wenn Barbitursäurelsgg. mit *2,4-Dinitrophenol* oder *2,6-Dinitrophenol* u. NaOH behandelt werden. Mit *Trinitro-m-kresol* u. Alkali gibt Barbitursäure eine sich langsam entwickelnde Orangefärbung. Lsgg. von Barbitursäure wurden mit ca. 1,25 Äquivalenten an Pikrinsäure u. einem beträchtlichen Überschuß an NaOH versetzt. Nach wechselnden Intervallen wurden die Mischungen mit Eg. angesäuert u. der Pikrinsäuregeh. durch Fällung mit Nitron bestimmt. Es ergab sich, daß der Verlust an Pikrinsäure nur sehr gering war u. innerhalb der ersten 15 Minuten ganz vernachlässigt werden konnte. Die Tiefe der Färbung des Rk.-Gemischs erreichte aber in ca. 15 Minuten ihr Maximum, worauf sie sich langsam verminderte. Wurden die Verhältnisse der Barbitur- u. Pikrinsäure gewechselt, so bewirkte eine Erhöhung der Konz.

der Barbitur- wie der Pikrinsäure eine Vertiefung der Färbung. Weiterhin wurde gefunden, daß die maximale Färbung unter den angewendeten Bedingungen mehr als die fünffache Menge des Alkalis benötigt als für die Bldg. von Na-Pikrat u. Di-Na-Barbiturat erforderlich ist. Wird HCl zu einer konz. Lsg. von Barbitur-, Pikrinsäure u. NaOH gegeben, so wird keine solche rote Verb. erhalten als wie bei ähnlichen Mischungen mit *Kreatinin* an Stelle der Barbitursäure. Der gelbe Nd. scheint aus Barbitur- u. Pikrinsäure zu bestehen. Wird hingegen das alk. Rk.-Gemisch in das 5fache Vol. von 95%ig. A. gegeben, so entsteht ein roter Nd. Er scheint sich um eine Verb. von 3 Moll. Barbitursäure, 2 Moll. Pikrinsäure, 9 Moll. NaOH u. 1 oder 2 Mol H₂O zu handeln, wie aus der Analyse hervorgeht. Die Zus. des Nd. war dieselbe, ob Mischungen mit 1 oder 2 Moll. Barbitursäure für 1 Mol Pikrinsäure angewendet wurden. Wurde hingegen aus verdünnteren Lsgg. gefällt, so enthielt der Nd. mehr Pikrinsäure, mehr Stickstoff, der nicht der Pikrinsäure zuzuschreiben war, u. weniger Na als bei Präparaten aus konzentrierteren Lsgg. Offensichtlich tritt in verd. Lsgg. mehr Dissoziation ein u. es wird etwas Na-Pikrat u. Na-Barbiturat mit niedergeschlagen. Wurde eine Lsg. der roten Verb. mit bas. Pb-Acetat behandelt, so entstand ein ziegelroter Nd., der nach der Analyse 2 Moll. Pikrinsäure, 3 Moll. Barbitursäure u. 11 Moll. Pb-Hydroxyd enthielt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1469—74. New York City.) KIND.

J. van Alphen, 1,3,4-Ox Diazine. I. Vf. stellt Deriv. eines bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen heterocycl. 6-Ringsystems, des 1,3,4-Ox Diazins, dar durch Einw. von Oxalylchlorid auf β -Acylphenylhydrazine. Der Rk.-Verlauf ist, wie in I angedeutet. Der Strukturbeweis wurde erbracht durch Wiederaufspaltung des gebildeten Ringes durch W., NH₃, Methylamin, Anilin, Hydrazin u. A., wodurch Oxalsäure, bzw. Oxamid, Dialkylloxamide u. -hydrazine u. das β -Acylphenylhydrazin zurückgebildet werden. A. öffnet den Ring zwischen 1 u. 6. Auch die Analogie zwischen Oxalyl-



chlorid u. Phosgen, aus welchem FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 2456. 23 [1890]. 2821. 24 [1891]. 4178. 26 [1893]. 2869) mit β -Acetylphenylhydrazin das entsprechende Furodiazolderiv. erhielt, wird als Konstitutionsbeweis herangezogen. — Δ^2 -2-Methyl-4-phenyl-5,6-diketo-oxdiazin-(1,3,4), C₁₀H₈O₃N₂ (vgl. I), aus Oxalylchlorid u. β -Acetylphenylhydrazin. Aus Bzl. blaßgelbe Nadeln, F. 141°. — Bei Einw. von W. entsteht Oxalsäure u. β -Acetylphenylhydrazin. — Bei Einw. von NH₃ wird aufgespalten zu Oxamid u. β -Acetylphenylhydrazin. — Methylamin liefert Dimethylloxamid. — Anilin spaltet auf zu Oxalsäure-dianilid u. Hydrazin liefert Oxalyldihydrazin, Phenylhydrazin Oxalyldiphenylhydrazin. α -Äthoxyoxalyl- β -acetylphenylhydrazin, C₁₂H₁₄O₄N₂ (II), durch Einw. von absol. A. auf das Oxidiazin, welches zwischen 1 u. 6 aufgespalten wird (vgl. I); farblose Nadeln, F. 95°. Die Struktur dieses Spaltprod. wurde durch Synthese bewiesen. — Δ^2 -2,4-Diphenyl-5,6-diketo-oxdiazin-(1,3,4), C₁₅H₁₀O₃N₂ (III), aus Oxalylchlorid u. β -Benzoylphenylhydrazin. Aus Bzl. blaßgelbe Krystalle, F. nicht scharf 175°. Die Aufspaltung der Verb. durch W., Anilin, Phenylhydrazin erfolgt etwas langsamer als bei I, ebenso durch A., hierbei entsteht α -Äthoxyoxalyl- β -benzoylphenylhydrazin, C₁₇H₁₆O₄N₂, farblose Nadeln, F. 154°. Die Äthoxyoxalylgruppe kann auch hier, wie bei II abgespalten werden durch NH₃, unter Bldg. von Oxamid, oder Hydrazin unter Bldg. von Oxalyldihydrazin. Δ^2 -2-Diphenylmethyl-4-phenyl-5,6-diketo-oxdiazin-(1,3,4), C₂₂H₁₆O₃N₂ (IV), aus Oxalylchlorid u. β -Diphenylacetylphenylhydrazin. Aus Bzl.-PAe. farblose Nadeln, F. 167—168°. Die Aufspaltung erfolgt analog den beiden anderen Oxidiazinen. — Beim Kochen mit absol. A. entsteht α -Äthoxyoxalyl- β -diphenylacetylphenylhydrazin, C₂₄H₂₂O₄N₂. Farblose Nadeln, F. 189°. — β -Diphenyl-

acetylphenylhydrazin wurde nach VAN ALPHEN, (C. 1925. I. 80) aus Diphenylketen u. Phenylhydrazin erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 673—82, Leiden, Univ.) FIED.

J. Bougault und L. Daniel, *Über Mercaptooxytriazine*. (Vgl. C. 1928. I. 1194.) Vff. bevorzugen jetzt für die *Mercaptooxytriazine* nebenst. tautomere Formel, welche den meisten Rkk. derselben besser entspricht, besonders der ausgesprochenen Acidität u. der Zers. der Monoäther durch Alkalien unter Abspaltung von Mercaptanen. —

R. C. CO · N
 || ||
 N · NH · C · SH
 Im Gegensatz zum Brenztraubensäuresemicarbazon dehydratisiert sich das Thiosemicarbazon in schwach alkal. Lsg. sehr leicht u. glatt zum 6-Methyl-3-mercapto-5-oxy-1,2,4-triazin, F. 220°, zl. in h. W., A., wl. in Ä., Chlf. — Das schon l. c. erwähnte Einw.

Prod. von NaOBr auf das 6-Benzylderiv. ist jetzt erkannt worden. Die nach Zerstörung des überschüssigen NaOBr durch Bisulfit u. Fällen mit HCl erhaltenen Kristalle sind nichts anderes als 6-Benzylidoxotriazin. Da dieses selbst durch NaOBr zu C₆H₅ · CH₂ · CBr₂ · CO · NH₂ zers. wird, so muß seiner Bldg. ein noch unbekanntes Zwischenprod. zugrunde liegen, vielleicht die entsprechende Sulfonsäure. — Behandelt man in gleicher Weise obiges 6-Methylderiv. mit NaOBr, so entsteht das vom Brenztraubensäuresemicarbazon aus nicht zugängliche, von THIELE u. BAYLEY (LIEBIGS Ann. 303 [1898]. 75) auf anderem Wege dargestellte 6-Methylidoxotriazin. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1216—18.) LINDENBAUM.

The Svedberg und Eugen Chirnoaga, *Das Molekulargewicht des Hämocyansins*. (Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 49. 2920; C. 1928. I. 359.) Zum Studium des Mol.-Gew. verwendeten die Vff. die Zentrifugalmethode, wie sie schon für Hämoglobin, Eialbumin, Phycocerythrin u. Phycocyanin angewendet wurde. Benutzt wurden Hämocyanin aus dem Blut von *Helix pomatia*. Es zeigte sich das unerwartete Phänomen einer starken Änderung seiner Diffusionskonst. mit der Konz., hinab bis zu einer bestimmten unteren Grenze. Sowohl die Sedimentationsgeschwindigkeits- als auch die Sedimentations-Gleichgewichtsmethode zur Best. des Mol.-Gew. gaben in guter Übereinstimmung den Wert 5000000 ± 5% als den wahrscheinlichsten Wert in verd. Lsgg. bei p_H = 4,7. Innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler wurden alle Moll. einer verd. Lsg. bei p_H = 4,7 von gleichem Mol.-Gew. u. gleicher Größe befunden, so daß dieses Protein wahrscheinlich als ein chem. Individuum zu betrachten ist. Die auf experimenteller Grundlage beruhende Berechnung deutet darauf hin, daß bei p_H = 4,7 die Moll. prakt. sphär. sind u. einen Radius von 12,1 · 10⁻⁷ cm besitzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1399—1411. Upsala, Schweden, Univ.) KINDSCHER.

Andrew Hunter, *Creatine and creatinine*. New York: Longmans 1928. (288 S.) 8°. (Monographs on biochemistry.) Lw. \$ 5.—

E. Biochemie.

Juntaro Ogawa, *Studien über intracelluläre Wasserstoffionenkonzentration*. I. Zur Methodik. Die Anwendung von Indicatormethoden, das p_H der Zelle durch Einbringen kleiner Farbstoffkörnchen u. Vergleich mit Puffergemischen zu bestimmen, ist abhängig von der Methodik der Gewebebehandlung, insofern als Gefriersehnitte meist viel saurere Werte geben u. in Zupfpräparaten das p_H mit der Zeit saurer wird. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 76—78. Tokyo, Kaiserl. Univ. Med. Klin.) MEIER.

Juntaro Ogawa, *Studien über intracelluläre Wasserstoffionenkonzentration*. II. Untersuchungen an *Entamoeba histolytica* und *Entamoeba coli*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das Endoplasma der *Entamoeba histolytica* zeigt bei Ruhe ein [H⁺]-Konz. von p_H = 6,5—7, bei Bewegung p_H = 6—6,5. Die Kernrk. ist meist alkalischer als das Protoplasma. Das Endoplasma der *Entamoeba coli* zeigt ein p_H von 6,5—7. Der Kern ist meist alkalischer zwischen p_H = 7,2—7,3. Einbringen der Amöben in Lsgg. von p_H = 5,6—8,2 ändert die Rk. des Endoplasmas nicht. (Proceed. Imp. Akad., Tokyo 4. 79—81.) MEIER.

Juntaro Ogawa, *Über die Reaktion der Gewebe*. II. Mitt. Verhalten der Wasserstoffionenkonzentration im Gewebe bei experimenteller Acidosis und Alkalosis. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Urämie nach Nephrektomie tritt eine erhebliche Säuerung der Gewebe besonders auch des Gehirns (p_H = 6,6—6,7) ein. Nach Injektion von Säuren tritt eine Verschiebung bis p_H = 6,6 ein. Nach Zufuhr von reichlich Alkali wird eine geringe Verschiebung zum alkal. beobachtet. Die Organe, an denen sich die Ver-

änderungen am deutlichsten zeigen, sind Leber, Niere, Lungen u. Herzmuskel. (Proced. Imp. Acad., Tokyo 4. 82—83.) MEIER.

Chanoz, *Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, die durch eine tierische Membran getrennt sind. An der Oberfläche der organischen Scheidewand beobachtete Phänomene. Experimentelle Technik.* (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 39—41. Lyon, Lab. de phys. biol. de l'Univ.) MEIER.

Chanoz, *Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, die durch eine tierische Membran getrennt sind. An der Oberfläche der organischen Scheidewand beobachtete Phänomene. Experimentelle Befunde.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Elektrolyse von CuSO_4 durch tier. Membran kommt es bei den Lsgg. unter $\frac{1}{10}$ -n. zu einer Abnahme des Stroms durch Polarisierung der Membran. Dabei schlägt sich Cu in Bändern u. Punkten, zuerst bläulich glänzende Beläge, später Nadeln von metall. Cu, nieder. Gleichzeitig findet an der Membran Gasentw. statt. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 42—43.) MEIER.

M. Chanoz, *Gelatine und Kupfersulfatlösungen.* In der symmetr. Flüssigkeitskette $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$ verhält sich die eingeschaltete Gelatinezwischenwand wie das tier. Pergament (vgl. C. 1928. I. 1972). Bei wachsender Acidität wächst auch die Schwellung der Gelatine u. geht durch ein Minimum; dasselbe zeigt sich auch, wenn man CuSO_4 -Lsgg. wachsende Mengen H_2SO_4 zufügt. Gelatine färbt sich in reinen CuSO_4 -Lsgg. blau selbst noch bei $\frac{1}{2000}$ -n. oder $\frac{1}{10000}$ -n. Beim Zufügen von H_2SO_4 entfärbt sich die Gelatine oder nimmt einen schwach rosa Ton an. Der elektr. Strom ruft verschiedene Phänomene hervor: die elektr. Osmose ist positiv, die elektr. Polarisation ist nicht beträchtlich etc. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 695—97. Lyon, Physikal.-biolog. Lab. d. Univ.) REWALD.

Carl Schlieper, *Die biologische Bedeutung der Salzkonzentration der Gewässer.* Für die Tatsache, daß die Salzwasserfauna viel reicher ist als die Süßwasserfauna, versucht Vf. eine Erklärung zu geben. Das Meerwasser enthält, je höher sein Salzgeh. ist, um so mehr Monocarbonate gelöst, welche in der Lage sind, die von den Tieren produzierte CO_2 aufzunehmen unter Übergang in Bicarbonate. Dadurch wird die Atemtätigkeit der Tiere bedeutend erleichtert. In Süßwassern sind meist Bicarbonate vorhanden, welche nur wenig CO_2 mehr aufnehmen. Ein W. ist deshalb um so geeigneter zur CO_2 -Abgabe der Organismen, je salzhaltiger dasselbe ist. Die reichen Brackwasserfaunen der Tropen finden in diesem Sinne ebenfalls ihre Erklärung, da durch die erhöhte Temp. das Carbonat/Bicarbonatverhältnis stark zugunsten des Carbonats verschoben ist. Einen Einfluß auf dieses Verhältnis hat auch eine reiche Flora, welche die CO_2 zu ihrem Aufbau aus dem W. entnimmt. (Naturwiss. 16. 229—37.) ENSZLIN.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 2, Tl. 2, H. 7. Abt. 4, Tl. 7, H. 8. Abt. 6, Tl. B, 2. Hälfte, H. 1. = Lfg. 258—260. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4^o.

Abt. 2. Physikalische Methoden, Tl. 2, H. 7. Gustav Kögel: Die äquimensurale Ultraviolett- u. Fluoreszenzphotographie. Die Methodik zur Prüf. d. Lichtempfindlichkeit d. Naturfarbstoffe. August Laqueur: Methodik d. diagnost. u. therapeut. Anwendg. d. Elektrizität. Inhaltsverz. z. Abt. 2, Tl. 2, 1. Hälfte. (S. 1979—2150, XVIII S.) = Lfg. 258.

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden, Tl. 7. Pharmakologie, Toxikologie, Pharmazie. H. 8. John Grönberg: Die biolog. Vorprüf. unbekannter Arzneimittel. (S. 1423 bis 1520) = Lfg. 259. M. 5.—.

Abt. 6. Methoden d. experiment. Psychologie. Tl. B, 2. Hälfte, H. 1. = Lfg. 260. M. 16.—.

E₁. Enzymchemie.

S. Maximowitsch und E. Awonomowa, *Über die Kinetik der Katalase.* Nach eingehender Besprechung der einschlägigen Literatur kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß die katalat. Zers. von H_2O_2 zwei voneinander unabhängige Prozesse umfaßt: die durch Katalase bedingte Wasserstoffsperoxydzers. u. die Inaktivierung der Katalase durch H_2O_2 . Die fermentative Spaltung folgt dem Gesetz der monomolekularen Rk. Der Grad der Abweichung von diesem Verlaufe ist von der Intensität der Inaktivierung des Enzyms abhängig. Als Gesamtausdruck des Prozesses ergibt sich die Formel:

$$C = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{AE - B} \log \frac{B(A - x)}{A(B - Ex)}$$

worin bedeutet: C = Proportionalkoeffizient der durch die Katalase hervorgerufenen H_2O_2 -Spaltung; A = die Anfangsmenge des H_2O_2 , B = Anfangsmenge der Katalase, E = eine Konstante. Wenn ein Überschuß an H_2O_2 vorhanden ist u. die Rk. mit der Vernichtung der Katalase endet, kann man mit der Formel:

$$\frac{\log \frac{D}{D-x} + \log \frac{A-x}{A}}{\log \frac{D}{D-x_1} + \log \frac{A-x_1}{A}} = \frac{t_1}{t}$$

die Grenzmenge des gespaltenen H_2O_2 berechnen. In gewissen Grenzen der H_2O_2 - u. Katalasekonz. hängt der D -Wert nicht von der ersteren ab, sondern variiert proportional der ursprünglichen Katalasemenge. Der nach der zweiten Formel zu berechnende Wert für D kann demnach (namentlich in Fällen, wo die Rk. mit der Vernichtung der Katalase endigt) als Maß für die Katalasekraft dienen. (Ztschr. physiol. Chem. 174. 233—50. Rostow am Don, Nordkaukasus. Staatsuniv.) HESSE.

Emile-F. Terroine und R. Bonnet, *Empfindlichkeit der aktiven und inaktiven Formen der Enzyme gegen ultraviolette Strahlen und gegen Hitze*. Amylase aus Pankreassaft des Hundes u. aus dem Verdauungstrakt von *Helix pomatia*, sowie die Darmsaccharase sind erheblich empfindlicher gegen die zerstörende Wrkg. der ultravioletten Strahlen, wenn die Belichtung in Ggw. von NaCl, als wenn sie in der durch lange Dialyse erhaltenen inaktiven Form erfolgt. Diese Empfindlichkeit wird bei Pepsin durch Zugabe von HCl + NaCl beeinflusst; das Gleiche gilt für Lipase u. Gallensalze bzw. Trypsin u. Enterokinase. — Die Temperaturempfindlichkeit ist bei Pepsin u. Amylase für aktive u. inaktive Lsgg. gleich. Die Änderungen der Empfindlichkeit gegen schädigende Einflüsse der miteinander verglichenen aktiven u. inaktiven Lsgg. sind nicht allgemein u. sind regellos. (Bull. Soc. Chim. biol. 9 [1927]. 982—1000. Strasbourg, Faculté des Sciences.) HESSE.

B. N. Sastri, *Notiz über eine einfache Methode zur Konzentrierung von Enzymlösungen*. Man kühlt die Lsg. unter ständigem Rühren unter 0° ab, impft mit einigen Eiskristallen u. saugt die konz. Lsg. mittels eines umgekehrten, mit Glaswolle versehenen Büchnertrichters ab. Durch event. mehrfache Wiederholung kann jede gewünschte Konz. der Lsgg. erreicht werden. Als Beispiele werden Hefenautolyat u. Gerstenmalzextrakt angeführt. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 14—15.) Hs.

H. S. Raper, *Die aeroben Oxydasen*. Zusammenfassende Darst. der neueren Forschungen über Oxydasen. (Physiol. Rev. 8. 245—82. Manchester, Univ.) HESSE.

G. Manganot, *Über die cytologische Lokalisierung der Peroxydasen und Oxydasen*. Bei Laubblättern von *Elodea*, *Iris*, *Allium*, Blumenblättern der Tulpe, Stengeln von *Ricinus*, Saubohne, Erbse wurden die Fermente in den Vakuolen, bei *Oidium lactis* u. *Endomyces Magnusii* in den Chondriosomen nachgewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 710—12.) HESSE.

Frederick Bernheim und Malcolm Dixon, *Studien über Xanthinoxidase*. X. Die Wirkung von Licht. (IX. vgl. C. 1927. I. 904.) Die Red. von Methylenblau durch Xanthinoxidase wird durch Licht deutlich beschleunigt, aber nur, wenn Spuren von Sauerstoff zugegen sind. Setzt man die Oxydaselsg. oder das Methylenblau in Ggw. von O_2 für kurze Zeit dem Licht aus, so wird eine Beschleunigung der Rk. erreicht, während längere Belichtungsdauer zur Enzymzerstörung führt. Keine dieser Wrkkg. wird beobachtet in Abwesenheit von O_2 . Beide Effekte beruhen auf Bldg. eines aktiven Oxydationsmittels, vermutlich eines Peroxyds, welches die Oxydase oxydiert; die erste Oxydationsstufe bedingt ein deutliches Ansteigen der Enzymwrkg., die späteren Stufen bewirken Enzymzerstörung. Die beiden Wrkkg. werden schon durch ganz kleine Mengen H_2O_2 hervorgerufen; bereits $\frac{1}{1000000}$ -molares Peroxyd verdoppelt die Enzymwrkg., u. die 100-mal kleinere Menge bewirkt schon eine deutliche Beschleunigung; höhere H_2O_2 -Konz. zerstören das Enzym. Die Wrkg. ist abhängig von der vorhandenen Oxydasemenge; eine bestimmte Menge H_2O_2 vermag z. B. eine Enzymlsg. zu aktivieren, während eine Lsg. geringerer Konz. gehemmt wird. Das Gleiche tritt mit Lsgg. von Methylenblau ein. — Die beschleunigende Wrkg. des H_2O_2 tritt auch dann ein, wenn das Hypoxanthin durch Aldehyd u. Methylenblau durch Nitrat ersetzt wird. In Ggw. von Peroxydase vermag das während der aeroben Belichtung der Methylenblaulsgg. gebildete Peroxyd sekundäre Oxydationen (z. B. von Nitriten) zu bewirken. Diese Oxydation erfolgt nicht in Abwesenheit von Peroxydase, O_2 oder Licht. (Biochemical Journ. 22. 113—24. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

Hans v. Euler und Sven Steffenburg, *Co-Zymase in atmenden Pflanzenorganen*. In einer Anzahl von höheren Pilzen (*Armillaria melleus*, *Hygrophorus chlor.*, *Clavaria cristata*, *Polyporus unguilatus*, *Lactarius rufus*), sowie in Blättern grüner Pflanzen (*Vicia faba*, *Vaccinium vitis idea*) wurde *Cozymase* mittels der Methode der Mikro-

gärung an ausgewaschener Trockenhefe nachgewiesen. Diese ist für den anaeroben Teil der Kohlenhydratveratmung unentbehrlich. Neben der Co-Zymase kommt in den genannten pflanzlichen Materialien eine Substanz (oder eine Substanzgruppe) vor, welche die Wrkg. des Zymasystems hemmt. Diese Substanz ist thermostabil u. durch Kolloidium dialysierbar, wodurch sie sich scharf von dem Hemmungskörper des Kohlenhydratabbaues im Muskel unterscheidet. — Im Fruchtfleisch von Äpfeln ist der Gehalt an Co-Zymase sehr gering, oder die Wrkg. der Co-Zymase ist durch Hemmungstoffe der genannten Art aufgehoben. Da das Äpfelfleisch stark atmet (O_2 verbraucht, u. zwar pro 1 g Trockengewicht 0,175 ccm O_2 /Stde.), liegt die Annahme nahe, daß die beobachtete Atmung weniger auf Kosten von Zuckerarten, als von anderen Stoffen, etwa von Pflanzensäuren, verläuft. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 38—51. Stockholm, Univ.) HESSE.

M. Sreenivasaya und B. N. Sastri, *Beiträge zum Studium der Spikekrankheit des Sandelbaumes (Santalum album, Lin.)*. Teil I. *Diastatische Wirkung der Blätter*. Der Vergleich von gesunden u. kranken Blättern zeigt, daß entsprechend der Ansicht von COLEMAN (Spike Disease of Sandal, 1917) die kranken Blätter in chem. Zus. u. in Hinsicht auf Diastasegehalt jungen Blättern entsprechen; der Diastasegehalt der kranken Blätter ist ebensogroß wie der der Vegetationspunkte von gesundem Sandelbaum. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 23—29. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

Wolfgang Grassmann und Hanns Dyckerhoff, *Über die Wirkungsweise der Hefepolypeptidase*. X. *Abhandlung über Pflanzenproteasen in der von R. Willstätter und Mitarbeiter begonnenen Untersuchungsreihe*. (IX. vgl. C. 1927. II. 1154.) Untersucht wurde die Angriffsweise der Hefepolypeptidase bei der Hydrolyse einfacher Tri- u. Tetrapeptide u. die Verwendbarkeit dieses Enzyms für die stufenweise Hydrolyse einfacher Polypeptide. Bei Hydrolyse von Tripeptiden durch Polypeptidase kommt die Hydrolyse nach Abspaltung von 1 Mol. Aminosäure scharf zum Stillstand. Die bereits von ABDERHALDEN (Ztschr. physiol. Chem. 81 [1912]. 1) auf Grund der Änderung des opt. Drehungsvermögens untersuchte Frage, welche der beiden endständigen Aminosäuren dabei abgespalten wird, wird unter Berücksichtigung aller äußeren Einflüsse u. Isolierung der gebildeten Abbauprodukte in Übereinstimmung mit ABDERHALDEN dahin entschieden, daß stets die die freie Aminogruppe tragende Aminosäure abgespalten wird. Es wird also z. B. *Leucylglycylglycin* in Leucin u. Glycylglycin gespalten. Dieser Angriffsweise entspricht auch, daß die Peptidderivate mit substituierter Aminogruppe (z. B. Benzoyldiglycylglycin oder das durch Pankreas-trypsin spaltbare β -Naphthalinsulfoglycyltyrosin) durch die Polypeptidase nicht gespalten werden. — Tetrapeptide (z. B. *Leucyldiglycylglycin* u. *Triglycylglycin*) werden entsprechend unter Abspaltung der endständigen Aminosäure von Leucin bzw. Glykoll angegriffen. In der vorangehenden Mitt. war die auch jetzt wieder bestätigte Tatsache, daß die Hydrolyse von Leucyldiglycylglycin scharf nach Lsg. einer Peptidbindung zum Stillstand kommt, dahin erklärt worden, daß Spaltung des Tetrapeptids in 2 Moll. Dipeptid erfolgt. Neuere Verss. haben gezeigt, daß auch hier Abspaltung einer endständigen Aminosäure erfolgt, daß aber die freie Aminosäure (l-Leucin) in der in Frage kommenden Konz. die Spaltung des an sich nur schwer angreifbaren Tripeptids Diglycylglycin so stark hemmt, daß in der damals eingehaltenen Beobachtungszeit die nach sehr langer Dauer der Einw. auch unter diesen Bedingungen erfolgende Spaltung des Tripeptids nicht beobachtet wurde. — Nachdem die Spaltung von Leucylglycylglycin u. von Leucyldiglycylglycin in scharfem Gegensatz zur Spaltung des Diglycylglycins durch Leucin in gleicher Konz. nicht oder nur sehr wenig beeinflußt wird, dürften die Beobachtungen so zu erklären sein, daß der Affinität des Enzyms zum Diglycylglycin weit geringer ist als diejenige zu den geprüften leucinhaltenen Peptiden. Vff. halten es für wahrscheinlich, daß geringe Enzymaffinität als eine allgemeine Eig. der ausschließlich aus Glycinresten aufgebauten Peptide gelten kann, während die Zerfallsgeschwindigkeit ihrer Enzym-Substratkomplexe durchaus nicht gering zu sein braucht. — Die Gewinnung dipeptidasefreier Präparate der Hefepolypeptidase wird erreicht durch Vornahme der Autolyse in Ggw. von $CHCl_3$ bei deutlich alkal. Rk., durch welche die Dipeptidase zerstört wird. Die bei der alkal. Rk. in den Autolysaten verbleibenden größeren Mengen Begleitstoffe werden entfernt, indem man Trypsin u. Polypeptidase durch Ansäuern zusammen mit Proteinsubstanzen niederschlägt u. durch 24-std. Dialyse der in wenig NH_3 gel. Fällung gegen rasch fließendes W. die Proteinsubstanzen abbaut u. die Abbauprodukte gleichzeitig entfernt.

— Die Spaltung des Leucylglycylglycins erfolgt (ebenso wie die früher untersuchte Spaltung von Alanyl-glycylglycin) optimal bei $pH = 7,0$ (40°). (Ztschr. physiol. Chem. 175. 18—37. München, Lab. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Wolfgang Graßmann und Hanns Dyckerhoff, *Über die Spezifität der Hefepeptidasen*. XI. *Abhandlung über Pflanzenproteasen in der von R. Willstätter und Mitarbeitern begonnenen Untersuchungsreihe*. (X. vgl. vorst. Ref.) Nach den Ergebnissen der früheren Arbeiten des Vfs. sind in der Hefe drei proteolyt. Fermente, nämlich eine Dipeptidase, eine Polypeptidase u. eine eigentliche Protease vorhanden. Bei den Verss. zur Unterscheidung von Dipeptidase u. Polypeptidase nach ihren Substraten ergab sich folgender Satz: Die Nachbarstellung einer freien Carboxylgruppe zur Peptidbindung verhindert den Angriff der Polypeptidase. Für die Spezifität der beiden Peptidasen u. versuchsweise auch für Darmerepsin wird folgendes Schema gegeben:

	NH ₂ -Gruppe	COOH-Gruppe
Hefedipeptidase	nötig	nötig
Hefepolypeptidase	nötig	hindert
Darmerepsin	nötig	entbehrlich u. gleichgültig

Experimentelle Beweise für diese Auffassung ergeben folgende Beobachtungen. In allen Fällen wurden Dipeptide ausschließlich von der Dipeptidase, höhere Peptide ausschließlich von der Polypeptidase gespalten. Untersucht wurden die Ester der Amide der Dipeptide (zu denen auch Tripeptide u. höhere Polypeptide zu zählen sind), decarboxylierte Dipeptide u. Dipeptide vom Typus der Glycyl- $[\beta$ -aminobuttersäure], in denen die COOH-Gruppe zwar erhalten ist, aber hinsichtlich ihrer Stellung zur Peptidbindung verändert ist. Die Dipeptide sind beim Wirkungsoptimum der Dipeptidase unbeständig, scheiden also aus der Unters. aus. Die untersuchten Vertreter der drei anderen Klassen sind gegen proteolyt. einheitliche Hefedipeptidase ausnahmslos resistent, während vom Darmerepsin die decarboxylierten u. die amidierten Dipeptide (einschließlich höhere Polypeptide) rasch zerlegt werden. Die Polypeptidase wirkt auf Tri- u. Tetrapeptide so, daß die dem Aminoende der Peptidkette benachbarte Peptidbindung der Hydrolyse anheimfällt; damit übereinstimmend wird Benzoyldiglycylglycin nicht gespalten. Auch die Ester der Dipeptide werden von der Polypeptidase gespalten. Veresterung, Amidierung u. Verlängerung der Peptidkette an der Carboxylgruppe (d. h. Überführung in Tripeptid) verwandeln also ein Dipeptid aus einem Substrat der Dipeptidase in ein solches der Polypeptidase um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 656 bis 670. München, Akad. d. Wiss.) HESSE.

B. N. Sastri und Roland V. Norris, *Studien über Saccharase (Invertase)*. I. *Herstellung und Reinigung des Enzyms*. Als Ausgangsmaterial dienten Autolysate von Brauereihefe. Hierzu wurden 50 lbs. Hefe dreimal mit W. gewaschen; dies gelingt am besten unter kräftigem Rühren u. Zusatz von etwas Takadiastase. Die Hefe wird dann mit der 20-fachen Menge W. u. 500 ccm Toluol bei Zimmertemp. autolysiert, wobei nach 34 Tagen Zeitwert 430 Min. erreicht wird. Durch Kaolin (mit HCl gereinigt) wurden erhebliche Mengen von Eiweißkörpern adsorbiert, ohne daß wesentliche Verluste an Enzym eintreten (Zeitwert 390). Durch Zusatz von gepulvertem $(NH_4)_2SO_4$ (400 g auf 600 ccm Fl.) unter Schütteln auf der Maschine u. Stehenlassen für 30 Stdn. wird die gesamte Enzymmenge niedergeschlagen. Durch Extrahieren des Nd. mit kleinen Mengen W. wird ein die gesamte Enzymmenge enthaltendes Extrakt erhalten (Zeitwert 51,5 Min.), das durch Dialyse auf Zeitwert 3,07 gebracht werden kann. Durch Adsorption an $Al(OH)_3$, Elution mit sek. Phosphat u. Filtration durch Kieselgur, sowie nochmalige Dialyse wird die Lsg. auf Zeitwert 0,80, 0,91 bzw. 1,10 gebracht, während die besten Präparate von WILLSTÄTTER Zeitwert 0,2 aufwiesen. Die farblosen Präparate (7,19% der Hefe) sind geruchlos, frei von Hefegummi, geben nicht die Rk. von MOLISCH oder Rk. von MILLON; dagegen zeigen sie ganz schwache Biuret-., sowie Xanthoprotein-., Die Präparate sind frei von Maltase, Oxydase, Reduktase u. anderen Hefeyenzymen. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 1—13. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

Stanislaus John Przylecki und Hedwiga Niedzwiecka, *Struktur und Enzymreaktionen*. III. *Das System Polysaccharid-Amylase-Protein*. (II. vgl. C. 1928. I. 812.) In dem System Polysaccharid-Amylase-Protein ist die Geschwindigkeit der Stärke-spaltung lediglich durch die Konz. des nichtadsorbierten Substrats geregelt. Nicht-koaguliertes Eiweiß (als Sol) wirkt im obigen System nicht verzögernd auf die Hydrolyse. Die Verzögerung der Rk. hängt vom Dispersionsgrad des adsorbierten Enzyms

ab. Dies kann entweder auf Nichtadsorption von Enzym oder Substrat, oder von beiden durch Proteinole beruhen; auch kann Adsorption stattfinden, ohne daß stets die Rk. gehemmt wird. — Adsorption der Amylase an Protein ist ohne Einfluß auf die Aktivität, während die Wrkg. von Alkoholen ausschließlich auf Elution des Polysaccharids begrenzt ist. — Die Bedeutung dieser Feststellungen wird ausführlich erörtert, was im Original nachgelesen werden muß. (Biochemical Journ. 22. 34—42. Warschau, Univ.) HESSE.

B. N. Sastri und **M. Sreenivasaya**, *Mikromethode zur Bestimmung der Enzymwirkung*. Die Methode beruht auf Feststellung der Änderung des Dampfdruckes der Lsg., welche durch die bei der Enzymwrkg. zunehmende Anzahl der Moll. bedingt ist, mit Hilfe der Technik von BARGER (Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 286). Wenn in einem geschlossenen Raum zwei Gefäße sich befinden, von denen das eine nur Substratlg. (I), das andere Substratlg. + Enzym (II) enthält, so wird eine isotherme Dest. des Dampfes von I nach II stattfinden. Als Gefäße dienen Capillaren; man beobachtet nun u. Mk. die Änderung der Größe der Tropfen an den Enden zweier, 0,5 cm voneinander entfernter Capillaren. Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen weitgehend mit den bei Anwendung anerkannter Makromethoden erhaltenen Ergebnissen überein. Die Arbeitsweise u. die Grenzen, welche die Methodik hat, werden eingehend geschildert. Der Wert der Methode liegt vor allem in der Möglichkeit, Enzyme auch in kleinsten Materialmengen nachzuweisen. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 31—39. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

A. Morel und **L. Velluz**, *Über das Verbundensein der Reversibilität der diastatischen Wirkung des Ricinussamens mit dem Cytoplasma (Lipaseidin von Nicloux)*. Das Cytoplasma des Ricinussamens, präpariert nach der Methode von NICLOUX, dann aktiviert, ergibt Grenzen der diastat. Wirksamkeit, welche scheinbar den von ARMSTRONG u. GOSNEY beim Takaferment beschriebenen entgegengesetzt sind. Das Ricinuserment kann mit Vorteil bei Verss. dieser Art benutzt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 320—22. Lyon, Chem.-bakter. Inst.) REWALD.

Otto Warburg, *Über die chemische Konstitution des Atmungsfermentes*. (Vgl. C. 1927. II. 2202.) Vortrag über die Ergebnisse der Arbeiten von Vf. u. NEGELEIN u. KREBS, wonach durch Vergleich der Absorptionsspektren, bestimmt durch die photochem. Beeinflussung der Katalyse, das Atmungsferment als Fermenthäm in erkannt ist. (Naturwiss. 16. 345—50. Berlin-Dahlem.) E. JOSEPHY.

S. P. L. Sørensen und **Lydia Katschioni-Walther**, *Über die Pepsinspaltung. Mit einer Notiz über die Indicatorfrage* von **K. Linderstrøm-Lang**. Bei allen Spaltungen, die unter Vermeidung von Fehlerquellen bei der Titration verfolgt werden konnten, ergab sich das Verhältnis des Zuwachses an sauren Gruppen (gemessen durch Formoltitration u. durch Titration in alkoh. Lsg. nach WILLSTÄTER) zum Zuwachs an bas. Gruppen (gemessen nach LINDERSTRØM-LANG) stets fast gleich 1. Diese Ergebnisse stimmen insoweit mit denen von WALDSCHMIDT-LEITZ u. KÜNSTNER (vgl. C. 1928. I. 1428) überein, daß es wohl als sicher gelten kann, daß auch die peptische Hydrolyse in einer Spaltung von Peptidbindungen besteht. — Es werden genaue Angaben über die Versuchsmethodik gemacht. Sehr viscos Lsgg. werden mit paraffinierten Pipetten abgemessen. — Zur Indicatorfrage bemerkt **K. Linderstrøm-Lang**, daß die Aceton-HCl-Titration mit 2,4,2',4',2''-Pentamethoxytriphenylcarbinol (angewandt in 0,5%ig. Acetonlg., Titration zu schwach blauer Farbe) besser als mit Naphthylrot durchgeführt wird. (Ztschr. physiol. Chem. 174. 251—77. Compt. rend. Lab. Carlsberg 17. No. 7. 1—24. Kopenhagen, CARLSBERG-Lab.) HESSE.

Hans v. Euler und **Edv. Brunius**, *Zur Kenntnis der Mutase*. Es werden Verss. zur weiteren Reinigung der Mutase aus Schweineleber beschrieben. — Ferner wurde die Frage nach etwaiger Identität von *Aldehydmutase* u. *Redoxase* untersucht, wobei die Versuchsergebnisse zwar keine Stütze für die Identität, aber auch keinen Beweis dagegen ergaben. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 52—67. Stockholm, Univ.) HESSE.

E₃. Pflanzenchemie.

Frederick Campion Steward, *Über das Vorkommen von Phosphatiden auf der äußeren Fläche der pflanzlichen Protoplasten*. An einigen parenchymat. Geweben wird gezeigt, daß Auslaugungsverss. keinen Hinweis auf Ggw. von Phosphatiden an der Oberfläche des Protoplasmas geben. (Biochemical Journ. 22. 268—75. Leeds, Univ.) HS.

V. Ducceschi, *Die Purinbasen der Samen und des Mehls der Sojabohne*. Vf. bestimmt die Purinbasen in Sojasamen, entöltem Sojamehl, Gartenbohnen u. Erbsen

nach der Methode von KRÜGER u. SCHITTENHELM. Der Geh. an Purinbasen (0,191% im trockenen Samen, 0,233% im trockenen Mehl) ist ungefähr ebenso groß (etwas größer) als bei anderen Gemüsearten. (Arch. Scienze Biologiche 12. 181—84. Sep Padua, Univ.) KRÜGER.

Tsan-Quo Chou. *Über die Alkaloide der chinesischen Corydalis ambigua, Cham. et Sch. (Yen-Hu-SO).* I. **Hung-Pih Chu** u. **Chubyung Pak.** *Mitteilung über physiologische Eigenschaften von Corydalis B und Corydalis C.* 16 kg genannter Droge wurden zuerst 5 Tage mit k. Bzl. perkoliert. Der Auszug enthält bereits Alkaloide, auch Corydalin (Fraktion 1). Der Rückstand wurde sodann eine Woche mit k. Bzl. in Ggw. von verd. Soda perkoliert, die bas. Prodd. mittels verd. NaOH in nichtphenol. (Fraktion 2) u. phenol. Basen (Fraktion 3) getrennt. Der Rückstand wurde nach Waschen mit Bzl. mit k. A. extrahiert (Fraktion 4). Aus Fraktion 2 (Hauptanteil, ca. 20 g nach Entfernung nichtbas. Verunreinigungen) wurden 5 reine Alkaloide isoliert, bezeichnet mit *Corydalis A—E.* — *Corydalis A*, C₂₂H₂₇O₄N, ident. mit *Corydalin*, Prismen aus A., F. 135°, unl. in W. u. Alkalien, schnelle Gelbfärbung in Licht u. Wärme. $[\alpha]_D^{25} = +295^\circ$ in A. oder Chlf. *Athylsulfat*, Prismen aus W., F. 162°. *Hydrochlorid*, Prismen aus W., F. 214°. *Nitrat*, gelbliche Prismen aus A., F. 197° (Zers.). *Chloroplatinat*, gelblich, F. 227°. *Jodmethylat*, Prismen aus CH₃OH, F. 228°. — *Corydalis B*, C₂₀H₂₅O₄N, Platten aus A., F. 148—149°, sonst dem Corydalin ähnlich, opt.-inakt. Stimmt im F. mit dem von HEYL aus *Corydalis aurea* isolierten Alkaloid überein, zeigt aber andere Farbrkk. Mit HNO₃ (D. 1,3) sofort gelb; mit ERDMANN'S Reagens olivgrün, dann orangegelb; mit FROEHDE'S Reagens grün, dann tiefblau. *Hydrochlorid*, Nadeln aus W., F. ca. 215°. *Saures Oxalat*, Prismen aus W., F. 208° (Zers.). — *Corydalis C*, C₂₀H₁₉O₃N, Nadeln oder Prismen aus Chlf.-A., F. 201°, ll. in Chlf., ziemlich licht- u. wärmebeständig, opt.-inakt. Mit konz. HNO₃ gelb, orangegelb; mit konz. H₂SO₄ gelb, grüngelb, rotviolett; mit FROEHDE'S Reagens violett, tiefblau; mit ERDMANN'S Reagens violett, grüngrau. Stimmt in Formel, Löslichkeit u. Farbrkk. mit Protopin (F. 207°) überein. *Hydrochlorid*, Prismen aus W., F. 248° (Zers.). *Hydrobromid*, Prismen aus W., F. 250°. *Saures Oxalat*, Prismen aus W., F. 237°. *Chloraurat*, rotbraun, amorph, F. 195°. — *Corydalis D*, C₁₉H₁₆O₄N oder C₁₉H₁₇O₄N, Prismen aus Chlf. + A., F. 204°, meist wl. $[\alpha]_D^{25} = -295^\circ$ in Chlf. Mit konz. HNO₃ orangegelb, mit konz. H₂SO₄ grüngrau, langsam violett; mit FROEHDE'S Reagens grün, tiefgrün, blau; mit ERDMANN'S Reagens grün, orangegelb. *Hydrochlorid*, Nadeln aus Chlf. + A.-konz. HCl, F. ca. 250°. *Hydrobromid*, kristallin., F. ca. 260°. *Saures Oxalat*, Prismen aus W., F. ca. 203° (Zers.). — *Corydalis E*, seidige Nadeln aus Chlf.-A., F. 219°. Zeigt dieselben Farbrkk. wie voriges. *Hydrochlorid*, Nadeln aus W., F. 246°. — Eine vorläufige Prüfung der physiolog. Eigg. hat folgendes ergeben: *Corydalis B* wirkt narkot. u. lokalanästhesierend u. vermehrt die Herztätigkeit. *Corydalis C* ist anscheinend ein Gehirnreizmittel. (Chinese Journ. Physiol. 2. 203—18. Peking, Union Medical Coll.) LINDENBAUM.

Blythe A. Eagles. *Die Biochemie des Schwefels. II. Die Isolierung des Ergothioneins aus dem Mutterkorn des Roggens.* (I. vgl. C. 1927. I. 3078.) VI. benutzte die Methoden von C. TANRET (Journ. Pharm. Chim. [VI] 30. 145 [1909]) u. G. TANRET (C. 1922. III. 1229) bis zur Abtrennung der Verb. als HgCl-Salz. An Stelle aber der Isolierung der Verb. als chlorwasserstoffsäures Salz wurde das Verf. von HUNTER u. EAGLES (C. 1927. II. 107) angewendet u. so die Substanz in reinem Zustande als freie Base erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1386—87. New Haven, Connecticut, Univ.) KINDSCHER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Pierre Dangeard. *Über die Bedingungen für die Ausscheidung von freiem Jod bei den Laminarien.* (Vgl. C. 1928. I. 2949.) Die Laminarien geben an verletzten Stellen reichliche Jodausscheidungen. An den Seiten ist die Ausscheidung des Jods viel geringer als in der Mitte der Blätter. Mit W. u. A. erhält man das gleiche Ergebnis. An der Bruchstelle tritt reichlich Jod auf, worauf die Ausscheidung bald ganz aufhört, während die benachbarten Teile kontinuierlich Jod abgeben, bis die Pflanze abgestorben ist. Berücksichtigt man diese Tatsachen, so hat man bei der Ernte der Laminarien mit ganz empfindlichen Verlusten an Jod zu rechnen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1371—73.) ENSZLIN.

William John Dann und **Juda Hirseh Quastel.** *Der Einfluß von Phlorrhizin- und anderen Substanzen auf Hefegärungen.* In einer besonderen, im Original ab-

gebildeten Apparatur wurde die Hemmung der Vergärung der Glucose untersucht. Als Enzymmaterial diente eine selbst hergestellte Acetonhefe (Zymin). Unter den Versuchsbedingungen der Vff. bewirkte 10^{-4} g.-Mol. *Phlorrhizin* 31% Hemmung, 10^{-3} g.-Mol. sogar 59% Hemmung. Eine ähnliche, aber schwächere Wrkg. zeigt *Phloretin*. Die Wrkg. von *Phlorrhizin* ist größer als die von *Salicin*, *Asculin* oder *Amygdalin*. Von den mehrwertigen Phenolen hemmt *Phloroglucin* (das im *Phloridzin* vorhanden ist) am stärksten. *Phlorrhizin* hemmt nicht die Vergärung von *Brenztraubensäure* durch *Zymin*, sowie auch nicht die Vergärung von *Brenztraubensäure* oder Glucose durch lebende Hefe. *Allylalkohol* u. *Acrylsäure* hemmen die Vergärung von Glucose durch *Zymin* wie durch lebende Hefe; die Hemmung wächst mit der Zeit. *Allylamin* u. *Allylessigsäure* sind ohne Einfluß. (*Biochemical Journ.* 22. 245—57. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

E₄. Tierchemie.

Curt Heidermanns, *Untersuchungen über die chemische Anatomie der Skelettmuskeln der Anuren*. Bei verschiedenen Anuren, *Rana esculenta*, *Bombinator pachypus*, *Rana temporaria*, *Hyla arborea*, *Bufo vulgaris*, *Bufo viridis*, *Pelobates fuscus*, werden Trockengeh. u. die Phosphorfractionen der Muskulatur u. ihre Abhängigkeit von äußeren Faktoren untersucht. Es wird versucht, aus den gewonnenen Daten eine biolog. charakterist. Faktor für die Tierart abzuleiten. (*Zoolog. Jahrbücher* 43 [1927]. 223—74. Bonn, Zool. u. vergl. anat. Inst. Sep.) MEIER.

Fritz Ask, *Zur Kenntnis des Traubenzuckerhaltes des Glaskörpers*. Der Glaskörper des Auges enthält beim n. Kaninchen u. beim Menschen im erkrankten Auge (besonders Glaukom) eine geringere Konz. an Glucose als das Kammerwasser desselben Auges. (*Särtryck av acta ophthalmologica* 5. 23—28. Lund, Klin. Labor. Pädiatr. Univ.-Klinik. Sep.) MEIER.

S. Buadze und **E. Wertheimer**, *Der Glykogengehalt des Reizleitungssystems im Herzen*. Der Herzmuskel enthält im Durchschnitt 7-mal mehr Glykogen als das Reizleitungssystem. Alle bisherigen gegenteiligen Behauptungen erklären sich durch die Unzulänglichkeit der färb. Methoden des Glykogennachweises. Es wird bewiesen, daß das Glykogen des Reizleitungssystems nicht durch einen viel höheren Stoffwechsel rascher verschwindet, denn der O₂-Verbrauch des Reizleitungssystems ist geringer als der des Herzmuskels. (*PFLÜGERS Arch. Physiol.* 219. 233—37. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

E₅. Tierphysiologie.

G. Mansfeld und **L. Szirtes**, *Über die Beziehungen zwischen äußerer und innerer Sekretion der Drüsen*. I. Mitt. Es wird eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, Teile des Pankreas so von dem Gesamtorgan abzubinden, daß die äußere Sekretion unterbrochen wird. Dadurch atrophiert das drüsige Gewebe, die LANGERHANSschen Inseln, die als Produktionsstätten des Insulins anzusprechen sind, erhöhen ihre Tätigkeit. Dies wird daraus geschlossen, daß bei den operierten Hunden sich einige Monate nach der Operation ein sehr niedriger Nüchternblutzucker findet oder auf Hunger von 1—2 Tagen eine starke Senkung eintritt, die beim n. Hunde immer vermißt wird. (*Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 130. 1—27. Pécs, Pharmacol. Inst.) MEIER.

G. Mansfeld, *Über die Beziehungen zwischen äußerer und innerer Sekretion der Drüsen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund theoret. Überlegungen, die die Möglichkeit einer Umwandlung einer Drüse mit äußerer Sekretion in eine mit nur innerer Sekretion aus entwicklungsgeschichtlichen (Schilddrüse) u. experimentellen Daten (Pankreas) wahrscheinlich macht, wird untersucht, ob die Unterbindung des Ausführungsganges der Gland. parotis innersekretor. Änderungen zur Folge hat. In der Tat zeigt sich, daß eine Änderung des innersekretor. Gleichgewichts erfolgt, wie sie bei Hyperfunktion des Pankreasinselapp. vorhanden ist. (*Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* 130. 28—36.) MEIER.

B. P. Wiesner, *Das Ovarialhormon*. Zusammenfassende Besprechung der Wrkgg. des Oestrushormons. (*Nature* 121. 498—99. Edinburgh, Univ., Annual Breeding Res. Department.) MEIER.

A. Ssamoilow (i. Orig. Samojloff), *Einige Untersuchungen über die Wirkung des Pituitrins auf den Augendruck*. Subkonjunktivale Injektion von Pituitrin bewirkt bei erhöhtem intraokularem Druck bei Glaukom häufig eine lange Zeit anhaltende Drucksenkung. (*Klin. Monatsblätter f. Augenheilkunde* 78 [1927]. 7 Seiten Sep.) MEIER.

A. Ssamoilow (i. Orig. Samojloff), *Experimentelle Studien über die Wirkung der Pituitrininjektionen auf die Augendruckkurve der reaktiven Hypertonie*. Die durch Irisverletzung plötzlich eintretende Drucksteigerung im Auge wird durch subkonjunktivale Injektion von Adrenalin für einige Min., von Pituitrin für einige Stdn. unterdrückt, um dann wie ohne Injektion einzutreten. Injektion von Pituitrin in die Blutbahn ändert die Kurve der reaktiven Hypertonie, so daß ein ganz langsamer, kontinuierlicher Druckanstieg jetzt stattfindet. (Klin. Monatsblätter f. Augenheilkunde 80. 7 Seiten Sep.) MEIER.

A. C. White, *Der Einfluß des Adrenalins auf das Darmvolumen*. Bei der Einw. von Adrenalin kann am Darm eine Verminderung oder eine Vermehrung des Vol. eintreten, manchmal ist eine Verminderung von einer Vol.-Vergrößerung gefolgt. Diese Veränderungen sind unabhängig von der Blutdruckwrkg., scheinen aber mit Blutgefäß-, besonders Venenkontraktionen am Darm in Zusammenhang zu stehen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 135—46. Edinburgh, Pharmacolog. Inst.) MEIER.

O. Klein und **M. Kment**, *Beobachtungen über Insulin-Hypoglykämie beim Menschen*. III. Verhalten der Eiweißfraktionen des Blutes, des Bilirubins, der Blutkonzentration und der Blutgerinnung, insbesondere bei Leberkranken. (Vgl. C. 1928. I. 1200.) Bei verschiedenen Leberkranken (besonders Carcinom, Cirrhose, Icterus catarrh.) werden unter Insulinwrkg. bei eintretendem Shock bestimmte Veränderungen des Blutes befunden: Senkung des Bilirubinspiegels bis zu 60% des Anfangswertes, Verkürzung der Gerinnungszeit, Zunahme des Fibrinogenanteils u. des Gesamteiweißgeh., Erhöhung des Blutkonz., Abnahme der Plasmamenge u. des Erythrocyten-einzelvol., Zunahme des Serumeiweißes. (Ztschr. klin. Med. 107. 476—87. Prag, II. deutsche med. Klinik.) MEIER.

Günther Anton, *Modellversuche über den Einfluß des Strychnins auf die respiratorische Funktion des Blutes*. Es ist behauptet worden, daß Strychninalkaloide einen Einfluß auf die Zus. der Blutgase haben. Diese Wrkg. ist nur dann vorhanden, wenn mit infiziertem Blut gearbeitet wird u. ist durch die antibakterielle Wrkg. der Alkaloide zu erklären. Auf die Sättigung des Blutes mit O₂ u. CO₂ im Tonometer haben Strychnin u. Brucin keinerlei Einfluß. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 242—49. Heidelberg, Pharmakol. Inst.) MEIER.

St. Weiss und **B. Dunay**, *Die Wirkung des Kaliumions auf das vegetative Nervensystem und auf die H-Ionenkonzentration des Blutes*. Durch Injektion von 0,2 g KCl wird an gesunden Menschen die Adrenalinwrkg. auf den Blutdruck verstärkt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 59. 474—79. Budapest, PÁZMÁNY PÉTER Univ.) MEIER.

Z. Czewowska und **J. Goertz**, *Einfluß des Ergotamins auf den Blutzuckergehalt*. Ergotamin übt einen beträchtlichen Einfluß auf die alimentäre Hyperglykämie aus (nach Zufuhr von 50 g Glucose), indem es dessen Intensität um 50% vermindert, sowohl beim n. Menschen wie beim Diabetiker. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 148—50. Lwow, Univ.) REWALD.

J. Gavrila und **T. Sparchez**, *Wirkung des Alkohols auf die Glykämie*. Bei Gesunden u. bei Diabetikern bewirkt A. eine Senkung der Glykämie, die sich fast immer schon $\frac{1}{2}$ Stde. nach Einnahme bemerkbar macht. Bei Normalen ist diese Senkung nur schwach, bei Diabetikern ist sie dreimal so groß. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 65—66. Cluj [Klausenburg], Med. Klin. v. P. Hatzieganu.) REWALD.

I.-I. Nitzescu, *Ephedrin und Glykämie*. Ephedrin bewirkt bei intravenöser Injektion (0,5—3 mg pr. kg Körpergewicht) bei Hunden eine leichte Hyperglykämie, die 2—4 Stdn. anhält. Dies tritt jedoch nicht bei nüchternen Tieren ein. Bei gleichzeitiger Injektion von Ephedrin u. Glucose wurde kein Einfluß auf die Hyperglykämie beobachtet, nur die Dauer derselben ist etwas länger als normal. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 56—57. Cluj [Klausenburg], Physiol. Inst. der med. Fak.) REWALD.

D. Michail und **P. Vancea**, *Wirkung der Tränenflüssigkeit auf die Cholesterinämie und die Glykämie*. Bei intravenöser Einspritzung von Tränenfl. bei Hunden wurde eine fortlaufende, fortschreitende u. langdauernde Hypercholesterinämie beobachtet, auch eine Hypoglykämie stellte sich ein. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 64—65. Cluj [Klausenburg], Labor. d. ophthalmol. Klinik.) REWALD.

Fritz Mainzer und **Anna Joffe**, *Über die Rückbildungsphase der Ammonchloridacidose*. (Mit Bemerkungen über die diabetische Acidose.) Nach der durch NH₄Cl hervorgerufenen Acidose kommt es meist zu einer nachfolgenden Alkalose, die durch Herabsetzung des Cl-Gehalts u. durch verlangsamten Anstieg der vorher erniedrigten CO₂ bedingt ist. Auch wenn die diabet. Acidose durch Insulinbehandlung beseitigt ist,

tritt eine mit Cl-Verarmung einhergehende Alkalose ein. (Ztschr. ges. exp. Medizin 59. 492—508. Altona, Städt. Krankenhaus.) MEIER.

Erwin Bauer, K. Lawrowsky und E. Skujin, *Über die Korrelation zwischen Sauerstoffkapazität und Gesamtmenge des Hämoglobins. Zugleich ein Beitrag zur Pathogenese der Polycythämie.* Bei n. Menschen wird eine Beziehung zwischen Hämoglobingehalt u. Sättigungsgrad bei gleicher O₂-Spannung in der Weise beobachtet, daß größerem Hämoglobingehalt geringerer Sättigungsgrad entspricht. Ganz ausgesprochen ist dies bei der sogenannten Polycythämie. Es wird vermutet, daß der durch bisher unbekannte Faktoren bedingte Sättigungsgrad das bestimmende Moment für die vorhandene Hämoglobinmenge ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 58 [1927]. 586—95. Inst. Obuch zur Erforschung der Gewerbekrankheiten.) MEIER.

K. C. Sen und S. K. Basu, *Wirkung von hämolytischen Stoffen auf rote Blutkörperchen und der Mechanismus der Hämolyse.* Die Wrkg. der einzelnen kolloiden Bestandteile der roten Blutkörperchen, Hämoglobin, Cholesterin, Lecithin, Albumin, werden untersucht, in der Hinsicht, wie Lsgg. von ihnen sich gegenseitig in ihrer Stabilität beeinflussen. Weiterhin wird geprüft, wie die Stabilität solcher Lsgg. durch Hämolytika beeinflusst wird. Hämoglobinlg. wird durch Lecithin u. Albumin sensibilisiert, Cholesterinlg. wird durch Lecithin geschützt. Tauro- u. Glykocholat peptisieren Hämoglobin-, Cholesterin- u. Lecithinlg. Ebenso wirkt Saponin auf Lecithin u. Cholesterin; Hämoglobin wird sensibilisiert. Auf Schafblutkörperchen wirkt Glykocholat stärker als Taurocholat hämolyt. Die hemmende Wrkg. von Serum u. Eiereiweiß auf die Hämolyse wird als eine Hemmung des peptisierenden Einflusses der Hämolytika aufgefaßt. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 1—20. Allahabad, Univ. Dep. of Chemistry.) MEIER.

K. C. Sen und S. K. Basu, *Über die Hämolyse roter Blutkörperchen durch Gallensalze und den hemmenden Einfluß von normalem Serum und Eiereiweiß, mit Beziehung zu den Permeabilitätsänderungen des Stroma.* (Vgl. vorst. Ref.) (Indian Journ. med. Res. 15. 581—87. Allahabad, Univ. Dep. of Chem.) MEIER.

F. Okolow, *Zur Frage nach der Existenz und der chemischen Wesensart hämolytischer Eigenschaften bei den zur Wassermannreaktion verwendeten Antigenen.* Die alkoh. Extrakte aus Herz n. Leber, die als Wassermannantigene verwendet werden, gewinnen nach längerem Stehen an Antigenwirksamkeit. Dabei fällt mit der Länge der Zeit ein zunehmender Nd. von Lipiden aus. Die hämolyt. Wirksamkeit verteilt sich bei den in der Kälte u. bei Zimmertemp. aufbewahrten Extrakten im Verhältnis zur Gesamthämolyse 00, daß mehr als 75% der hämolyt. Wrkg. in Lsg. bleibt. Das Extrakt wird durch Fällung mit Cadmiumchlorid, Ä.-Extraktion usw. in Fraktionen geteilt, in denen auch nach qualitativen chem. Rkk. u. quantitativem Nachweis der Ölsäure in Fraktion A hauptsächlich Ölsäure, B Gallensäuren, C vorwiegend Phosphatide enthalten sind; die Lsg. A enthält 75—84% der hämolyt. Wrkg., Leberextrakt ist doppelt so wirksam wie Herzextrakt, entsprechend der gleichen Menge Organ. (Biochem. Ztschr. 192. 324—36. Moskau, Forschungsinst. f. Sanitätswesen u. Hygiene.) MEIER.

M. Löper, A. Lemaire und A. Lesure, *Das Vermögen, Cholesterin zu lösen, beim normalen und pathologischen menschlichen Serum.* Die cholesterinlösende Eigenschaft des Serums hängt nicht von dem Geh. an Cholesterin ab, sie geht auch nicht parallel mit dem Ausflockungsvermögen des Serums für Cholesterin, sie zeigt endlich auch keinen Zusammenhang mit der Cholesterin-Hautrk.; aber diese ist meist negativ, wenn die Cholesterinolyse vergrößert ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 101 bis 103.) REWALD.

Taku Asakura, *Serochemische Studien über die parenterale Zufuhr von artfremdem Eiweiß.* Wenn man parenteral Kaninchen artfremdes Eiweiß einspritzt, nimmt Rest-N, Amino-N, Fibrinogen, Blutzucker, Lipase, Katalase u. Protease zu. Das Serum-eiweiß u. Antitrypsin nehmen ab. Die Diastase bleibt unverändert. Ebenso wenig ändern sich Komplement u. Hämoglobin. (Japan. Journ. med. Sciences. II. Biochemistry 1 [1927]. 183—220. Tokio, Serochem. Inst.) F. MÜLLER.

N. R. Blatherwick, Melville Sahyun und Elsie Hill, *Neue Wirkungen von Synthalin auf den Stoffwechsel.* Bei Kaninchen bewirkt Synthalin per os keine Abnahme des Blutzuckers. Er nimmt nach subcutaner u. intravenöser Injektion ab, aber gleichzeitig entsteht eine akute Nephritis. Auch eine Schädigung der Leber war zu beobachten, die daran zu erkennen war, daß subcutan injiziertes Glycin nicht wie n. desamidiert wurde. — Die Wrkg. von Synthalin ist eine komplizierte: teils insulinartig, teils hydrazinartig. Die letztere ist die Folge einer Schädigung der

Leber mit Hinderung des n. Glykogenabbaus. Insulin hat diese schädigende Wrkg. nicht. — Aus den Verss. folgt, daß man Synthalin nur per os geben darf. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 671—83. St. Barbara, Chem. Lab. St. Barbara Cottage Hosp.)

F. MÜLLER.

Stanislaw Hornung, *Wirkung eines polymethylierten Derivates des Guanidins auf den normalen Hund*. Zur Unters. kam die Einw. des Synthalins auf die Leber. Die Leber zeigte im Leben schwere Schädigungen, die nach dem Tode histolog. bestätigt werden konnten. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 137—39. Lwow, Univ. Jean Kazimierz.)

REWALD.

N. Bezssonoff, *Die unmittelbare physiologische Wirkung eines Vitamins*. Unter dem Mangel an Vitamin C sind im Harn weniger bromierbare Körper, wahrscheinlich Phenole, vorhanden, der Geh. des Urins an solchen Körpern steigt nach Zufuhr von Vitamin auf etwa das Doppelte an. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 914—16.) MEIER.

—, *Vitamin B*. Besprechung der neueren Ergebnisse über Vitamin B. Besonders wird darauf hingewiesen, daß es gelungen ist, das wasserl. Vitamin B, das für ein n. Wachstum notwendig ist, in zwei Faktoren zu zerlegen, von denen der eine die anti-neurit., der andere die gegen Pellagra wirksame Komponente darstellt. Der erstere Faktor ist in größerer Menge im Weizenkeimling, der letzte in Milch, Fleisch, Gemüse in relativ größerer Menge vorhanden. Unterschiede in der chem. Verschiedenheit (Löslichkeit, Temp.-Empfindlichkeit, Darst.-Methoden) werden kurz erwähnt. (Nature 121. 516—18.)

MEIER.

Lucie Randoïn und René Fabre, *Glutathion und Avitaminose B bei der Taube*. (Vgl. auch C. 1927. II. 1976.) Bei Vitamin B-Mangel fanden Vff. eine Herabsetzung des Glutathiongehaltes der Skelett- u. Herzmuskulatur bei Tauben. (Bull. Soc. Chim. biol. 9 [1927]. 1027—69.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Albert Oppenheimer, *Stoffwechselstudien an Leberkranken*. I. Mitt. *Kohlenhydratstoffwechsel*. Der Milchsäurenüchternwert wird bei Leberkranken nicht höher gefunden (im Durchschnitt ca. 13 mg.-%) wie bei gesunden oder anderen chron. Krankheiten. Treppensteigen erhöht den Milchsäurewert beim n. u. leberkranken Menschen nicht. Ebenso steigt nach Zuckerrzufuhr der Milchsäurewert im Blut nicht an. (Ztschr. klin. Med. 107. 467—75. Berlin, Krankenhaus Westend.)

MEIER.

Nina Kotschew, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Eiweißabbauprodukte im Intermediärgebiet nach Versuchen an angiotomierten Hunden*. Aus dem Darm werden Aminosäuren u. auch Polypeptide resorbiert. Die Aminosäuren werden zum Teil in der Leber zu Polypeptiden aufgebaut u. ins Blut abgegeben. Die Niere hält während der Resorption Amino-N zurück. Am Aufbau von Polypeptiden sind Milz, Muskel u. Darm beteiligt. Im Hungerzustande ist die Milz das einzige Organ, das Amino-N ins Blut abgibt, der in der Leber wie bei der Verdauung zu Polypeptid aufgebaut wird. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 218. 635—41. Leningrad, Abt. f. allg. Pathologie am Inst. f. experim. Med.)

MEIER.

S. Nedswedsky, *Verhältnis zwischen Kalium, dialysierbarem und undialysierbarem Calcium im Intermediärgebiet nach Versuchen an angiotomierten Hunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Wird Hunden eine K⁺ u. Ca⁺⁺ enthaltende Lsg. in den Darm gegeben, so wird K schneller resorbiert als Ca. Bei der Passage durch die Darmwand wird ein erheblicher Teil des Ca⁺⁺ undialysabel. Nach Passieren der Leber wird es wieder dialysierbar. Ca⁺⁺ wird kaum durch die Niere ausgeschieden, während vom K⁺ etwa 85% im Urin abgegeben werden. Eine geringe Menge K⁺ wird in der Milz zurückgehalten. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 218. 647—54.)

MEIER.

W. Mochnatsch, *Bildungsstätte und Schicksal des Kreatins und Kreatinins nach der Angiostomimethode*. (Vgl. vorst. Ref.) An angiotomierten Hunden wird das zu- u. abfließende Blut von Leber, Darm, Niere u. Extremität auf seinen Geh. an Kreatin-Kreatinin untersucht. Im Hungerzustande wird Kreatin von Leber u. Niere abgegeben, während der Verdauung nur von der Leber. Ein großer Teil des in die Zirkulation abgegebenen Kreatins wird in der Darmwand zurückgehalten. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 218. 655—60.)

MEIER.

Marc Reinort, *Über die Ausscheidung von Barbitursäurederivaten im Harn beim Hund*. Es wird die Ausscheidung von Diäthylbarbitursäure, Phenyläthylbarbitursäure u. Allylisopropylbarbitursäure untersucht. Diäthylbarbitursäure wird nach größeren Dosen ca. 7 Tage lang ausgeschieden, sowohl bei intravenöser u. peroraler Zufuhr, etwa 69% der zugeführten Menge. Die Schlafwrkg. ist langanhaltend u. ist von post-hypnot. Störungen gefolgt. Die beiden anderen Substanzen werden etwa zu 18—22%

ausgeschieden, sie werden wohl zum größten Teil zerstört. Die Ausscheidung der Allylisopropylbarbitursäure ist in 2 Tagen beendet, die von Phenyläthylbarbitursäure ist sehr langsam, sie dauert ca. 10 Tage. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 130. 49—60. HOFMANN LA ROCHE & Co. A.-G., Pharmakolog. Labor.) MEIER.

Daniel Alpern, *Beobachtungen über die Leberpermeabilität in bezug auf einige kolloidale Substanzen*. Die Ausscheidung des Cholesterins beim n., pankreaslosen u. phloridzinbiabet. Hunde wird untersucht. Einer Hypercholesterinämie entspricht nicht eine vermehrte Ausscheidung von Cholesterin in der Galle. Beim phloridzinbiabet. Hunde sinkt meist die Cholesterinausscheidung, nach Pankreasexstirpation steigt sie stark an; bei den pankreaslosen Tieren steigt auch die Ausscheidung nach intravenöser Cholesterinjektion, während dies beim n. Hund fehlt. Ebenso werden kolloidale Farbstoffe bei Pankreasdiabetes in erhöhter Menge ausgeschieden. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 218. 610—26. Charkow, Labor. f. experiment. Pathol. des psycho-neur. Inst.) MEIER.

Charles A. Doan, Leon G. Zerfas, Sylvia Warren und Olivia Ames, *Untersuchung des Mechanismus der Leukopenie und Leukocytose durch Nucleinsäuren, mit besonderer Hinsicht auf die relative Bedeutung von Milz, Leber und Knochenmark*. Die nach Injektion von Nucleinat eintretende Leukopenie ist durch Anhäufung weißer Blutzellen in der Milz hervorgerufen. Nach Splenektomie tritt nur eine Leukocytose auf, die als direkte Reizwrkg. am Knochenmark aufgefaßt wird, da zahlreiche Jugendformen von Leucocyten auftreten. Die Injektion von Adenin u. Guaninnucleotid ruft auch bei vorhandener Milz eine Leukocytose hervor. (Journ. exp. Med. 47. 403—35. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) MEIER.

G. Drummond Robinson, *Resorption von der Vagina*. Von der Vagina des Hundes u. der Katze werden leicht resorbiert Blausäure, Strychnin, Pilocarpin, Atropin, nicht wird resorbiert Adrenalin. Histamin führt eine starke Kontraktion der Vagina herbei, so daß die Resorption nicht geprüft werden konnte. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 81—88. Cambridge, Pharmacol. Labor.) MEIER.

K. Taniguchi, *Experimentelle Untersuchungen über den Bildungsort des Bilirubins*. Nach Leberexstirpation, die nach verschiedener Operationsweise, teilweise mit Ausschaltung der Darmresorption, vorgenommen wurde, tritt eine geringe Erhöhung des Blutbilirubins ein, doch bleibt die Erhöhung weit hinter der nach Gallengangsunterbindung zurück. Hämoglobininjektion erhöht die Bilirubinbildg. nach Leberexstirpation. Nach Toluyldiamin- u. Phenylhydrazininjektion tritt nach Leberexstirpation kein Ikterus ein. Danach muß zwar eine extrahepat. Bilirubinbildg. angenommen werden, jedoch die Leber die Hauptbildungsstätte sein. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 130. 37—48. Fukuoka, Kaiserl. Kiushu-Univ., I. Chirurg. Klinik.) MEIER.

Vicente H. de Gouveia, *Wirkung einiger portugiesischer Mineralwässer auf den isolierten Darm*. Die direkte Wrkg. dieses W. von Pedras Salgadas ist begleitet von einer nachfolgenden Lähmung der Darmbewegungen. Wenn man nach 20 Min. dieses W. durch die LOCKESche Fl. ersetzt, treten die Darmbewegungen wieder auf, wenn auch weniger energ. Die Wrkg. des W. von Porto Santo auf Madeira ist ähnlich. Hier sind jedoch die Bewegungen nach Zufuhr der LOCKESchen Fl. energischer als vorher. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 163—64. Coimbra, Pharmakolog. u. experimentell-therapeut. Inst. d. med. Fakultät.) REWALD.

Georges Boinot, *Die Rolle des Calciums in Biologie und Therapie*. Zusammenfassende Besprechung. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 239—46.) GROSZFELD.

Barbara B. Stimson, *Änderungen in der Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs von Kaninchen nach der Zufuhr von Nitrobenzol*. Per os gegebenes Nitrobenzol erzeugt bei Kaninchen 2,2—14% an nicht-O₂-übertragenden Farbstoffen (Methämoglobin), berechnet auf den Gesamtfarbstoffgeh. Diese Farbstoffe waren spektrophotometr. nicht mit mediz. Hämoglobin ident. Sie treten 7 Stdn. nach der Eingabe von Nitrobenzol auf. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 741—44. New York, Columbia Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

Fritz Lehmann, *Über Konstitution und Wirkung. Untersuchungen an aromatischen Fluorverbindungen*. Es wurden in ihrer Giftigkeit am Frosch untersucht C₆H₅CF₂Cl, C₆H₅CF₃, m-C₆H₄NH₂CF₃, m-C₆H₄CF₂NO₂, m-C₆H₄CF₂COOH u. mit anderen analogen, nicht F-haltigen Verb. verglichen. Die Einführung von F steigert die Giftigkeit mehr als die von Cl. Die Giftigkeit wird durch die Einführung von NO₂ u. COOH wenig, von NH₂ stark erhöht. Einführung von Halogen für H verstärkt die lähmende

Wrkg. einer Substanz oder verwandelt eine vorherige erregende in eine lähmende. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 250—55. Greifswald, Pharmacol. Inst.) MEIER.

R. N. Chopra und C. R. Das Gupta, *Provokationswirkung organischer Antimonverbindungen bei Leishmaniasis*. Organ. Antimonverbb. rufen beim Tier Vergrößerung von Leber u. Milz u. Vermehrung der rhythm. Bewegungen dieser Organe hervor. Beim Menschen kommt es dadurch zur Ausschwemmung von Leishmanien ins Blut, die dort nachgewiesen werden können. Bei manchen sicher Kranken kommt es nicht dazu, weil vermutlich fibrose Umwandlung der Leber die Kontraktionen verhindert. (Indian Journ. med. Res. 15. 565—70.) MEIER.

E. und I. Keeser, *Über den Nachweis von Coffein, Morphin und Barbitursäurederivaten im Gehirn*. (Vgl. C. 1928. I. 221.) Mit der Sublimationsmethode wurden Coffein, Morphin u. Barbitursäurederiv. im Gehirn nachgewiesen. Coffein fand sich in allen Gehirnpartien, Morphin im Zwischenhirn u. Großhirnhemisphären, Luminal, Veronal u. Diallylbarbitursäure konnten im Zwischenhirn hauptsächlich im Thalamus u. Corpus striatum, nicht in den Hemisphären, Medulla, Pons u. Kleinhirn nachgewiesen werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 230—35. Berlin, Pharmacol. Inst.) MEIER.

R. Hopmann, *Die Diuresesteigerung durch Morphin und andere Schlafmittel bei Erkrankungen des Kreislaufapparates*. Bei verschiedenen Kreislaferkrankungen mit Herzinsuffizienz u. Ödemen tritt bei einem gewissen Grad von Digitaliswrkg. nach Verabreichung von Morphin u. Chloralhydrat in manchen Fällen eine plötzliche starke Steigerung der Wasserausscheidung ein. Diese Diuresis ist an den eintretenden Schlaf gebunden. Es wird vermutet, daß die beiden Substanzen in einen zentralen Regulationsmechanismus des Wasserhaushalts eingreifen. (Ztschr. klin. Med. 107. 582—604. Köln, Med. Univ.-Klinik Augusta-Hospital.) MEIER.

H. Gremels, *Über die Wirkung einiger Diuretika am Starlingschen Herz-Lungen-Nierenpräparat*. Es werden untersucht Coffein, Theobromin, Theophyllin, Euphyllin. Novasurol, Salyrgan, Strophanthin u. Digitoxin auf ihre diuret. Wrkg. Alle Mittel rufen eine Erhöhung der Ausscheidung von W, NaCl u. N hervor. Die Wrkg. der Digitalissubstanzen tritt am schnellsten ein. Diese Wrkg. ist nicht durch eine Änderung der Durchströmung bedingt. Die Purinkörper u. die Digitalisglykoside haben außerdem noch eine gefäßerweiternde Wrkg. Gitalin hat keine diuret. Wrkg., in großen Dosen bewirkt es Gefäßkontraktion. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 61—88. Hamburg, Pharmacol. Inst. Krankenhaus St. Georg.) MEIER.

C. Robertson Wilson, *Die Behandlung der Bronchopneumonie der Kinder mit Injektionen von Emelinhydrochlorid*. Die Injektion von Emetin hat auf die Mortalität keinen Einfluß, doch wird vielleicht die Fieberperiode abgekürzt u. vermieden. Expektorantien per os geben zu müssen. (Brit. med. Journ. 1928. I. 844—45. Manchester, Booth Hall Infirmary for Children.) MEIER.

Emil Zurhelle, *Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung von Kölnischem Wasser auf die menschliche Haut*. 16- u. 24-std. Einw. von russ. Eau de Cologne auf die schweißbedeckte Haut von Malariakranken führt zu einer verschorfenden, bis zur Nekrose gehenden Entzündung u. kann nach Abstoßung des Schorfes zur Depigmentierung führen, bei fehlendem oder mangelndem Schweiß bleibt jegliche Entzündung aus. Ebenso wirken Portugalesenz, Köln. Wasser 4711 u. sogar 70%_{ig}. A. allein hochgradig entzündungserregend mit leichter Verschorfung bei Malariaschweiß. Bei einmaliger Einw. von ultraviolettem Licht allein blieb meist jede Rk. auf Köln. Wasser u. seine Derivv. aus. Nach nicht verd. Zimtaldehyd wurde eine Reizung, nach verd. Zimtaldehyd (mit 70%_{ig}. A. 1 zu 10 verd.) wurde bei mehrfacher Anwendung unter Belichtung Abschlüpfung mit leichter Pigmentierung wahrgenommen. Experimentelle Erzeugung einer länger dauernden Pigmentierung gelang nur bei einem Vers. mit russ. Eau de Cologne bei Malariaschweiß, sie blieb wochenlang bestehen. Ein durch *Terpentinol* hervorgerufenes Erythem beförderte die entzündliche Rk. auf Köln. Wasser 4711 u. hatte Bräunung u. Blasenbildg. gegenüber fehlender Rk. auf Köln. Wasser allein zur Folge. Ein durch Höhen Sonne erzeugtes starkes Erythem erfuhr eine Verstärkung durch russ. Eau de Cologne. Mazeration der Haut durch feuchte Verbände mit NaCl-Lsg. rief keine Erhöhung der Köln. Wasserschädigung hervor. (Münch. med. Wchschr. 75. 723—26. Bonn, Univ.) FRANK.

K. Ullmann, *Erfahrungen und Bemerkungen über das Myosalvaran*. *Myosalvaran* (I. G. Farben) eignet sich wegen seiner leichten u. vollkommenen Resorbierbarkeit im Gewebe zur parenchymatösen Anwendung für Muskel u. subcutanes Zellengewebe.

Bei intravenöser Zufuhr wirkt es etwas weniger stark spirochätentötend als das Neosalvarsan, aber bei subcutaner Verwendung nachhaltiger u. fast ebenso spirochätentötend. Es eignet sich besonders für solche Syphiliskranke, bei denen im Stadium der Spätluës eine Wrkg. auf die Gefäße, Organe, Liquor u. Nervensystem erzielt werden soll. Myosalvarsan eignet sich weniger zur Arbovirusbehandlung frischer Luës, als bei Gefäß- u. Nervenkranken auf luet. Basis. (Klin. Wehscr. 7. 650—55. Wien.) FRANK.

Harold O. Long, *Eine Silber-Arsenverbindung ohne Reizwirkung*. Eine Silberverb. des *Arsenobillons* $\text{NaO}_2\text{SOCH}_2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_5\text{As}=\text{AsC}_6\text{H}_5-\text{NHCH}_2\text{OSO}_2\text{Na}$ ruft

bei intramusculärer Anwendung keine lokalen Entzündungserscheinungen hervor. (Lancet 214. 96 $\frac{1}{2}$ —65.) MEIER.

E. Rothlin und **Th. Oliaro**, *Biologische Bestimmung der herzwirksamen Glukoside, die durch den Frosch fixiert werden*. Es werden die wirksamen Substanzen der Scilla maritima geprüft. Von den herzwirksamen Prodd. derselben sind notwendig, um einen systol. Herzstillstand zu machen, von Scillaren A 0.00009 mg, Scillaren B 0.000145 mg, Sq (Gemisch aus der Droge) 0.000105 mg. Dieser Befund ist etwas unerwartet, da die Konz., die notwendig ist, um systol. Stillstand zu bewirken, für Scillaren B niedriger ist als für Scillaren A. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 901 bis 902.) MEIER.

Hans Fischer, *Über Aufnahme, Bindung und Abbau von Digitalisstoffen und den daraus sich ergebenden Beziehungen zu ihrer Wirkung am Herzen*. Die Rk. des Digitoxins mit der lebenden Substanz zerfällt in drei Phasen. Am Froschherzen kann eine sehr kurzdauernde erste Latenzperiode nachgewiesen werden, in der das Digitoxin keinerlei Wrkg. ausübt. Diese wird als Diffusionsphase aufgefaßt. Digitoxin u. Bigitaligenin diffundieren durch kolloide Membranen (Pergament u. Peritoneum, Muskel). Dieser Phase folgt die der Fixation, die bei Digitoxin irreversibel ist. Die zum tox. Stillstand führende Menge beträgt für das isolierte Froschherz im Mittel 0.0026 mg Digitoxin. Ist eine gewisse Menge fixiert, so tritt die günstige Wrkg. am Herzen ein, während die für den tox. Stillstand notwendige Menge noch nicht fixiert ist. Die Fixierungsphase u. Wirkungsphase laufen also nebeneinander her. Für den systol. Stillstand ist eine minimale Einw.-Dauer notwendig, doch ist diese in weiten Grenzen ziemlich unabhängig von der angewandten Konz. Das vom Herzen aufgenommene Digitoxin ist durch Ausschütteln des Muskelbreis mit CHCl_3 nicht vollständig wiederzugewinnen. Digitoxin wird zum Teil zu Digitoxigenin abgebaut, das fast ebenso herzwirksam ist. Die Fixierung u. die Bldg. wirksamer Abbauprodd. dürfte der Grund für die Kumulativwrkg. sein. — Bigitaligenin ist in seiner Wrkg. verschieden. Es wird nicht fest am Muskel fixiert, sondern es ist aus einer lockeren Bindung leicht zu entfernen. Es wird anscheinend nicht abgebaut, sondern unverändert im Urin ausgeschieden. Alle diese Eigg. bedingen, daß seine Applikation keine Kumulativwrkg. mit sich bringt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 111 bis 193. Zürich. Pharmacol. Inst.) MEIER.

Hans Fischer, *Beiträge zur Frage des Synergismus zwischen Digitalis- und Calciumwirkung*. (Vgl. vorst. Ref.) Ca^{++} hat gegenüber Ca^{++} -freier Ringerlsg. keinen die Wrkg. des Digitoxins steigernden Einfluß, ebenso wird durch tonuserzeugende Ca^{++} -Dosen die Digitoxinwrkg. nicht beeinflußt, wenn die Ca^{++} -Anwendung vor oder gleichzeitig mit dem Digitoxin erfolgt. Folgt aber die Ca^{++} -Anwendung bei schon bestehender Digitoxinwrkg., so tritt fast momentan Kontraktur ein. Dies ist aber nicht als Synergismus der beiden Substanzen aufzufassen, weil die Empfindlichkeit des Herzens nicht nur Ca^{++} gegenüber gesteigert ist, sondern auch durch Substanzen, wie K^+ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, die sonst in gleichen Dosen keine Wrkg. erzeugen, systol. Kontraktur hervorgerufen wird. Eine solche Ca^{++} -Wrkg. läßt sich durch Auswaschen mit Ca^{++} -armem Ringer beseitigen, ohne daß die weiterschreitende Digitoxinwrkg. irgendwie dadurch beeinflußt wird. Anders liegen die Verhältnisse beim Bigitaligenin. Durch Bigitaligenin wird einerseits das Herz für Ca^{++} empfindlich gemacht, andererseits hat aber vorausgehende oder gleichzeitige Erhöhung der Ca^{++} -Konz. einen fördernden Einfluß auf die Bigitaligeninwrkg. Doch ist auch hier die Wrkg. keine vollkommen gleichartige, da bestimmte Unterschiede, z. B. Auswaschbarkeit, Reversibilität, Zeitverhältnisse, zwischen Ca^{++} - u. Bigitaligeninwrkg. vorhanden sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 194—241.) MEIER.

Raymond-Hamet, *Über die durch Usara und andere Digitaliskörper hervorgerufene Bradykardie*. (Vgl. auch C. 1927. II. 2690.) Entgegen von J. F. u. C. HEYMANS (vgl.

C. 1927. I. 198), die Annahmen, daß die Bradykardie durch die bei Digitalisapplikation eintretende Hypertension bedingt ist, beobachtet man besonders bei Uzara eine Hypotension mit Bradykardie. Der Grund hierfür kann also nicht die Hypertension sein, sondern muß auf einer Erregbarkeitsänderung peripherer Vaguselemente beruhen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 397—99.) MEIER.

Gordon A. Alles, *Vergleichende Untersuchung der physiologischen Wirkung von Phenyläthanolamin. α -Phenyl- β -aminoäthanol* hat ausgesprochene sympathicuserregende Wrkg. Seine Wrkg. auf den Blutdruck ist fast so intensiv wie die des Adrenalins u. so anhaltend wie die des Ephedrins. Seine Toxizität ist wesentlich geringer als die des Ephedrins. Die Wirksamkeit ist wesentlich größer als die des Phenyläthylamins. Es genügt also die Einführung von OH in die Äthylgruppe, um ein stark wirksames Prod. zu bekommen, ohne daß OH am Phenol zu sein braucht. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 121—33. California, Los Angeles, Medical Office Building.) MEIER.

J. T. Halsey, Chapman Reynolds und **S. N. Blackberg**, *Schlagvolumen beim Hunde unter dem Einfluß von Chloral, Chloroform, Chinin, Chinidin, Homocamphin und Ephedrin*. Das Herzschlagvolumen wird am n. Hunde durch Chloral, Chinidin, Chinin vermehrt, bei Chloral sinkt der Blutdruck, bei Chinin u. Chinidin steigt er. Durch Homocamphin, Ephedrin, Chloroform sinkt das Schlagvol., der Blutdruck steigt bei Homocamphin u. Ephedrin, sinkt bei CHCl_3 . Ephedrin u. Homocamphin erhöhen beim mit CHCl_3 oder Chloral narkotisierten Hunde den Blutdruck, das Schlagvol. wird weiter stark verkleinert. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 89—99. Tulane Univ. of Louisiana, Dep. of Pharmacol. and Therapeutics.) MEIER.

B. N. Chopra, J. C. David und **B. B. Dikshit**, *Eine vergleichende Untersuchung über die Wirkung der Cinchonaalkaloide auf den Uterus*. Austarierung der Chinaalkaloide am virginellen, graviden u. nichtgraviden multiparen Uterus. Am wirksamsten ist *Chinamin*, dann folgen von ungefähr gleicher Wirksamkeit *Athythydrocuprein*, *Isooctylhydrocuprein*, etwas weniger wirksam sind *Chinin* u. *Chinidin*. Nur gering wirksam sind *Cinchonidin*, *Heptyl-* u. *Isoheptylhydrocuprein*. Die Wirksamkeit aller Chinaalkaloide nimmt gegen Ende der Gravidität zu. Die rechtsdrehenden Alkaloide sind wirksamer als die linksdrehenden. (Indian Journ. med. Res. 15. 571—80. Calcutta, School of Trop. Med. and Hygiene. Dep. of Pharmacol.) MEIER.

A. Rizzolo, *Der Einfluß des Nicotins auf die Erregbarkeit der weißen Substanz (Corona radiata cerebri)*. Die Chronaxie der lokal mit Nicotin behandelten weißen Substanz, gemessen an Bewegung der Pfote, der Augenlider, sinkt zuerst stark ab, um nach mehrmaligem Behandeln mit Nicotin wieder anzusteigen. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 132—34. Paris, Labor. de physiol. génér. de la Sorbonne.) MEIER.

Margaret E. Mac Kay, *Die Gefäßreaktion der mit Pilocarpin behandelten Submaxillardrüse gegenüber Histamin*. Histamin bewirkt an Katze u. Hund eine starke Erhöhung der Durchblutung der Submaxillardrüse, wenn sympath. Nerven u. Chorda Tymph. durchschnitten sind. Pilocarpin bewirkt ebenfalls Erhöhung der Durchblutung. Wird aber Histamin nach Pilocarpinisierung gespritzt, so tritt ein entgegengesetzter Effekt des Histamins, Verkleinerung der Durchblutung, auf. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 147—59. Halifax, Dalhousie Univ. Dep. of Physiol.) MEIER.

Marcelle Lapique und **Branca de Almeida Fialho**, *Unterschiede zwischen der muskulären Chronaxie und der Curaresensibilität bei Leptodactylus ocellatus und Bufo marinus*. Die Chronaxie des Skelettmuskels bei *Bufo marinus* ist viel kleiner als bei *L. ocellatus*; bei letzterem wächst dieselbe mit der Größe. Hierdurch wird auch die Curarewrkg. auf das Herz mit beeinflusst, die bei *L. ocellatus* viel geringer ist als bei *Bufo marinus*. (Compt. rend. Acad. Sciences 98. 664—65. Rio de Janeiro, Lab. v. Pr. A. OZORIO DE ALMEIDA.) REWALD.

J. A. Sinton, W. Bird und **S. N. Eate**, *Malariauntersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die Behandlung*. VIII. Die orale Verabreichung von Chininstovarsol zur Behandlung benigner chronischer Malaria tertiana. (VII. vgl. C. 1928. I. 1547.) Chininstovarsol scheint in der Behandlung der Tertiana Günstiges zu leisten. Die Gabe von beiden getrennt, hat die gleiche Wrkg. (Indian Journ. med. Res. 15. 595—600. Chinin and Malaria Enquiry. Ind. Res. Fund Associat.) MEIER.

Leonard Rogers, *Die Heilwirkung von Hydnocarpaten und Jodid bei Lepra*. Die guten Erfolge, die in den letzten Jahren mit Präparaten von *Hydnocarpus* bei Lepra erzielt wurden, haben den Vf. veranlaßt, Präparate der Na-Salze der *Hydnocarpus*-säuren herzustellen, die intravenös injizierbar sind. Die Behandlungserfolge sind sehr gute, doch kommen ziemlich heftige Lokalrkk. vor. Jodid, das auch stark wirkt, aber

zu heftigen lokalen Einschmelzungen führt, sollte erst gebraucht werden, wenn die Haupterscheinungen beseitigt sind. (Lancet 214. 73—74. London, School of Tropical Medicine.) MEIER.

G. Cordier, *Studium einiger physikalischer Eigenschaften von Tierseren bei Trypanosomiasis*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1927. II. 275) wurden die physikal. Eigg. des Serums während der Entw. der Trypanosomiasis studiert. Die Viscosität bei der Beschälseuche wächst mit der Entw. der Krankheit. Auch die p_H zeigt das gleiche Verh. Die Oberflächenspannung wächst während der Phase der Ödeme. Bei der marokkan. Trypanosomiasis sind die Resultate viel unregelmäßiger. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 315—17. Tunis, Labor. des Institut. Arloinz.) REWALD.

W. Wiechowski, *Die Bedeutung der schweißtreibenden Tees*. Die Wrkg. der zum Schwitzen angewandten Teearten, z. B. Flores Sambuci, Flores Tiliae, Flores Chamomillae, beruht darauf, daß in ihnen enthaltene Glykoside die Erregbarkeit des Schwitzen erregenden Regulationsmechanismus so steigern, daß schon geringe Reize, z. B. geringe Wärmestauung, genügen, um ein starkes Schwitzen hervorzurufen. (Medizin. Klinik 1927. Nr. 16. 8 Seiten Sep. Prag, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

J. Mellanby, *Gallensalze und Sekretin als Cholagoga*. Injektion von Galle in das Duodenum bewirkt bei Katzen starke Sekretion von Pankreassaft u. Zunahme der Gallensekretion. Die gleiche Injektion von Galle in das Ileum vermehrt die Gallen-, aber nicht die Pankreassekretion. — Intravenöse Injektion von gallensauren Salzen steigert die Gallen-, aber nicht die Pankreassekretion. Umgekehrt bewirkt intravenöse Injektion von reinem Sekretin starke Absonderung von Pankreassaft u. von Galle. Wenn man die Pankreasabsonderung behindert, so wirkt Sekretin auch nicht gallentreibend. — Es wirken also gallensaure Salze ohne Sekretion nach Übertritt vom Dünndarm ins Blut gallentreibend, während die Cholagogawrkg. des Sekretins nur sekundär durch Beeinflussung des Pankreas bedingt ist. (Journ. Physiol. 64. 331—40. London, St. Thomas Hosp.) F. MÜLLER.

Lars Nielsen, *Erythromelalgie nach Suicidversuch mit Gynergen*. Klin. Bericht über einen Vergiftungsfall bei einem 50-jährigen Manne nach Einnehmen von 15 Tabletten Gynergen zu je 1 mg. Das klin. Bild imponierte als schwere Vasoneurose. Wiederherstellung nach etwa 14 Tagen. (Münch. med. Wechschr. 75. 736—37. Berlin-Lichtenberg, Städt. Krankenh.) FRANK.

Schultz, *Unerwünschte Hexetonwirkung?* Bericht über einen Todesfall bei einer 70-jährigen korpulenten Dame, der nach Ansicht des Vfs. auf 2 Injektionen von Hexeton zurückzuführen ist. (Dtsch. med. Wechschr. 54. 705. Berlin-Friedenau.) FRANK.

Hans Rupp, *Die Prüfung von Hammelblutkörperchen, zugleich ein Beitrag zur Bleivergiftung am Tier*. Vf. erzeugte bei Hammeln durch Injektion oder durch die zweckmäßiger Fütterung einer 8‰ig. Bleinitratlg., von welcher pro kg 5 mg Pb bis zu einer Gesamtmenge von 3 g Pb binnen 6—10 Wochen gegeben wurden, eine Bleivergiftung. Außer der morphologischen Blutunters. wurde die Resistenz der Erythrocyten gegen hypoton. Salzlsg., gegen Saponin u. gegen spezif. Hämolyisin geprüft. Verwandt wurde 10‰ig. Blutkörperchensuspension unter Berücksichtigung der Erythrocytenzahl; Best. des Hämolysegrades nach v. LIEBERMANN. Das Blut der vergifteten Tiere war resistenter gegen Hypotonie, aber empfindlicher gegen Immunchämolyisin. Saponinhämolyse erlaubte keine Differenzierung. Die Arbeit enthält eine wertvolle Zusammenstellung über die Dosierung der Pb-Vergiftung beim Tier. (Arch. Hygiene 99. 165—80. München, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

Kathleen E. Carpenter, *Die tödliche Wirkung löslicher Metallsalze auf Fische*. Die Wrkg. des Bleies auf Fische beruht auf einer chem. Bindung, die Pb mit Bestandteilen von Haut u. Kiemen anhebt, die mit einem Pb-Bezug bedeckt werden. Tod erfolgt durch Erstickung. Die Wrkg. ist abhängig von der Geschwindigkeit ihres Eintritts, abhängig von Menge u. Konz. von Pb, u. von der Größe des Fisches im Verhältnis zur Menge. Eindringen von Pb in den Körper findet nicht statt. (British Journ. Experimental Biology 4 [1927]. Nr. 4. 378—90. Sep. Aberystwyth, Univ. College of Wales Dep. of Zool.) MEIER.

A. H. D. Smith, *Eine tödliche Vergiftung mit einem nicht arsenhaltigen Ungeziefortötungsmittel*. Ein Mann nahm zu Suicidzwecken ca. 50 g eines Mittels, daß zu 75‰ aus Rohkresol bestand. Er starb nach etwa 1½ Stdn. unter den Symptomen des Kollapses. Verätzungen am Mund u. Magen waren nicht festzustellen. (Brit. med. Journ. 1928. I. 714—15. Llanely General Hosp.) MEIER.

L. Simões Raposo, *Der Arsenkrebs*. (Vgl. C. 1927. II. 115.) 10% As_2O_3 enthaltende Vaselinesalbe rief bei einem von 10 Kaninchen bei langem Aufpinseln ein Kankroid hervor; die Salbe wurde auf 50° erhitzt vor dem Aufpinseln. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 86. Inst. Rocha Cabral.) MEIER.

Stanley Wyard, *Bericht über die Behandlung bösartiger Geschwülste mit kolloidalem Blei*. 40 Fälle von Krebs verschiedener Organe wurden mit kolloidalem Blei in Mengen von 0,2 g u. mehr behandelt. Die klin. Daten werden genau mitgeteilt. Keiner dieser Kranken wurde durch die Behandlung gebessert, in vielen Fällen schien sogar ein progressiveres Wachstum des Tumors u. Verschlechterung des Befindens einzutreten. (Brit. med. Journ. 1928. I. 838—40. London, Concer Hosp.) MEIER.

Margaret Reed Lewis und Howard B. Anderson, *Die Inaktivierung des Hühnertumor-virus mittels Calciumverbindungen*. Wird dem wirksamen Extrakt von Hühnertumor CaO , $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$, Calciumhexosephosphat in Mengen von 0,5—1% zugesetzt, so wird das Extrakt u. der abzentrifugierte Nd. der Ca-Verb. unwirksam, einen Tumor zu produzieren. CaCO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 u. Ca-Lactat haben keinen Effekt, oder nur bei sehr hohen Konz. (CaCO_3 25%). (Bull. Johns Hopkins Hospital 42. 191—98. CARNEGIE Institution of Washington. Dep. of Embryologie.) MEIER.

G. Sensi und D. Siri, *Über die Zerstörung des Chloroforms durch die tierische Fäulnis*. Zum Nachweis des CHCl_3 wird eine genaue chem. Methode angegeben, die auf der Zers. des CHCl_3 bei Rotglut in Cl u. HCl beruht. Das Verf. schließt sich eng an das von OGIER u. KOHN ABREST an. Der App. wird beschrieben. Mit dieser Methode wiesen Vf. nach, daß nach 62 Tagen das CHCl_3 aus faulenden Geweben vollständig verschwunden war. Daß CHCl_3 die tier. Fäulnis hindert, wird für unrichtig gehalten, obwohl es auf die Bakteriolyse einwirkt. (Annali Chim. appl. 18. 78—86.) OTT.

G. Analyse. Laboratorium.

Raymond B. Wailes, *Anwendung des Mikrobrenners beim Glasbearbeiten*. Zur Ausführung einfacher Formveränderungen von Glasröhren ist der Mikrobrenner mit seiner ziemlich scharf zugespitzten, etwa $\frac{1}{2}$ cm breiten u. 5 cm langen Flamme empfehlenswert, die ohne Anwendung eines Gebläses zum Biegen, Öffnen, Verbinden von Röhren, Herstellen von H-Röhren u. a. gebraucht werden kann. Der Brenner wird zweckmäßig durch 2 Schrauben an einer Seitenfläche einer 4-kantigen abgestumpften Pyramide aus Holz befestigt, so daß das Rohr horizontal gerichtet ist, u. bedarf nur einer Verb. mit der Gasleitung. (Journ. chem. Education 5. 478—79. Washington, D. C.) BÖ.

J. Friedrichs, *Normalschliff-Zwischenstücke mit Gaseinleitungsrohr und Hahntrichter*. Um bei Rkk., bei denen in sd. Fl. Gase oder Fl. oder gasförmige u. fl. Stoffe gleichzeitig einzuleiten sind, Verunreinigungen des Rk.-Gemisches infolge Extraktion des Stopfenmaterials durch h. Dämpfe u. eine starke Abnutzung der Stopfen zu vermeiden, stellt Vf. neue Glasgeräte her, bei denen Gaseinleitungsrohr oder Hahntrichter oder beide Vorrichtungen zusammen in je ein Zwischenstück verlegt sind, das durch Normalschliffe einerseits mit dem Siedekolben, andererseits mit dem Rückflußkühler vollkommen gasdicht verbunden wird. Dabei können die Einzelteile untereinander vertauscht u. Kühler mit Kolben auch direkt verbunden werden. Die mit Hilfe der Zwischenstücke zusammengestellten Apparate können auch für analyt. Zwecke verwandt werden, wie zur CO_2 -Best. in Carbonaten, zu S- u. C-Best. im Eisen, u. bisher gebräuchliche Spezialapp. ersetzen. (Chem.-Ztg. 52. 390. Stützerbach, Glastechn. Lab. d. Fa. GREINER u. FRIEDRICHS G. m. b. H.) SIEBERT.

W. Swietoslawski, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes*. (Journ. chem. Education 5. 469—72. — C. 1927. II. 294.) BÖTTGER.

E. Löwenstein, *Neuerungen an Analysenwaagen*. Beschreibung einer neuen Industrieschnellwaage der Sartoriuswerke A.-G. Die Waage besitzt eine Vorwaage, die nach dem Prinzip der Briefwaage ausgeführt ist; durch Drehen eines seitlichen Knopfes wird die Vorwaage ausgelöst u. so das Gewicht des zu wägenden Gegenstandes auf etwa ganze Gramm festgestellt. Nach dem Arretieren der Vorwaage wird das ermittelte Gewicht auf einer Registriereinrichtung, die sich links unten am Gehäuse befindet, eingestellt. Mittels einer Hebelübertragung werden sowohl die ganzen Grammgewichte, wie auch die Dezi- u. Zentigramme auf die Waagschale aufgelegt. Die Milligramme u. Zehntelmilligramme werden mittels einer Dämpfungseinrichtung direkt an einer Skala mit Hilfe eines Mikroskops genau abgelesen. (Chem. Fabrik 1928. 243—45. Göttingen.) SIEBERT.

Farrington Daniels, *Ein verbessertes Glasmanometer*. Vf. beschreibt ein neues, leicht herzustellendes *Glasmanometer*. Ein Rohr (*a*) wird am Ende zu einer dünnen Kugel ausgeblasen, die dann abgeplattet wird. Die flache Fläche ist nach innen mit einem Stück Glas verschmolzen, in das ein Pt-Draht (*b*) eingeschmolzen ist. Ein zweiter Draht (*c*) wird so seitwärts in das Rohr eingeschmolzen, das er eben den Draht *b* berührt. Das Rohr wird mit einem Hg-Manometer verbunden; von den Drähten *b* u. *c* führen Pt-Leitungen, die durch die Rohrwand geführt sind, zu einer elektr. Meßeinrichtung. Der untere Teil des Rohres wird mit dem Glasgefäß (*d*), in dem der Druck gemessen werden soll, verschmolzen. Besteht zwischen *a* u. *d* eine Druckdifferenz, so ist der Stromkreis zwischen *b* u. *c* geöffnet; beim Erreichen der Druckgleichheit wird er geschlossen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1115—17. Madison [Wisc.], Univ.) KLEMM.

Fritz Friedrichs, *Ein neues Manometer für Vakuumdestillationen*. Da die bisher üblichen Manometer sich schwer wirklich gas- u. feuchtigkeitsfrei füllen lassen, stellt die Fa. FREINER u. FRIEDRICHS G. m. b. H. in Stützerbach ein neues Modell dar, das diese Nachteile vermeidet. Bei diesem kann durch Erhitzen des Hg im Vakuum-schenkel die Luft u. Feuchtigkeit durch eine eingeschmolzene Spitze u. einen Hg-Verschluß ausgetrieben werden. Der App. bietet auch noch einige andere kleinere Vorteile. (Chem.-Ztg. 52. 272.) BERLITZER.

James H. Hibben, *Notiz über einen elektromagnetischen Vakuumverschluß*. In einem einseitig geschlossenen U-Rohr befindet sich in dem zugeschmolzenen evakuierten Schenkel ein in Glas eingeschmolzener Eisenkern, in den anderen Schenkel ragt ein Rohr, das das zu evakuierende Gefäß u. Pumpe verbindet, so tief hinein, daß es in eine Hg-Schicht hineinragt, die sich in dem U-Rohr befindet. Hebt man jetzt mit Hilfe eines Elektromagneten den Eisenkern, so steigt das Hg in dem zugeschmolzenen Schenkel etwas u. gibt so die Öffnung des Glasrohres zur Pumpe frei; läßt man den Eisenkern durch Ausschalten des Magneten fallen, so ist der Verschluß wieder hergestellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1117—18. Princeton. Univ.) KLEMM.

Elbert C. Weaver, *Neue Form des Gifthebers*. An dem Ende des längeren Schenkels eines Saughebers ist eine aufwärts gebogene Glasröhre angeschmolzen, bzw. durch Biegung einer entsprechend längeren Glasröhre hergestellt, an deren oberer Mündung man saugt, nachdem der kürzere Schenkel in die betreffende Fl. eingetaucht u. eine Öffnung, die an der Unterseite der Röhrenbiegung mittels einer kleinen Stichflamme angebracht wurde, mit dem Finger verschlossen wurde. Sobald die Fl. die Öffnung erreicht hat, wird der Finger entfernt, worauf die Fl. ausfließt. (Journ. chem. Education 5. 468. High School in Hartford [Conn.]) BÖTTGER.

Theodor Höpner, *Laboratoriumsapparat zum Fraktionieren von Flüssigkeitsgemischen*. Beschreibung einer Apparatur zur Fraktionierung von Fl.-Gemischen, wie *Urteerölen*, die eine sorgfältige Fraktionierung auch der höchstd. Anteile unter gewöhnlichem u. vermindertem Drucke ermöglicht, ohne Berührung mit einem Dichtungsmaterial. Der App. besteht aus einem Rundkolben, an den seitlich mit Hilfe eines Verbindungsstückes eine Kolonne angeblasen ist. In den Stutzen unmittelbar über dem Ableitungsrohr ist ein den Stutzen nahezu völlig ausfüllendes Thermometer mittels eines Gummischlauches eingesetzt. Um auch bei höchst. Gemischen die Verwendung der Kolonne zu ermöglichen, wird diese mit Hilfe eines aufklappbaren elektr. Heizgefäßes auf eine Temp. von 50—100° unterhalb des Siedepunktes vorgewärmt; der Heizapp. kann leicht angebracht u. entfernt werden u. wird mit einer Kühlerklammer um die Kolonne befestigt. (Chem.-Ztg. 52. 389—90. Dresden.) SIEBERT.

C. M. Cooper und **E. V. Fasce**, *Eine Mikrofraktionierkolonne für analytische Zwecke*. Vf. beschreiben eine, für die unter Umständen auch quantitative Trennung kleiner Voll. von Fl.-Gemischen (10 ccm) mit einem Siedeintervall von nur 10° geeignete, auch für Vakuumdest. verwendbare Fraktionierkolonne (Abbildung). Die Dauer der Fraktionierung schwankt zwischen 30 Min. für 10 ccm Fl. einer binären Mischung von 15° Siededifferenz u. 90 Min. für kompliziertere Mischungen. Kurvenmäßige Darst. der Dest. von 36% ig. wss. CH₃OH, sowie eines Gemisches aus Aceton, CH₃OH, A. u. W. (Ind. engin. Chem. 20. 420—21. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) HERZOG.

Kurt Schmidinger, *Rückflußkühler mit weiter Öffnung*. Der Kühler besteht aus einem geschlossenen, verzinnnten Cu-Blechbehälter, dessen Unterseite die Form eines Kegels besitzt. Die Zufuhr des Kühlmittels erfolgt durch ein in der Mitte der Oberseite eingeführtes Rohr, das zum tiefsten Punkt des Kühlers führt. Der Abfluß be-

findet sich am seitlichen Rand. Infolge der Kegelform des Unterteils kann der Kühler auf Gefäße verschiedener Größe aufgelegt werden. Der Kühler ist besonders geeignet für gewöhnliche emaillierte Töpfe u. hat sich in Lackindustrielaboratorien bewährt. (Chem.-Ztg. 52. 390.) SIEBERT.

Alfred Oppé, *Trockengefäß*. Beschreibung u. Abb. eines analyt. wägbaren, vakuumfesten Trockengefäßes, das sich auch zum *Trocknen* von voluminösem, hygroskop. Material (Fasern) eignet. (Chem. Fabrik 1928. 241. Aachen-Krefeld.) SIEBERT.

James H. Hibben, *Notiz über das Anschweißen von Platin an Wolfram*. W wird mit NaNO_2 gereinigt, dann werden aus einer Lsg. von PtCl_4 in Lavendelöl einige Schichten auf das W aufgebrannt. Dann wird das anzuschweißende Pt mit Borax bedeckt u. schnell in einer Sauerstoffflamme angeschweißt. Zum Anschweißen von Au wird das W mit NaNO_2 , gereinigt, mit Borax bedeckt, erhitzt u. in fl. Au getaucht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1118. Princeton, Univ.) KLEMM.

Grinnell Jones und Roswell Colt Josephs, *Die Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten*. I. Eine experimentelle und theoretische Studie über die Grundlagen für die Konstruktion der Wheatstoneschen Brücke bei Verwendung von Wechselströmen und eine verbesserte Form der direkten Ableseung bei einer Brücke mit Wechselstrom. Die sehr umfangreiche Unters. befaßt sich mit den Fehlern, die Leitfähigkeitsmessungen mit der WHEATSTONESCHEN Brücke anhaften können, wenn es auf sehr große Präzision ankommt. Aus dem Inhalt können nur einige Punkte herausgegriffen werden, eingehenderes, insbesondere über die theoretischen Ableitungen, muß im Original nachgelesen werden. Es wird eine neue Stromquelle für Wechselstrom beschrieben, die mit einer Audionröhre arbeitet u. — neben anderen Vorzügen — relativ billig ist. Das Telephon sollte stets mit Verstärkerrohren verbunden sein; auf diese Weise ist eine Genauigkeit $1:10^6$ zu erreichen. Für Zellen ist hohe Zellenkonstante empfehlenswert, weil dadurch Polarisierung u. Erwärmung durch den Strom vermindert werden. Es wird eine neue Methode des Erdens vorgeschlagen, die in gewisser Weise der von WAGNER (Elektrotechn. Ztschr. 32. 1001 [1911]) ähnlich ist. Es ist nicht empfehlenswert, einen magnet. bzw. elektrost. Schutz für die Brücke selbst anzubringen. Das Aufsuchen u. Beseitigen eventueller Störungen wird beschrieben. An Stelle von Wasserthermostaten werden für Präzisionsmessungen Ölthermostaten vorgeschlagen; der Fehler kann sonst bis zu $1/2\%$ betragen! Eine mathemat. Analyse zeigt, daß für die Gültigkeit der Gleichung $R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$ gewisse Bedingungen notwendig sind. Wegen der Induktion können durch schraubenförmig gerollten Schleifdraht erhebliche Fehler hervorgerufen werden. Der Vorschlag von KOHLRAUSCH, parallel mit den Widerständen einen Kondensator zu schalten, wird empfohlen. Dadurch möglicherweise hervorgerufene Fehler werden diskutiert. Es wird experimentell nachgewiesen, daß den käuflichen Widerständen Fehler anhaften; der Widerstand ist eine Funktion der Frequenz. Die Fehler liegen in dielektr. Verlusten bzw. Zerstreuung von Energie in Wicklungen, die nicht in Benutzung sind. Die Anforderungen an einen idealen Widerstand werden beschrieben, u. 2 neue Typen beschrieben, die allen anderen auf dem Markt befindlichen überlegen sind. Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. führen zur Konstruktion einer neuen Brücke für Präzisionsmessungen, über die Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1049—92. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) KLEMM.

L. de Brouckère, *Über eine Fehlerquelle bei konduktometrischen Messungen*. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß bei anspruchsvollen Leitfähigkeitsmessungen die Adsorption des Elektrolyten durch die platinieren Elektroden eine wesentliche Rolle spielen kann. Die Adsorption führt bei $1/100$ -n. Lsgg. von LiCl , NaCl , CuCl_2 , NiCl_2 zu einer Abnahme der Leitfähigkeit um einige Zehntel Prozent in 24 Stdn. Noch viel größere Fehler können durch Desorption entstehen, die dann auftritt, wenn Elektroden, die in bezug auf eine $1/100$ -n. Lsg. mit Elektrolyt gesätt. sind, mit $1/1000$ -n. Lsg. in Berührung gebracht werden. Der von den Elektroden adsorbierte Elektrolyt ließ sich durch W. aussuchen u. entsprach der Menge nach der Verminderung der Leitfähigkeit. Für alle anspruchsvolleren Messungen müssen daher erst die Elektroden mit einer Lsg. gleicher Konz. in Berührung gelassen u. gesätt. werden, ehe man die zu messende Fl. selbst einführt. (Journ. Chim. physique 25. 294—99. Brüssel, Univ.) KMM.

Hans Kleinmann, *Ein neues Mikrokolorimeter und seine Anwendung*. (Mitbearbeitet von Bechstein.) Vf. beschreibt die opt. u. mechan. Konstruktion, sowie die Handhabung eines nach dem DUBOSQ-Prinzip gebauten Präzisionsmikrokolorimeters. (Chem.

Fabrik 1928. 263—64. 278—79. Berlin, Charité. Chem. Abt. d. patholog. Inst. d. Univ.)

SIEBERT.

K. Hintzmann, *Apparat zur Gehaltsbestimmung von Flüssigkeiten, insbesondere von Chlorlaugen bzw. Chlorbleichbädern*. Der App. vereinigt die für die Maßanalyse übliche Bürette, Pipette u. den Rk.-Kolben in einem Stück. Durch besondere Einstellung der benutzten Titerfl. kann die Best.-Methode weitgehend den besonderen Betriebsverhältnissen angepaßt werden. Der App. besteht aus einem Bürettenrohr, an das eine Pipette u. ein Rk.-Gefäß angeschmolzen sind. Während der Best. ist der App. dicht verschlossen, so daß Fehler durch Verspritzen von Fl. ausgeschlossen sind. Zur Best. des Cl-Geh. von Chlorlaugen wird das Gefäß mit 75 ccm einer Lsg. von 1,46 g Indigocarminpulver im Liter, die mit 2 ccm H_2SO_4 66° Bé angesäuert ist, beschickt, der App. verschlossen u. kontrolliert, ob die Lsg. mit dem Nullpunkt der Büretten- teilung abschneidet. Sodann beginnt man mit dem Zusatz der Chlorlauge, der in kleinen Mengen erfolgen muß. Nach jedem Zusatz wird gemischt; ist die Farbe in Gelbgrün umgeschlagen, so liest man die zugesetzten ccm Lauge ab. Aus einer dem Gerät beigegebenen Tabelle kann der Cl-Geh. der Lauge direkt abgelesen werden. (Chem. Fabrik 1928. 266—67.)

SIEBERT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Hans Schmalfuß und **Hans Werner**, *Ein empfindlicher qualitativer Sauerstoffnachweis mit Pyrogallol und Kalilauge*. Zum Nachweis sehr kleiner Sauerstoffmengen wird in einem Reagensglas 1 ccm ausgekochtes, k. Toluol mit 2 ccm ausgekochter, k. KOH (D. 1,050) u. 1 ccm ausgekochter k. Pyrogallollsg. (0,02 g reinstes Pyrogallol in 1,40 g W.) unterschichtet. Die so dargestellte prakt. farblose Pyrogallol-KOH-Lsg. färbt sich beim Schütteln durch den Luftsauerstoff blauviolett, später braun. Auf diese Weise ließ sich eine Sauerstoffmenge von 0,020 ccm in 250 ccm N_2 in 2 Min. nachweisen. Die Methode läßt sich auch zur Prüfung von Vakuumapp. auf Dichtigkeit verwenden. Die Pyrogallolmethode wurde im Vakuum u. in folgenden Gasen geprüft: 1. N_2 , H_2 , C_2H_2 , CO, N_2O , NO, NH_3 , 2. CO_2 , SO_2 , H_2S , HCN, $(CN)_2$, Cl_2 , Br_2 , von denen die unter 2. angeführten Gase die Rk. stören. Eine Apparatur zur Prüfung eines Gasgemisches auf O_2 wird beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. [1925]. 71—73. Hamburg, Univ.)

E. JOSEPHY.

P. Carré, *Die jodometrische Bestimmung der phosphorigen Säure und über die Anwendung des Natriumbicarbonats in der Jodometrie*. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 461—64. — C. 1928. I. 1893.)

ENSZLIN.

George W. Bennett und **F. G. McKee**, *Kaliumferrocyanid als Reagens zum Nachweis des Zinks*. Das Filtrat von der $NaOH-Na_2O_2$ -Trennung wird angesäuert u. das Al wie gewöhnlich fällt. Das dann erhaltene Filtrat, in dem das Zn u. das Cr (als Chromat) enthalten ist, wird neutralisiert u. mit 2—4 ccm 6-n. Essigsäure versetzt, worauf man 10—15 Min. stehen läßt, damit etwa vorhandene Kieselsäure sich absetzt. Das Filtrat von dieser wird in 2 gleiche Teile geteilt, von denen der eine mit 1 ccm $n-K_4Fe(CN)_6$ versetzt wird. Je nach der Menge des vorhandenen Zn entsteht entweder ein flockiger Nd. oder nach 5—10 Min. eine Trübung, die sich durch Vergleichen mit der nicht mit dem Reagens versetzten Probe im durchfallenden Licht einer starken Lichtquelle erkennen läßt. Man kann auf diese Weise 2,5 mg Zn in 1 l Lsg. nachweisen. (Journ. chem. Education 5. 473—75. Grove City [Pennsylvania].)

BÖTTGER.

F. Rogozinski, *Über die mikrochemische Calciumbestimmung*. Das Ca wird aus 2 ccm Lsg. mit 1 ccm H_2SO_4 gefällt u. die Lsg. mit 12 ccm A. versetzt. Nimmt man weniger Alkohol, so bleibt immer etwas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in Lsg. Der Nd. bleibt 12 bis 24 Stdn. stehen, wird in ein Filterröhrchen abfiltriert u. mit A. gewaschen. Das Filterröhrchen wird in einem staubfreien Luftstrom bei 100° getrocknet u. der Nd. als $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gewogen. Ein mäßiger Überschuß an HCl u. Magnesiumsalzen ist nicht schädlich. Ein starker Überschuß an letzteren beeinflußt die Ergebnisse wenig. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 464—69. Krakau, Univ.)

ENSZLIN.

J. Stanton Pierce und **W. C. Setzer**, *Titrimetrische Bestimmung von Calcium- und Magnesiumcarbonat im Kalkstein*. Unter Mitarbeit von **A. M. Peter**. Nach Aufzählung der bisherigen titrimetr. Methoden zur Best. von Ca^{++} neben Mg^{++} beschreiben Vff. ein für Kalkstein, Dolomit u. Magnesit besonders geeignetes Verf., welches darauf beruht, daß aus den neutralen Lsgg. beider Ionen das viel weniger l. $Mg(OH)_2$ durch Alkalilsg. von bestimmtem Geh. in Ggw. von Trinitrobenzol als Indicator gefällt wird. — 0,5 g der trockenen, fein gepulverten Probe werden in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenneyer-

kolben (125 ccm) mit 50 ccm einer 0,25-n. HCl in Lsg. gebracht. Nach einigem Stehen wird die Rk. auf dem W.-Bade bei 70–80° zu Ende geführt u. dann 1 Min. aufgeköcht. Nach Zusatz von 1 ccm einer 0,04%ig. Lsg. von Bromthymolblau wird mit 0,25-n. NaOH-Lsg. auf Blau (Neutralpunkt) titriert (B_1). Nun fñgt man für je 10 ccm Lsg. 1 ccm einer gesätt. alkoh. Lsg. von Trinitrobenzol zu u. titriert mit obiger NaOH-Lsg. weiter bis zum Eintritt einer dunkelziegelroten Färbung (B_2) unter gutem Rñhren in der Nähe des Endpunktes. Unter völlig gleichen Bedingungen wird eine Leerprobe des gleichen Vol. dest. W. titriert, bis zur analogen Rotfärbung mit Trinitrobenzol (B_3). Berechnung:

$$g \text{ MgO} = (B_2 - B_3) \times 0,25 \times 0,02016.$$

$$g \text{ CaO} = (50 - B_1 - B_2 + B_3) \times 0,25 \times 0,02804.$$

Zur Prüfung der Methode wurden Mischungen von Lsgg. chem. reiner Ca- (island. Doppelspat) u. Mg-Verbb. (MgO) in derselben Weise analysiert. Es ergab sich gute Übereinstimmung (Beleganalysen). Größere Mengen von Fe sind als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beim Neutralpunkt wegen Störung der Färbung durch das Trinitrobenzol durch Filtration zu entfernen, ebenso unter allen Umständen das $\text{Al}(\text{OH})_3$, wegen dessen Löslichkeit in Alkali. (Ind. engin. Chem. 20. 436–37. Georgetown [Ky.], Coll.) HERZOG.

P. C. Putnam, E. J. Roberts und D. H. Selchow, *Beiträge zur Mineralbestimmung*. III. Teil. (II. vgl. C. 1928. I. 2113.) Angabe von weiteren mikrochem. Nachweisen: Fe als $\text{Fe}(\text{SCN})_2$, Grenze 0,006 μg Fe. Färbungen ergeben noch V (hellblau), Cu u. UO_2 fahl gelbgrün, Au u. Pt in salzsaurer Lsg. (gelb). F darf nicht zugegen sein. Ga als $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Dabei muß das Ga erst getrennt werden, da viele Elemente stören. Das Mineral wird mit konz. HNO_3 zur Trockne verdampft u. leicht gegñht, wodurch Sn u. Hg unl. sind. Ausziehen mit HCl (1:5). Filtrieren von der Hauptmenge Pb. Zusatz von NH_4Cl u. NH_4OH . Der Nd. enthält nur noch Ga, Zn, Pb u. Fe. Lösen in 5-n. HCl u. Fällen durch NH_4OH unter Zusatz von Na_2SO_4 zur Entfernung der letzten Reste Mn. Kochen der Lsg. in HCl mit NaOH, wodurch Fe u. In gefällt werden. Versetzen mit H_2SO_4 zur Entfernung der letzten Reste Pb. Die Lsg. enthält das Ga, welches als gallertiges $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ nachgewiesen wird. In, welches als Cs_2InCl_6 nachgewiesen wird, muß ebenfalls erst von den andern Elementen abgetrennt werden, ähnlich wie Ga. Der Nd. von Fe u. In (s. oben) wird in HCl gel. u. mit CaCl_2 versetzt. In konz. Lsg. oktaederartige, anisotrope Krystalle, in verd. Lsg. hexagonale Platten (isotrop). Grenze 0,1 μg In. Pd wird als Dimethylglyoxim in salzsaurer Lsg. als kristalliner Nd. nachgewiesen, der unter gekreuzten Nikols sehr schöne Zwillingseffekte zeigt. Anisotrop mit Parallelauslöschung. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 15. 423–30. New Haven [Conn.], Yale Univ.) ENSZLIN.

Roger C. Wells, *Notiz über die Methode von I. Lawrence Smith für die Analyse von Samarskit*. Die Methode von SMITH (Amer. chem. Journ. 5. 44. 73 [1883]) zur Analyse des Samarskit u. verwandter Mineralien besteht im Aufschluß mit wss. HF; sie bringt kein Alkali in die Analysenmasse u. führt sofort zu einer Trennung von seltenen Erden, Pb, U, Ca im unl. u. Cb, Ta, Ti u. den meisten übrigen Elementen im l. Teil. Die Methode gibt aber nur dann gute Ergebnisse, wenn eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. Die Angaben beziehen sich auf das Veraschen des Filters bei der ersten Trennung, Pb-Best., Mitreißen von Ca, Mn usw. durch seltene Erden. U-Spuren im Filtrat, Trennung der einzelnen Gruppen der seltenen Erden, Uranbest., nähere Prüfung des Fe_2O_3 auf SiO_2 , Mn usw., Best. der „sauren Erden“ Cb_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 . Die D. des untersuchten Materials, das nicht ganz einheitlich war, betrug bei 25° 5,670–5,656. Opt. isotrop. He wurde nach der früher beschriebenen Methode (vgl. C. 1920. III. 124) nachgewiesen. Das Alter des Minerals wird aus dem Verhältnis Pb:U:Th zu 1040 Millionen Jahren berechnet; der Wert ist aber wegen der Inhomogenität nicht ganz sicher. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1017–22. Washington [D. C.]) KLEMM.

Organische Substanzen.

A. Verley, *Über die Bestimmung von Alkoholen*. Das von VERLEY u. BOLSING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 3534) vorgeschlagene Acetylierungsverf. zur Best. von Phenolen ist auch auf Alkohole anwendbar. Das Acetylierungsgemisch besteht aus 2 Teilen Pyridin u. 1 Teil Acetanhydrid, letzteres 5% Acetylchlorid enthaltend. 10 ccm desselben werden mit W. verd. u. mit n. NaOH neutralisiert (Phenolphthalein). In einem gut verschlossenen Gefäß bleibt der Titer konstant. Man bringt ca. 0,01 g-Mol. des zu bestimmenden Alkohols, in einem Röhrchen abgewogen, in einen Kolben, gibt

10 ccm obigen Gemisches zu, erhitzt am Steigrohr auf Wasserbad, läßt abkühlen, spült Rohr, Stopfen u. Kolbenhals ab u. neutralisiert wieder mit n. NaOH (10 bis 15 Tropfen Indicator). Sind N u. n die ccm n. NaOH vor u. nach der Acetylierung, p die angewandte Menge Alkohol u. M dessen Mol.-Gew., so ist der $\%$ -Geh. des Alkohols $= (N - n) M / 10 p$. Man erhitzt 3 Stdn. bei prim., 4 Stdn. bei sek. Alkoholen; tert. Alkohole geben keine brauchbaren Resultate. Das Acetylierungsgemisch muß immer bei derselben Temp. u. mit einer sehr fein kalibrierten Pipette entnommen werden. Der Alkohol darf keine anderen acetylierbaren Substanzen enthalten u. nicht sehr flüchtig sein. Genaue Resultate werden erst von den Pentanolen ab erhalten. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 469—72. Ile-Saint-Senis, Etabl. VERLEY.) LB.

S. Poznanski, *Die Analyse von Gemischen von Äthylalkohol, Äthylacetat, Essigsäure und Wasser*. Vf. prüft die Methoden zur möglichst genauen Best. der einzelnen Bestandteile nebeneinander. Zur Best. des A. schien geeignet die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg.; der Überschuß an Oxydationsmittel wurde jodometr. bestimmt; erreichte Genauigkeit $\pm 0,3\%$. Zur Best. von A. neben Essigester eignet sich gut die Veresterung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; der Überschuß an Anhydrid wird hydrolysiert u. zurücktitriert; Genauigkeit $\pm 0,2\%$. Essigester wurde in 15 bis 20 Stdn. bei $60-65^\circ$ mit etwa der doppelten Menge $Ba(OH)_2$ -Lsg. verseift; mittlere Abweichung $\pm 0,09\%$. Die Best. der freien Essigsäure erfolgt acidimetr. Mit einer modifizierten PILCH-Apparatur (vgl. C. 1911. I. 1008) ließ sich die Best. mikrochem. mit einer Genauigkeit von einigen $\%$ bzw. $\%$ durchführen, je nach der Menge. W. ergab sich als Differenz. Die Analyse von Gemischen der 4 Komponenten zeigte, daß die Methoden befriedigende Werte ergaben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 981 bis 988. Warschau.) KLEMM.

George J. Ritter und L. C. Fleck, *Furfurol und Kohlensäure aus Holz vor und nach der Chlorierung*. Vff. suchen die Frage exakt zu lösen, ob bei der Cellulosebest. nach CROSS u. BEVAN sich Oxycellulosen bilden, durch Best. des beim Kochen der letzteren mit 12% ig. HCl gebildeten Furfurols (I) (Fällung mit Phloroglucin nach TOLLENS) sowie der CO_2 u. Vergleich dieser Zahlen mit den auf gleichem Wege ausbringbaren Ausbeuten von I u. CO_2 aus unchloriertem Holz. Zu diesem Zwecke wurden lufttrockene, durch ein n. 80—100-Maschensieb durchgehende Sägespäne verwendet u. I bestimmt: 1. in den Originalspänen, 2. nach Extraktion des Materials mit A.-Bzl., 3. in den nach 2. behandelten Spänen in verschiedenen Stadien der Chlorierung u. Extraktion mit Sulfit u. 4. im Sulfitextrakt selbst. Die Best. von CO_2 in 1., 2. u. 3. erfolgte durch Auffangen in überschüssiger gestellter Barytlsg. u. Rücktitration der letzteren. Die verwendete Apparatur war die von HEUSER u. STÖCKIGT (C. 1922. IV. 558), nur mit der Abänderung, daß I u. CO_2 im selben Muster zu gleicher Zeit bestimmt wurden. Diese Bestst. ergaben nun, daß keine I liefernden Verb. während der zur Isolierung der Cellulose erfolgenden Chlorierung gebildet werden, daß während der letzteren eine erhebliche Menge CO_2 liefernden Materials entsteht, das sich aber von der Oxycellulose durch seine Löslichkeit in Sulfit u. die Unausbringbarkeit von I unterscheidet, daß ein großer Teil des CO_2 liefernden Materials während der 1. Chlorierung gebildet wird, wenn $56,6\%$ der leicht veränderlichen Pentosane l. werden, daß CO_2 in einer $0,86\%$ äquivalenten Menge aus dem Originalholz durch Kochen mit HCl frei wird u. daß auf Grund dieser Ergebnisse die Gefahr einer Oxycellulosenbildg. während der analyt. Best. der Cellulose durch Chlorierung nicht vorhanden ist (Tabellen). (Ind. engin. Chem. 20. 371—73. Madison [Wis.]) HERZOG.

Michele Coppola, *Neuer Weg für die qualitative Analyse von komplexen Cyanverbindungen enthaltenden Gemischen*. Die Anwesenheit komplexer Cyanide gibt sich meist kund durch eine fahlblaue Färbung, die während des Filtrierens der durch Kochen mit NaOH u. Na_2CO_3 erhaltenen Lsg. auf dem Filterrande auftritt; diese Lsg. wird beim Versetzen mit wenigen Tropfen konz. HNO_3 grünblau. Ist nach diesen u. anderen bekannten Methoden die Anwesenheit komplexer Cyanide erwiesen, wird folgendermaßen verfahren: Die Substanz wird mit verd. HCl gekocht, vom Unlöslichen (A) abfiltriert. Das Filtrat, mit H_2S behandelt, enthält im Nd. (B) das gesamte Hg [Hgferro- u. ferrieyanid sind in HCl u. in $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. ll.], ferner As u. die anderen Elemente, die nicht als HCl unl. Metallcyanverb. vorlagen. Das Filtrat von B, zur Trockne verdampft, wird mit A vereinigt u. das Gemisch mit dem 4-fachen Gewicht NH_4NO_3 im bedeckten Porzellantiegel geglüht, die erhaltene M. mit sehr wenig konz. HNO_3 behandelt u. in w. verd. HCl gel.; ungel. bleiben hierbei $BaSO_4$, $AgCl$, $PbCl_2$, $PbSO_4$, SiO_2 , die nach den bekannten Methoden weiter behandelt werden. Die Lsg.

wird mit H₂S gefällt, mit B vereinigt u. weiter wie üblich analysiert. (Annali Chim. appl. 18. 65—67. Neapel, Univ.) RADT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. W. Práwdicz-Neminski, *Über die Reaktion des Blutes zur Geschlechtsbestimmung. Die Bedeutung der Manganmischung im Chemismus einer Reaktion der Geschlechtsbestimmung.* Kritik der MANOILOWSCHEN Rk. zur Geschlechtsbest. Die Rk. soll darauf beruhen, daß beim weiblichen Geschlecht in einem Gemisch, das bestimmte Mengen Papayotin, Dahliafarbe, KMnO₄, HCl u. Blut enthält, keine Entfärbung, beim männlichen Entfärbung eintritt. Es wird gezeigt, daß die Entfärbung der Dahliafarbe durch in dem Rk.-Gemisch entstehende Superoxyde u. Cl⁻ bedingt u. daß diese Entfärbung durch beliebige, leichter oxydierbare Stoffe, wie Dahliafarbstoff, verhindert werden kann. Der Ausfall in der einen oder anderen Richtung ist also nur von der Ggw. solcher Stoffe im Blut abhängig, ohne daß diesen Stoffen irgendeine Spezifität zugesprochen werden kann. (Biochem. Ztschr. 192. 303—23. Kiew, Physiolog.-chem. Labor. Inst. f. Erziehungshygiene.) MEIER.

A. Nitschke, *Über die Bedeutung der Membran bei der Messung des osmotischen Druckes der Plasmaeiweißkörper.* Der osmot. Druck der Serumweißkörper gegen isoton. Ringerlsg. erweist sich von der verwendeten Dialysierhülle insofern abhängig, als bei der Kollodiumhülle u. der innen mit Kollodium überzogenen Pergamenthülle sich ein um ca. 15 cm W. höherer Wert einstellt als bei der Pergamenthülle u. der außen mit Kollodium überzogenen Pergamenthülle. Eine Erklärung dieses Befundes wird dadurch zu geben versucht, daß zu der W.-Aufnahme entsprechend dem Donnan-gleichgewicht Serum: Ringerlsg. eine W.-Aufnahme durch das Donnan-gleichgewicht Serum: negative Kollodiummembran erfolgt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 59. 298 bis 302. Freiburg i. B., Univ. Kinderklin.) MEIER.

R. Eder und **E. Schlumpf**, *Die Vanillinbestimmung in Vanilleschoten und in Vanillinzucker.* Vf. gibt eine Übersicht über neuere Methoden zur Vanillinbest. (Einteilung in gravimetr., titrimetr., colorimetr., refraktometr. u. gasvolumetr. Methoden) u. berichtet über eigene Verss., aus denen sich folgendes ergibt: Vanillin läßt sich mit Semiozamazid fällen. Das sich bildende *Vanillinsemioamazon* ist getrocknet weiß oder schwach gelblich. Infolge geringer Wasserlöslichkeit des Vanillinsemioamazon verläuft die Rk. nicht quantitativ, es lassen sich jedoch die Verluste, die bei stets gleicher Versuchsanordnung konstant sind, gut korrigieren. Es wurden die Fällungsverhältnisse des Vanillins untersucht u. eine Wertbestimmungsmethode für Vanille u. Vanillinzucker ausgearbeitet. Bei letzterem ist das Verf. jedoch nur bei einem Vanillingeh. > 1% zu empfehlen. Die erhaltenen Resultate waren zuverlässiger als die nach dem von FELLEBERG'SCHEN Verf. (Pharmac. Acta Helv. 3. 59—64. 65—78. Zürich, Techn. Hochsch.) L. JOSEPHY.

Isaac Maurits Kolthoff, Die Maßanalyse. Unter Mitw. von H. Menzel. Tl. 2. Berlin: J. Springer 1928. 8°. 2. Die Praxis d. Maßanalyse. (IX, 512 S.) M. 20.40; Lw. M. 21.60.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

C. A. Andsten, *Festigkeit gekrümmter, äußerem Druck ausgesetzter Wandungen.* Um sich von der Anwendung ungenauer Faustregeln unabhängig zu machen, beschreibt Vf., gestützt auf die Gleichungen von BACH (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 46 [1902]. 333. 375), eine graph. Methode, welche aus einer Reihe von Kurven die Festigkeit der Wandungen sphär. u. zylindr. Gefäße rasch zu entnehmen gestattet. Einzelheiten im Original (Ableitungen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 20. 364—66. Brooklyn [N. Y.]) HERZOG.

H. M. Langton, *Emulgierung in der chemischen Industrie.* Der Begriff der Emulsion wird ganz allgemein behandelt, wobei verschiedene Theorien über die Bedeutung des Emulgierungsmittels genannt werden. Dann folgt eine kurze Aufzählung der wichtigsten Eigg. von Emulsionen u. eine nähere Beschreibung folgender Anwendung von ihnen in der Technik: Die Verseifung fetter Öle, die Herst. von Margarine, Mischfetten u. verwandten Erzeugnissen, die zusammengesetzten Schmierfette u. die Asphalt- u. bituminösen Emulsionen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 3. 457—61.) BARZ.

Franz Fischer und Paul Dilthey, *Über die Auswaschung der Kohlensäure aus industriellen Gasen mit Alkalicarbonaten bei gewöhnlichem Druck*. Laboratoriumverss. über das beste Verf. einer CO₂-Auswaschung aus industriellen Gasen durch Alkalicarbonate zeigten, daß K-Salze besser CO₂ aufnehmen, aber schwerer abgeben als Na-Salze, daß für Absorption der CO₂ sowohl wie Austreibung derselben durch Luft sich heiße Lsgg. empfehlen. Und zwar ist eine Temp. von 70—80° für die Absorption die günstigste, die Regenerierung durch CO₂-Abspaltung wächst mit der Temp. u. verläuft schnell bei 90—95°. Es wird ein größerer App. angegeben, in dem die Gaswäsche kontinuierlich mit der gleichbleibenden Laugenmenge sich ausführen läßt. (Brennstoff-Chem. 9. 138—44. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) BÖRNST.

Kirsch, *Gleitschutz-Gummriemen als leistungsfähigste Spezialriemen im chemischen Betriebe*. Überblick über die Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der E s h a -Gleitschutzgummriemen in chem. Betrieben, die aus drei oder mehr Lagen besten Baumwollgewebes bestehen, das bei geringer Dehnung eine hohe Zerreißfestigkeit aufweist u. mit Paragummi imprägniert ist. Die Oberseite u. Laufseite des Spezialriemens deckt eine schwarze Paragummischicht. Auf der Laufseite sind Saug-Luftkanäle eingerieft, die die Adhäsionswrkg. erhöhen u. das auf der Riemenscheibe sitzende W. völlig abquetschen u. weggleiten. (Chem. Fabrik 1928. 262—63. Berlin-Südende.) SIEBERT.

Nicholas H. Colwell, New York, *Apparat zum Behandeln und Vereinigen von flüssigen Kohlenwasserstoffen und Gasen usw.* bestehend in der Kombination eines Paares von Druckpumpen, die mit Kammern in Verb. stehen u. Rohre u. Regulier-vorr. aufweisen. (A. P. 1 668 104 vom 29/4. 1924, ausg. 1/5. 1928.) KAUSCH.

William E. Kemmerich, Montclair, N. J., *Apparat zur Erzeugung bestimmter Mengen Gas*, z. B. Cl₂ für therapeut. Zwecke, bestehend aus einem Behälter mit einer Vielzahl von Öffnungen, einem von dem Deckel gebildeten Trog, der so angeordnet ist, daß eine eingeführte Fl. überfließt u. in den Behälter gelangt, sowie endlich einem oben geschlossenen graduierten Rohr, das durch den Deckel hindurch ragt. Über der Einflußöffnung für die Fl. befindet sich eine Platte, die das entwickelte Gas zwingt, durch die Fl. in den Deckeltrog zu strömen. (A. P. 1 668 371 vom 8/9. 1924, ausg. 1/5. 1928.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. A.-G., Frankfurt a. M., *Apparatur zur Reinigung und Kühlung von Gasen*. Das Gas strömt durch enge u. winklig gekrümmte Durchlässe hindurch, wobei die Richtung des Gasstromes mehrfach geändert wird. Der im einzelnen beschriebene App. ermöglicht ein intensives Waschen, Reinigen u. Kühlen der Gase bei geringerer Raumbeanspruchung u. niedrigem Kraftverbrauch (E. P. 282 939 vom 3/11. 1926, ausg. 26/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Soc. de Recherches et d'Exploitations Pétrifères, Frankreich, *Apparate zur Gewinnung von Gasen oder Dämpfen mit Hilfe fester Absorptionsmittel, insbesondere aktive Kohle*. Die Ein- u. Austrittsrohre für die Gase befinden sich in senkrechter oder seitlicher oder paralleler Verlängerung an dem Deckel des Behälters. (F. P. 32 858 vom 14/8. 1926, ausg. 6/3. 1928. Zus. zu F. P. 612 386; G. 1927. I. 159.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: C. H. Weiskoff), *Apparat zur Ausscheidung von Schwebestoffen aus Gasen auf elektrischem Wege*. (Schwed. P. 60 616 vom 27/11. 1924, ausg. 20/4. 1926. A. Prior. 28/11. 1923. — C. 1927. I. 1051.) KAUSCH.

„Claram“ Glaswarenerzeugungs- und Handelsges. m. b. H., Wien, *Reinigen von einatomigen Gasen*. Die mehratomigen Gase als unerwünschte Beimengungen u. gegebenenfalls Metaldämpfe enthaltenden einatomigen Gase werden in Glasbehältern elektr. Entladungen ausgesetzt, deren Innenwände mit sehr dünnen Überzügen ultramikroskop. poriger Stoffe, wie Glaspulver, Meerschaumpulver, akt. Kohle o. dgl. bedeckt oder durch Ätzen mit HF mit ihnen versehen worden sind. Die mehratomigen Gase werden von diesen Überzügen aufgenommen u. hartnäckig festgehalten. (Oe. P. 109 393 vom 20/11. 1926, ausg. 25/4. 1928.) KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., (Erfinder: Carl Hahn), Berlin-Siemensstadt, *Niederschlagselektrode für elektrische Gasreinigung*, bei der die Elektrodenfläche durch einzeln angeordnete oder miteinander verflochtene Drähte gebildet wird, 1. gek. durch eine derartige Gestaltung u. Anordnung der Drähte, daß die Schwebeteilchen in dem durch die Elektroden hindurchgehenden Gasstrom sich teils auf den auf der Vorderseite des Elektrode gelegenen, teils auf den in den Zwischenräumen gelegenen hinteren Drahtstücken abcheiden. — 2. dad. gek., daß die Projektionen der Draht-

stücke auf eine zur Strömung senkrechte Ebene nebeneinanderliegen. — 3. dad. gek., daß die Drähte schraubenförmig gewunden sind u. die einzelnen Windungen zweier nebeneinanderliegender Drähte nach Art einer Drahtmatte ineinandergreifen. (D. R. P. 459 808 Kl. 12e vom 20/4. 1923, ausg. 16/5. 1928.) KAUSCH.

John S. Forbes, Philadelphia, *Verdampfen und Destillieren* von FFL, z. B. W. Ein Strom des entstehenden Dampfes wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine durch Kühlwasser kondensiert wird, der andere dagegen zur Erhitzung des zur Kühlung des ersten Teiles des Dampfstromes verwendeten W. dient. Letzteres wird alsdann verdampft u. der entstehende Dampf kondensiert. (A. P. 1 666 777 vom 26/7. 1921, ausg. 17/4. 1928.) KAUSCH.

Linde Air Products Co., New York, *Kontinuierliche Trennung eines Gasgemisches*. (D. R. P. 459 462 Kl. 17g vom 19/1. 1922, ausg. 9/5. 1928. — C. 1923. II. 612.) KAUSCH.

Ernst Buhtz, Berlin, *Vorfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen*. (D. R. P. 459 977 Kl. 12g vom 26/2. 1926, ausg. 15/5. 1928. E. Prior. 26/2. 1925. — C. 1927. I. 335.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, übert. von: Société Chimique de la Grande Paroisse (Azote & Produits Chimiques), Paris, *Durchführung exothermischer chemischer Reaktionen* unter Druck bei hoher Temp. Ein Teil oder prakt. die ganze Wärme, die bei der Rk. erzeugt wird, wird von den zur Rk. zu bringenden Gasen absorbiert, wobei zwischen dem äußeren druckbeständigen Behälter (Rohr) u. dem Kontaktp. (Rohr) ein Gas zirkuliert. (Aust. P. 6444/1927 vom 16/3. 1927, ausg. 28/7. 1927. F. Prior. 31/3. 1926.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: Société Chimique de la Grande Paroisse (Azote & Produits Chimiques), Paris, *Ausführung exothermischer chemischer Reaktionen*. Ein Teil der bei der Rk. entstehenden Wärme wird zum Heizen der Teile des Kontaktmaterials verwendet, wo die Menge der entwickelten Wärme geringer ist. (Aust. P. 6445/1927, vom 16/3. 1927, ausg. 28/7. 1927. F. Prior. 1/4. 1926.) KAUSCH.

Société Chimique de la Grande Paroisse, Azote & Produits Chimiques, Frankreich, *Temperaturgleichmachten im Innern von Kammern, in denen exothermische chemische Reaktionen durchgeführt werden*. Im Verf. des Hauptpat. verwendet man an Stelle der Gase, die zur Rk. kommen sollen, die noch h. Gase nach der Rk. Ihre Zirkulation kann gegebenenfalls derart sein, daß sie durch direkte Berührung zur Absorption der Wärme in der heißesten Zone des Katalysators dienen. (F. P. 32 856 vom 9/8. 1926, ausg. 6/3. 1928. Zus. zu F. P. 626 501; C. 1927. II. 2559.) KAUSCH.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie. Bearb. von B. Rassow und A. Loesche. Jg. 73. 1927. Abt. 1. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1928. 8°. 1. Unorganischer Teil. (VIII, 565 S.) nn. 36.—; Lw. 39.—.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Bruno Rewald, *Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädigung durch antimonhaltiges Email*. Den Ausführungen von FLURY (C. 1927. II. 2467), daß die Verwendung von antimonhaltigem Email Gesundheitsschädigungen bewirkt, wenn man Natriummetantimoniat verwendet, kann nicht beigepflichtet werden. An eingehenden Tierverss. u. auch an solchen an Menschen konnte, selbst bei sehr langer Verabreichung von Natriummetantimoniaten keinerlei Schädigung festgestellt werden, demnach ist ein Verbot dieses Salzes für Emailzwecke nicht zu begründen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 287—88.) REWALD.

H. Gerbis, *Irreparable Gesichtsnervenlähmung durch gewerbliche Vergiftung*. Vf. beschreibt 2 Fälle irreparabler Gesichtsnervenlähmung, die sich in einer Lokomotivfabrik beim Auswechseln der Reinigungsmasse eines Acetylenzegers ereigneten. Die Lähmungserscheinungen werden kurz geschildert. Sie gleichen denjenigen, die von PLESSNER als Lähmungen durch Trichloräthylen beschrieben wurden, die jedoch auf Grund chem. Unterss. durch Kriegsverunreinigungen des Trichloräthylens hervorgerufen wurden u. dem reinen Trichloräthylen nicht zukommen. Es steht nicht fest, daß der wirksame Stoff ein einheitlicher Körper gewesen ist. Vf. fordert, daß Reinigungsmassen für Acetylen gas zur Vermeidung der Bldg. hochgiftiger Prodd. nur so stark beansprucht werden, daß das errechnete Mengenverhältnis zwischen verbrauchtem

Carbid u. verbrauchter Reinigungsmasse innegehalten wird. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 15. 97—101.) SIEBERT.

Rudolf Blau, *Hautemphysem als Betriebsunfall*. Vf. beschreibt einen Fall eines traum. Luftpneumens. Beim Arbeiten mit komprimierter Luft wurde eine bereits verschorfte Zeigefingerwunde durch die Wrkg. des Luftdrucks aufgerissen, wobei die ausströmende komprimierte Luft durch die Wunde eindrang u. sich überall dort verteilte, wo das Unterhautzellgewebe besonders locker ist. Auffallend ist, daß die Luft trotz ihres geringen Druckes selbst durch die offene Wunde in erheblicher Menge unter die Haut dringen u. sich vom Finger bis zur Grenze des Oberarms verteilen konnte. Nach 24 Stdn. war das Gas überall restlos verschwunden u. die Fingerwunde reizlos; sie heilte nach wenigen Tagen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 15. 97.) SIEBERT.

C. W. Muehlberger, A. S. Loevenhart und T. S. O'Malley, *Arsenvergiftung: Ein Verdacht auf Vergiftung durch Industriestahl*. Eine Arsenvergiftung konnte auf Entw. von AsH₃ durch den Metallbeizprozeß mittels Säure zurückgeführt werden. (Journ. ind. Hygiene 10. 137—46. Madison in Wisconsin, Univ., Pharmakol. u. Toxikol. Inst.) SPLITTGERBER.

Teleky, *Gewerbliche Thalliumvergiftung*. In einer Fabrik, die sich mit der Herst. von Tl befaßt, erkrankten eine Reihe von Arbeitern u. der leitende Ingenieur infolge Einatmens des Staubes von metall. Tl, Tl₂O₃ u. Tl₂(SO₄)₃. Die Symptome waren: Schlafstörungen, Gelenkschmerzen, Störung der Sehfähigkeit u. Haarausfall, auch Rotfärbung der Haare wurde beobachtet. Bei allen Erkrankten zeigte sich Lymphocytose, stets über 40%. Von gewerbehygien. Standpunkte sind in Tl-verarbeitenden Betrieben Vorkehrungen zur Verhinderung des Einatmens des Staubes zu treffen u. die Arbeiterschaft unter regelmäßige ärztliche Kontrolle zu stellen. (Wien. med. Wchschr. 78. 506—08. Düsseldorf.) FRANK.

Felix Fritz, *Ein wirksames, höchst einfaches Mittel gegen Verletzungen durch Verbrennungen*. Bei Verbrennungen ersten Grades beseitigt das Auflegen eines vorher in W. getauchten Sodakrystals auf die verbrannte Hautstelle sofort den Schmerz u. verhütet Blasenbildung. Bei Verbrennungen zweiten u. dritten Grades sind Umschläge mit 10%ig. Sodasalz. sehr vorteilhaft. Die verwendete Soda muß medizin. einwandfrei sein. (Farben-Ztg. 33. 1283—84.) BARZ.

—, *Kohlenoxyd und die Autotechnik, eine zusammenfassende Untersuchung*. (Vgl. HIRSCH, C. 1928. I. 2740.) Eine Reihe der prominentesten chem. u. medicin. Untersuchungsbehörden hat sich unter Führung des Bureau of Mines über die Kohlenoxydfrage u. die Anwendung von Ozon bei durch CO verursachten Unfällen in einem eingehenden Gutachten geäußert, das sich in folgende 6 Teile gliedert: a) Allgemeine Unters. über CO, b) CO-Geh. der Luft infolge von Auspuffgasen auf Straßen usw., c) Physiolog. Wrkg. von CO, d) Chem. Unterlagen für die Anwendung von Ozon bei CO-Unfällen, e) Physiolog. Wrkg. von Ozon bei der Ventilation, f) Studien über Ozon bei der Ventilation von Garagen. Schlußfolgerung: Es ist praktischer, ein giftiges Gas durch entsprechende Ventilation zu entfernen, als ein noch giftigeres in der Hoffnung auf eine problemat. physiolog. Rk. zuzuführen. Umfassende Literaturzusammenstellung. (Journ. Soc. automot. Engineers 22. 570—84.) NAPHTALI.

J. Hausen, *Schaumlöschanlagen in der chemischen Industrie*. Vf. bespricht die neuere Entw. des *Schaumlöschverf.*, insbesondere die Schaumerzeugung durch unmittelbare Einw. des Hydrantenwassers auf fertiges „Schaumpulver“, bestehend aus Al-Sulfat oder Oxalsäure, NaHCO₃ u. Saponin. Dieses Verf. ermöglicht die Schaffung betriebssicherer u. großtechn. Ausführungsformen der Schaumlöschung. Beschreibung der Schaumerzeugungsgeräte u. Großanlagen für Naphthalin- u. Benzolfabriken. (Chem.-Ztg. 52. 348—49. Berlin.) SIEBERT.

J. Voigt, *Tetra-Feuerlöscher und Phosgenbildung*. Entgegnung auf die Arbeit von GLASER u. FRISCH (C. 1928. I. 2283). (Ztschr. angew. Chem. 41. 501—02. Bitterfeld.) SIEBERT.

III. Elektrotechnik.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrolysiervverfahren*. Das z. B. zylindr. Elektrolysiergefäß besitzt einen z. B. kon. verjüngten Boden, welcher von dem Zuführungsrohr für den Elektrolyten durchsetzt wird, so daß sich eine Art Traps bildet, in welchem sich entstehender Schlamm sammelt. Das Gefäß kann auch

einen sog. falschen Boden enthalten. Der von unten her zugeführte Elektrolyt steigt im Gefäß zwischen u. um die Elektroden herum in die Höhe u. fließt durch einen Überlauf ab, welcher zwecks Vergleichmäßigung der Strömung mit einem Wehr versehen ist, dessen Höhe durch Glasplatten verändert werden kann. (E. P. 285 824 vom 21/2. 1928. Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 21/2. 1927.) KÜHLING.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: G. Fauser), *Wasserelektrolytator*. (Schwed. P. 60 914 vom 22/9. 1924, ausg. 8/6. 1926. — C. 1926. I. 1870 [Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola].) KAUSCH.

Adalbert Béla Muntyan und **George Ernst Fischer**, Amsterdam, *Elektrolytische Gleichrichter*. (A. P. 1 662 075 vom 15/10. 1924, ausg. 13/3. 1928. Holl. Prior. 19/10. 1923. — C. 1926. I. 2397 [E. P. 223 561].) KÜHLING.

Oesterreichische Siemens-Schuckert-Werke (Erfinder: Franz Berger), Wien, *Elektrischer Blankglühofen*. Der Ofen besitzt eine gasdichte Haube aus hitzebeständigem, wärmeundurchlässigem Stoff. Diese kann mehrteilig u. ihr den Glühraum abschließender Teil für sich abhebbar sein. In der Ofenwand angebrachte Öffnungen gestatten das Entweichen schädlicher Dämpfe u. den Umlauf von Schutzgas. (Oe. P. 109 388 vom 24/6. 1926, ausg. 25/4. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: **Franz Skaupy**, **Hans Hoffmann** und **Helmuth Schmidt**, Berlin, *Durchsichtige Massen*. (A. P. 1 658 659 vom 5/10. 1923, ausg. 7/2. 1928. D. Prior. 23/2. 1923. — C. 1925. I. 1116 [D.R.P. 405318].) KÜHL.

Electrical Research Products, Inc., New York, *Unterseekabel* mit Gummisolisierung, aus welcher die wasserlöslichen u. wasserhaltigen Bestandteile durch Waschen entfernt sind, 1. dad. gek., daß nur wasserunl. u. nicht hygroskop. Körper (z. B. vulkanisierter Gummi) als Füllstoffe zugesetzt sind. — 2. dad. gek., daß der Gummi an l. Kristalloiden nicht mehr enthält als annähernd 0,1% des Gummigewichtes. — Die Isolierungen bleiben im Seewasser lange Zeit unverändert. (D. R. P. 459 531 Kl. 21c vom 26/7. 1923, ausg. 7/5. 1928.) KÜHLING.

Hans Salinger, Berlin, *Telegraphenkabel mit erhöhter Induktivität*, dad. gek., daß die Induktivität erhöhende magnet. Material eine Legierung von Fe mit 40—50% Ni ist, um die Induktivität möglichst unabhängig von der im Kabel fließenden Stromstärke zu machen. — Das magnet. Material kann den Leiter auf seiner ganzen Länge umgeben oder in den Kurven einzelner Spulen konz. sein. (D. R. P. 459 736 Kl. 21c vom 26/10. 1924, ausg. 12/5. 1928.) KÜHLING.

Nordiske Fabrika De-No-Fa A/S und **C. F. Holmboe** (Erfinder: C. F. Holmboe), Oslo, *Elektrode*. (Schwed. P. 60 719 vom 20/2. 1924, ausg. 4/5. 1926. N. Prior. 29/8. 1923. — C. 1927. II. 275.) KAUSCH.

General Electric Co., New York, übert. von: **Antonius de Graaff**, Eindhoven, Holland, *Wolframfäden*. (A. P. 1 662 027 vom 24/4. 1924, ausg. 6/3. 1928. Holl. Prior. 17/5. 1923. — C. 1926. I. 199 [Oe. P. 99 931].) KÜHLING.

Manuel Conte de Mieres, Mieres del Camino, Spanien, übert. von: **Edmundo Almeida Salazar**, Madrid, *Sekundärelement*. (A. P. 1 662 866 vom 14/12. 1925, ausg. 20/3. 1928. — C. 1927. II. 618.) KÜHLING.

Fritz Aletter, Berlin-Steglitz, *Formieren von Bleisammlerplatten*. (D. R. P. 459 909 Kl. 21b vom 30/3. 1926, ausg. 15/5. 1928. — C. 1927. II. 618.) KÜHLING.

Accumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Wien, *Trocknen von Sammlerplatten*, deren wirksame M. im wesentlichen aus fein verteiltem Pb besteht. Die zu trocknenden Platten werden in einen dichtschießenden, k. Behälter gebracht. Der O₂ der in dem Behälter enthaltenen Luft wird von einer kleinen Menge des Pb gebunden, worauf das Trocknen der Platten in der jetzt inerten Atmosphäre bei beliebigen Temp. u. beliebigem Feuchtigkeitsgeh. erfolgen kann, ohne daß weitere Anteile des Pb oxydiert werden. (Oe. P. 109 412 vom 14/9. 1926, ausg. 25/4. 1928.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Jan Hendrik de Boer** und **Pieter Clausing**), Eindhoven, Holland, *Einführen von Alkalimetallen in Entladungsröhren*. (Aust. P. 4974/1926 vom 29/11. 1926, ausg. 7/4. 1927. Holl. Prior. 12/12. 1925. — C. 1928. I. 1082.) KÜHLING.

International General Electric Co., Inc., New York, *Herstellung von Glühkathoden*, welche aus einem gezogenen Draht aus schwer schmelzbarem, mit einem Oxyd von hoher Elektronen-Emissionsfähigkeit versetztem Metall bestehen, 1. dad. gek., daß ein Reduktionsmittel, z. B. C, der aus dem Metall oder dem Metalloxyd u. dem Oxyd von hoher Emissionsfähigkeit bestehenden Mischung vor dem Sintern u. Ziehen

in fester Form zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß gepulvertes W mit einem mit fein verteiltem C versetzten Oxyd vermischt wird, das in stände ist, dem Draht beim Erhitzen in Ggw. des C eine hohe Elektronen-Emissionsfähigkeit zu verschaffen. — Man mischt z. B. gepulvertes WO₃ mit einem Stoff, welcher 1,5—2% vom Gewicht des im WO₃ enthaltenen Metalls an metall. Th enthält u. 0,3% Lampenruß u. erhitzt die Mischung in H₂. (D. R. P. 459 037 Kl. 21g vom 13/7. 1923, ausg. 26/4. 1928. A. Prior. 3/8. 1922.)
KÜHLING.

Radio Corp. of America, Delaware, übert. von: Ernst Friederick, Berlin-Charlottenburg, *Glühkathoden*. *Platin-* oder zweckmäßig etwas C enthaltende *Wolframdrähte* werden mit einer Mischung von ThO₂, C u. einem organ. Bindemittel, vorzugsweise Acetylcellulose, bedeckt, durch Erhitzen im Vakuum das Bindemittel zerstört u. durch weiteres Erhitzen mittels durch den Träger geleiteten Stromes das Gemisch von ThO₂ u. C in Thoriumcarbid verwandelt. Die Erzeugnisse sind wirksamer als mit ThO₂ bedeckte Glühkathoden. (A. P. 1 667 471 vom 28/11. 1925, ausg. 24/4. 1928. D. Prior. 1/12. 1924.)
KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

N. Simpkin, *Einige charakteristische Eigenschaften von Bergwerks-, Oberflächen- und Grubenwässern*. VI. bespricht die Anforderungen an die Reinheit von *Wässern* zum Waschen der Kohle, zur Kesselspeisung, für Lokomotiven, zu Kühlzwecken etc. u. gibt Beispiele für die Zus. einiger W.-Typen. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 114 bis 116.)
KRÜGER.

Schlicke, *Entgasung des Speisewassers*. Beschreibung einer, durch Vorwärmen auf 100° wirkenden Entgasungsanlage. (Wärme 51. 373—74. Berlin-Wilmersdorf.)
BÖRNSTEIN.

L. W. Haase, *Über die Chlorung von Wasser*. VI. erörtert eingehend theoret. u. an Hand von prakt. Beispielen den Einfluß der Cl-Behandlung auf Carbonate u. Bicarbonate enthaltende WW. mit u. ohne organ. Substanz, die entsprechenden Unterss., bei denen Indicatoren ausgeschlossen sind, die dabei auftretende „katalyt.“ Zers. von Cl u. die Best. der Rk. (pH) in Ggw. von Cl. Schlußfolgerungen: 1. Zugewetztes freies Cl reagiert mit Carbonate u. Bicarbonate enthaltendem W. bei Abwesenheit von organ. Stoffen gemäß den bekannten chem. Beziehungen. 2. Bei Ggw. von Cl verläuft Chlorung u. Oxydation der organ. Substanz als rein chem. u. als „katalyt.“ beschleunigte Rk. (Erklärung der Art des „Katalysators“). 3. Gemäß den gefundenen Differenzen zwischen Cl-Verbrauch u. Chloridbildg. wird der größte Teil des Cl „katalyt.“ zugesetzt, während die völlige Umsetzung mit der organ. Substanz auf chem. Wege längere Zeit erfordert. 4. Die Chlorung des W. verschiebt seine Rk. (pH) nach der sauren Seite, die bleibende u. temporäre Härte erhöht sich gemäß Cl-Zusatz, Menge der organ. Substanz u. der vorhandenen Carbonate. (Beschreibung einer Methode zur elektrometr. Best. der H-Ionenkonz. in gechlortem W. u. dabei mögliche Fehler.) (Gas- u. Wasserfach 71. 385—90. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Luftthygiene, chem. Abt.)
WOLFFRAM.

M. Hahn, F. Schütz und Spiro Pavlidés, *Über den Chlorungseffekt im Trinkwasser*. Die Verwendung von α -Naphthoflavon als Indicator auf freies Chlor. Zwischen der Oxydierbarkeit des W., dem für die Sterilisation nötigen Cl-Zusatz u. dem nach 5 Minuten noch vorhandenem Cl-Überschuß bestehen bestimmte Beziehungen, die zur Diskussion gestellt werden. — Bei der Titration des Cl-Überschusses wird an Stelle der Stärkelsg. eine alkoh. Lsg. von α -Naphthoflavon empfohlen, deren Farbumschlag von Blau nach Rot geht. (Ztschr. Hygiene, Infekt.-Krankh. 108. 439—73. Berlin, Hyg. Univ.-Inst.)
SPLITTGERBER.

Willem Rudolfs, *Wirkung gewisser Zusätze auf die Schlammzersetzung*. Behandelt werden Zusätze von FeSO₄, H₂SO₄, NaOH, Schwefelschwarzfarben teils einzeln, teils gemischt, in ihrer wechselnden Wrkg. auf die Schlammzers. (Publ. Health Reports 43. 945—51. New Brunswick in New-Jersey, Landwirtschaftl. Versuchsstation, Abtlg. für Abwasserbeseitigung.)
SPLITTGERBER.

Schmeitzner, *Die neue Entölungsanlage der Chemischen Fabrik C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof*. Beschreibung einer von der Deutschen Abwasser-Reinigungs-G. m. b. H. Wiesbaden erstellten Kläranlage zur Abscheidung von Öl aus ölhaltigen Abwässern. Die Entölungsanlage besteht aus einem OMS-Brunnen, in dem Öle u. Fette einerseits u. Sinkstoffe andererseits getrennt abgeschieden

werden. Das *Abwasser* gelangt durch eine eiserne Leitung in die Mitte des Brunnens, von wo es in radialer Richtung den Brunnen gleichmäßig durchströmt. An der Peripherie des Brunnens geht das W. unter einem Tauchzylinder hindurch nach einem Ablauf, wobei das gesamte Öl im Innern des Brunnens zurückgehalten wird. (Chem.-Ztg. 52. 388.) SIEBERT.

Emmerling, *Beitrag zur Frage der Selbstentsalzung der mit Kaliabwässern belasteten Flußläufe*. Durch Unters. getrockneter Flußschlamm aus der Wipper konnte Vf. zeigen, daß in der Gegend von Sondershausen der Gehalt an MgO von 2,98 auf 0,41% abnimmt. Wie ZINK u. HOLLANDT, denkt Vf. an eine Mg-Ausscheidung durch tonhaltigen Kalkstein, u. erhärtet diese Ansicht durch Verss., ebenso die Tatsache der Mg-Absorption durch Huminstoffe. Zum geringen Teil ist die Erscheinung auch auf die Mg-Aufnahme durch Wasserpflanzen zurückzuführen, in deren sandfreier Asche 10—12% MgO gefunden wurde, endlich auf die Verdünnung des W. durch kalkreiche Mg-arme Zuflüsse. (Chem.-Ztg. 52. 398—99.) BERLITZER.

—, *Kanalisationsschlamm und die Abwässer von Ammoniumsulfatanlagen*. Beschreibung der mit günstigem wirtschaftlichen Erfolge arbeitenden Anlage für „aktivierten“ Schlamm zu Stafford, in welcher der infolge des Vorhandenseins von Salzfabriken stark Cl-haltige Schlamm aus der städt. Kanalisation mit den Abwässern der (NH₄)₂SO₄-Anlage des Gaswerks gemischt wird. (Gas Journ. 182. 445—46.) WFM.

G. Böttcher u. **G. Kunike**, *Die Diagnostizierung der unbelebten Schwebestoffe des Wassers und Abwassers auf mikroskopischem Wege mit Hilfe chemischer Reaktionen*. Außer einer Zusammenfassung der Literaturangaben über die unbelebten Schwebestoffe des W. u. Abwassers u. über ihre mikrochem. Erkennung bringt die Arbeit eine Erweiterung der Bestimmungsmöglichkeit von bisher noch nicht berücksichtigten Schwebestoffen. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 20. 73—78. Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Zoolog. Abtlg.) SPLITZERBERG.

Philipp Müller G. m. b. H., Stuttgart, *Reinigung von Kesselspeisewasser* mittels eines Wasserreinigers. Zur Entfernung der leichtl. Salze aus dem Kessel durch Ableiten von Kesselwasser wird dieses durch Erniedrigung des Druckes soweit wie möglich verdampft, u. der Dampf wird zur Erwärmung von Kesselspeisewasser o. dgl. benützt, während das erstliche abgekühlte Kesselwasser durch einen Vorwärmer hindurchgeleitet wird u. hier Rohwasser erwärmt bevor es abfließt. Von der Kesselwasserleitung zweigt eine Leitung ab, welche nach einem Verdampfer führt, der einen vom Rohwasser durchflossenen Vorwärmer enthält u. durch eine Dampfleitung mit dem Reiniger oder einem sonstigen Speisewassergefäß verbunden ist. (Oe. P. 109 459 vom 2/5. 1921, ausg. 25/4. 1928.) M. F. MÜLELR.

Friedrich Hauptvogel, Budapest, *Einrichtung zur Verhütung von Materialanfressungen und des Absetzens von Kesselstein an den Wandungen von Dampfkesseln, Kondensatoren und ähnlichen Behältern auf elektrischem Wege* mit von einem Gleichstromnetz abgezweigtem Nebenschlußstromkreis, in den der Kessel durch Anlegen der Polen an den Kesselmantel eingeschaltet ist. Außerdem sind in den Nebenschlußstromkreis Belastungswiderstände in Form eines konstanten Lampenwiderstandes o. dgl. u. eines regelbaren Zusatzwiderstandes eingeschaltet, u. der Kessel ist zu diesem Belastungsstromkreis parallel in einen neuen Nebenschlußstromkreis eingeschaltet. Zum Anzeigen des im Hauptnetz gegebenenfalls auftretenden Erdschlusses in beiden Zweigen des Nebenschlußstromkreises vor dem erwähnten regelbaren Widerstand ist je eine Signallampe oder sonstige Signalvorr. eingeschaltet. (D. R. P. 459 590 Kl. 13b vom 12/6. 1923, ausg. 11/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Activated Sludge, Ltd. u. **J. A. Coombs**, London, *Behandlung von Abwasser* nach Zusatz von Schlamm u. Durchlüftung mittels Bakterien, die in abwasserfreiem u. kohlenstoffreichem Schlamm gezüchtet wurden, wobei die C-reichen Stoffe abgeschieden u. die NH₃-Verbb. in *Nitrite* u. *Nitrate* verwandelt werden. Die im W. vorhandenen Fettstoffe werden vorher oder während der Behandlung entfernt. (E. P. 285 944 vom 27/10. 1926. ausg. 22/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Julius Casteels, Het beoordeelen en reinigen van drinkwater. Antwerpen: Secretariaat van de Katholieke Vlaamsche Hoogeschooluitbreiding. 1926. (64 S.) Katholieke Vlaamsche Hoogeschooluitbreiding, verhandling nr. 241 van den 23^{sten} jaargang. 1926. 1 fr.

V. Anorganische Industrie.

M. von Reiboldt, *Aus der Praxis der Wasserglasfabrikation*. Zur Erzielung eines gleichbleibenden Wasserglases ist der sachgemäße Verlauf des Schmelzprozesses von wesentlicher Bedeutung. Vf. bespricht die Vorbedingungen für einen rationellen Schmelzvorgang, insbesondere die Größenverhältnisse der Schmelzwannen, deren Beheizung u. Unterbau, sowie die Rohmaterialien, deren Sollbeschaffenheit u. die Prüfung des Mischungsverhältnisses. (Chem.-Ztg. 52. 345—46. Koburg.) SIEBERT.

Paul Théodore Freundler, Paris, *Verwertung von Sealgeln*. Die Algen werden mit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ -Lsg. auf 80° erhitzt, wobei das Jod in die Lsg. geht, die zur weiteren Anreicherung evtl. mehrere Male über die Algen geleitet wird. Aus der Ca-Bisulfidlauge wird dann mit einem Cu-Salz evtl. unter Zusatz von H_2SO_4 das Jod als CuJ gefällt, während die gelösten Kohlehydrate mittels Enzyme vergoren werden. (F. P. 27 827 vom 24/10. 1922, ausg. 6/6. 1924. Zus. zu F. P. 552241; C. 1923. IV. 360.) M. F. MÜLLER.

Albert Fritz Meyerhofer, Zürich, *Herstellung von Flußsäure*. (D. R. P. 447 522 Kl. 12i vom 3/6. 1924, ausg. 14/5. 1928. — C. 1927. II. 968.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, *Ammoniaksynthese*. Es werden 2 Katalysatoren von verschiedener Wirksamkeit u. Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte u. Änderungen der Gasgeschwindigkeit verwendet. Das Gasgemenge strömt zunächst über den weniger wirksamen aber auch weniger empfindlichen u. dann über den hochwirksamen, aber empfindlichen Katalysator. (N. P. 43 786 vom 22/2 1926, ausg. 7/3. 1927.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo (Erfinder: Emil Collett), *Ammoniaksynthese*. Zwecks Erzielung günstigster Temperaturbedingungen wird dem Kontaktraum an einer oder mehreren Stellen, gegebenenfalls auf verschiedene Temp. erwärmtes Gas zugeführt. (N. P. 43 787 vom 25/2. 1926, ausg. 7/3. 1927.) KÜHLING.

L'Air Liquide (Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), übert. von: Georges Claude, Paris *Ammoniaksynthese*. (A. P. 1 501 436 vom 12/3. 1921, ausg. 15/7. 1924. — C. 1922. II. 788 [E. P. 174 041].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphor*. Man erhält P u. Al_2O_3 -haltigen Zement durch Schmelzen von Phosphaten unter red. Bedingungen u. Zusatz von 70—90 Gewichtsteilen Al_2O_3 u. 30—10 Gewichtsteilen CaO . (E. P. 287 036 vom 2/2. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 19/3. 1927.) KAUSCH.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: J. Hess, R. Meingast, M. Mugdan, R. Linde, F. Pollitzer und P. Schuffan), *Elektrolytisch hergestelltes Knallgas*. (Schwed. P. 60 810 vom 5/2. 1925, ausg. 26/5. 1926. D. Prior. 28/6. 1924. — C. 1925. II. 590.) KAUSCH.

Salzwerk Heilbronn A.-G., und **Alwin Anschütz**, Deutschland, *Herstellung von Alkalisulfaten* aus Alkalichloriden, SO_2 , Luftsauerstoff u. Wasserdampf. Das Alkalichlorid wird in einem von außen beheizten Drehofen, der mit Rührschnecke u. Kratzern versehen ist, bewegt, u. dabei werden die gasförmigen Prodd. durchgeleitet. Auf diese Weise wird ein Überhitzen der M. u. gleichzeitiges Schmelzen u. Zusammenbacken vermieden; außerdem wird dadurch die Reaktionsdauer herabgesetzt u. die Handarbeit ausgeschaltet. (F. P. 578 263 vom 8/3. 1924, ausg. 22/9. 1924. D. Prior. 31/3. 1923.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder Robert Griefsbach, Ludwigshafen, Kurt Röhre, Mannheim, Reinhard Goldberg, Ludwigshafen, und Karl Otto Schmitt, Oppau), *Gebremte Gewinnung von Alkaliphosphat und Alkalinitrat aus ihren gemeinsamen Lösungen*, 1. dad. gek., daß man das Alkaliphosphat aus ganz oder annähernd bis zur Monophosphatstufe neutralisierter Lsg. u. das Alkalinitrat aus starker saurer bzw. alkal. Lsg. abscheidet. — 2. dad. gek., daß man durch Aufschluß von Rohphosphaten mittels HNO_3 unter gleichzeitigem oder nachträglichem Zusatz von Alkalisulfat u. Abtrennung des gebildeten Gipses gewonnene Alkalinitrat u. -phosphat enthaltende Lsgg. verwendet. — Die Trennung der Salze kann in beliebiger Reihenfolge stattfinden. (D. R. P. 459 187 Kl. 16 vom 20/11. 1925, ausg. 1/5. 1928.) KÜHL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Erdalkalisalzen aus ihren Sulfiden* durch Verreiben mit einem Ammonsalz unter zeitweiligem Zusatz geringer Mengen W. u. unter evtl. gelindem Erwärmen. — 100 kg techn. BaS mit 88,7% BaS werden mit 81,2 kg NH_4NO_3 unter allmählichem Zusatz von 7 Liter

W. verrührt. Es wird S-freies $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erhalten. — 179 kg techn. SrS mit 119,6 kg SrS-Geh. liefern in gleicher Weise mit 107 kg NH_4Cl behandelt SrCl_2 . CaS u. NH_4NO_3 geben $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. (F. P. 636 331 vom 6/5. 1927, ausg. 6/4. 1928. D. Prior. 8/6. 1926.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. *Herstellung wasserfreier Metallchloride* aus den *Metalloxyden*, die mit einem verkokenden Material, wie *Torf*, *Sagespäne* etc., u. einem Bindemittel geformt u. verkocht werden u. dann mit Cl_2 behandelt werden. — 100 Teile eines Doppelsilicats ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) u. 40 Teile Torfpulver werden mit einem Bindemittel zu Brikketten geformt, getrocknet u. im Ofen bei 700° verkocht. Die noch warmen Stücke werden dann mit Cl_2 behandelt, wobei unter starker Erwärmung die Chloride absublimentieren. — *Ton* in gleicher Weise mit Torf verarbeitet, liefert AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 . (F. P. 636 339 vom 13/4. 1927, ausg. 6/4. 1928. D. Prior. 13/8. 1926.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Fällung von Schwermetallen aus ihren ammoniakalischen Lösungen* unter Druck u. in der Wärme mittels CO u. H_2 oder Gemischen dieser u. Trennung der Metallgemische durch Änderung von Druck u. Temp. — Eine ammoniakal. Lsg., die 0,04 g Ag u. 6,0 g Cu im Liter enthält, wird zunächst 3 Stdn. mit Wassergas bei 50° u. 130 at behandelt, wodurch das Ag als schwammförmiger Nd. ausfällt. Durch weiteres Erhitzen 3 Stdn. auf 200° fällt der größte Teil Cu aus. Die zurückbleibende Ammoniaklsg. wird wieder zum Auslaugen von Mineralien verwendet. (F. P. 631 498 vom 28/3. 1927, ausg. 21/12. 1927. D. Prior. 9/4. 1926.) M. F. MÜLLER.

Imperial Institute, Mineral industry of the british empire and foreign countries: Diatomaceous earth. London: H. M. S. O. 1928. 1 s. net.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

K. W. Ray und **F. C. Mathers**, *Einfluß der Temperatur und Brenndauer auf die Eigenschaften hochgrädiger Kalke*. Nach Anführung der Literatur über diesen Gegenstand beschreiben Vff. ihre Brennvers. (Gasofen) von hochgrädigem Kalkstein von Indiana (98,46% CaCO_3) bei Temp. zwischen 900 — 1300° u. einer Brenndauer zwischen 2—10 Stdn. Die teilweise zu Pastenform, teilweise zu trockenem Hydrat gelöschten, gebrannten Kalke wurden dann verwendet zur Ermittlung der Beziehung ihrer Absetzgeschwindigkeit aus wss. Suspensionen u. ihrer mit dem Plastizitätsmesser von EMLEY (Bur. Standards Techn. Paper 169) gemessenen Plastizitäten zu ihren Voll. u. scheinbaren DD. (bestimmt mit dem Volumeter von SCOTT). Ebenso wurde die Löschgeschwindigkeit der gebrannten Kalke u. die Vollständigkeit ihrer Hydratation ermittelt, sowie die Eindickungszeit der durch Löschen mit überschüssigem W. erhältlichen Aufschlämmungen, damit diese als Verputz Verwendung finden können. Aus diesen Bestst. ergab sich folgendes: Unterschiede in den Brenntemp. von Kalksteinen bewirken erhebliche, Unterschiede in der Brenndauer nur geringe Differenzen in den Eigg. der gebrannten Kalke. Im allgemeinen ist die Wrkg. einer Verlängerung der Brennzeit von 2 auf 10 Stdn. einer Erhöhung der Brenntemp. um 50° äquivalent. Bei niedrigen Brenntemp. ergeben sich sehr aktive, rasch löschende, bei hohen Temp. inakt., langsam löschende Kalke. Optimum 1000 — 1100° . Sowohl die feuchten Hydrate aus den unvollständig gebrannten als die aus hochgebrannten Kalksteinen haben in wss. Suspensionen hohe, die aus bei mittleren Temp. gebrannten Kalksteinen erhältlichen feuchten Hydrate, hingegen niedrige Absetzgeschwindigkeiten. Alle zu trockenen Hydraten gelöschten Kalke haben hohe Absetzgeschwindigkeit in W.-Suspensionen. Die Hydrate mit niedrigsten Absetzgeschwindigkeiten werden aus bei 1100 — 1200° gebrannten Kalksteinen erhalten. Die Hydrate aus unter oder über dieser Temp. gebrannten Kalksteinen sind grob u. sandig u. setzen sich rasch ab. Das Vol. der abgesetzten Suspension u. auch des Trockenhydrats aus der gleichen Menge gebranntem Kalk ist annähernd umgekehrt proportional der Absetzgeschwindigkeit. Für die bei niedrigen oder mittleren Brenntemp. gebrannten Kalksteine sind die Plastizitäten der zu feuchten Pasten gelöschten Kalke am größten. Eine hohe Brenntemp. von 1200 — 1300° vermindert die Plastizität der Paste. Dagegen sind die Plastizitäten der indirekt aus trockenem Hydrat bereiteten Pasten in vielen Fällen erheblich niedriger; die höchsten Werte der Plastizitäten ergeben sich in letzterem Falle bei einer Brenntemp. von 1100 — 1250° , während die Hydrate der über oder unter dieser Temp. ge-

brannten Kalksteine weniger plast. Pasten liefern. Die für das Steifwerden der durch Löschen mit W.-Überschuß bereiteten Aufschlämmungen erforderliche Zeit ist größer für die bei mittleren Temp. (1000—1150°) gebrannten Kalksteine. Über dieser Temp. gebrannte Kalksteine geben noch rascher, unvollständig gebrannte Kalksteine mittelasch eindickende Aufschlämmungen. (Tabellen u. Kurven.) (Ind. engin. Chem. 20. 415—19. Bloomington [Ind.], Univ.) HERZOG.

L. F. Tooth, Wanstead, England, *Wärmeschutzmassen*. Mischungen von Zement oder Ton, Schlackenwolle, Ziegelmehl u. etwas Aluminiumpulver oder einem anderen Stoff, der beim Verrühren der Mischung Gasentw. bewirkt, werden mit W. zu Brei angerührt u. der Brei zu Ziegeln o. dgl. geformt. Die Erzeugnisse dienen als Ofenfutter u. dgl. (E. P. 287 363 vom 22/6. 1927, ausg. 12/4. 1928.) KÜHLING.

Buffalo Refractory Corp., übert. von: **William A. Farish**, Buffalo, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. (A. P. 1 658 406 vom 31/8. 1922, ausg. 7/2. 1928. — C. 1924. I. 94.) KÜHLING.

Dynamidon-Werk Engelhorn & Co., G. m. b. H., übert. von: **Felix Baumhauer**, Mannheim-Waldhof, *Feuerfeste Massen*. (A. P. 1 659 476 vom 16/2. 1924, ausg. 14/2. 1928. D. Prior. 20/2. 1923. — C. 1924. II. 393.) KÜHLING.

Larchevêque, Fabrication industrielle des porcelaines. Matières premières et leurs traitements. Paris: J. B. Baillièrre et fils 1928. (281 S.) Cart.: 19 fr.
Marcotte, Les Pierres naturelles et artificielles. Tome I. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (324 S.) Br.: 40 fr.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

R. N. Brackett, *Thomas Green Clemson, Ll. D. als Chemiker*. I. Schilderung des Lebensganges von THOMAS GREEN CLEMSON, dem Begründer des nach ihm benannten Agricultural College of South Carolina, u. Würdigung seiner Verdienste um die Chemie, namentlich die Agrikulturchemie. (Journ. chem. Education 5. 433—44. Clemson College, South Carolina.) BÖTTGER.

F. Münter, *Jod als Rübindünger*. Weder bei KJ, noch bei NaJO₃ konnten günstigste Einflüsse beobachtet werden. Auch war Chilesalpeter dem synthet. Natronsalpeter nicht überlegen. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 407—08. Halle a. S.) GROSZFIELD.

Gabriel Bertrand und **L. Silberstein**, *Über die Verhältnisse des Bariums in den Ackerböden*. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 458—61. — C. 1928. I. 2290.) ENSZLIN.

Antonin Némec, *Bestimmung der Bedürftigkeit des Bodens an Phosphorsäure nach der löslichen Kieselsäure*. (Vgl. C. 1928. I. 1318.) Aus Freilandvers. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Pflanzen nicht mehr auf die Phosphatdüngung reagieren, sobald der Boden über ein gewisses Minimum an l. SiO₂ besitzt. Die Minima, welche nicht überschritten werden sollen, liegen in mg l. SiO₂ im kg Boden bei der Zuckerrübe bei 12 mg, Weizen bei 11 mg, Gerste bei 10 mg, Kartoffel 10 mg, Roggen bei 9 mg, Hafer 7 mg u. Gras bei 6 mg. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1060—62.) ENSZLIN.

Gard, *Fäulnis der Walnußbaumkulturen (Junglans regia L.) und Calciumcarbonat*. Die Fäulnis des Walnußbaumes, welche durch Armillariella mellea Vahl. hervorgerufen wird, ist, wie Vf. an vielen untersuchten Kulturen zeigt, eine Folge von Kalkarmut im Boden, welche häufig durch die Verwendung künstlichen Düngers zustande kommt. In Boden mit 25% u. mehr CaCO₃ tritt diese Krankheit nie auf, sie läßt sich auch in kalkärmeren Böden weitgehend zurückdrängen, wenn dieselben nicht zu feucht gehalten werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1373—75.) ENSZLIN.

J. L. Steenkamp, *Die Einwirkung der Entwässerung auf die Kolloide der Böden*. III. (II. vgl. C. 1928. I. 2443.) Durch Entwässerung werden besonders die feinsten Bodenteilchen cementiert. Die übrigen Schlußfolgerungen sind Wiederholungen (I. c.). (Soil Science 25. 327—32. Univ. of Oxford.) TRÉNEL.

H. J. Cohn, *Bakteriologische Untersuchung eines Bodens durch neue Methoden*. Vorläufige Mitt. ohne besonderes Ergebnis. (Soil Science 25. 263—72. New York. Agric. Stat.) TRÉNEL.

G. Denigès, *Schnellbestimmung des Phosphations in Boden und Düngemitteln durch Cöroleo-Molybdometrie*. (Vgl. C. 1928. I. 1986. 2189.) Die in W. l. PO₄''' wird in Böden derart bestimmt, daß 5 g auf 50 ccm aufgefüllt u. die PO₄''' in Lsg. gebracht wird. Davon versetzt man 5 ccm mit dem früher beschriebenen Reagenz kocht, 1/2 Min. u.

vergleicht die Farbe mit Standardlsgg. In verd. Säuren l. PO_4''' wird mit verd. HNO_3 ausgezogen u. in dieser Lsgg. bestimmt, wobei darauf zu achten ist, daß der Geh. an HNO_3 2% nicht übersteigt. Ist er höher oder wurde in Königswasser gelöst, so muß die Säure durch Abrauchen entfernt werden. Ebenso darf keine Citronensäure vorhanden sein. Ist der Boden eisenhaltig mit weniger als 1—2%, ist ein kleiner Überschuß an Molybdät erforderlich. Ist der Geh. höher, so gibt man 10 Tropfen nicht reduziertes Reagenz u. einige Cu-Späne hinzu u. kocht, wodurch das Fe''' zu Fe'' reduziert wird u. die colorimetr. Best. nicht mehr stört. Die Ergebnisse sind unter diesen Bedingungen selbst bei einem Geh. von 50% Fe noch sehr gut. Mit steigendem Geh. an Fe wird nur die Autoxydation der blauen Phosphormolybdänverb. erhöht. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1052—54.) ENSZLIN.

Franklin W. Marsh, *Ein Laboratoriumsapparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Böden*. Der App. besteht im wesentlichen aus einer Saugflasche mit aufgesetztem Perkolator, die beide mit dem zu prüfenden Boden beschickt werden. Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 800 ccm/1 Stde. wird CO_2 -freie Luft durch die Flasche eingeblasen, die mitgerissene CO_2 in einer 0,25-n. KOH-Lsg. aufgefangen u. mit 0,25-n. HCl-Lsg. unter Verwendung folgenden Indicators bestimmt: 6 Teile Thymolblau u. 1 Teil Kresolrot. (Soil Science 25. 253—60. U. S. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

Th. Roemer, W. Rudolf und H. Lueg, *Das Refraktometer als Hilfsmittel zur Bestimmung der Winterfestigkeit bei Winterweizen*. Bericht über günstige Erfahrungen bei Unters. von Preßsäften aus den Pflanzen. Die Zellsaftkonz. ist bei sonnigem n. Wetter viel geringer als bei k. Die Sortenunterschiede sind im Winter deutlicher als im Frühjahr. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 408—09. Halle a. S.) GROSZFELD.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

George L. Walker, *Abbau und Behandlung der Blei-Zink-Vanadiumerze in Nord-Rhodesien*. Angaben über die Produktion der Tagebaue, welche zurzeit die reichste Zinkerz-Lagerstätten der Welt darstellen. (Engin. Mining Journ. 125. 733—36.) ENSZ.

R. Winter, *Der Harris-Prozeß zur Bleireinigung*. Durch rasches Passieren von geschmolzenem Blei durch Gemische von NaOH, NaCl u. NaNO_3 wird das As, Sb u. Sn vollständig zurückgehalten. Die Apparatur wird abgebildet. Die Salzschnmelze ist erschöpft, wenn sie eben anfängt viscos zu werden. Ag wird nicht angegriffen. Die Metalle liegen in der Schmelze zum Schluß als Na-Salze vor, welche ein marktfähiges Prod. darstellen, da sie leicht zu Metallen zu verarbeiten sind. (Engin. Mining Journ. 125. 725—28.) ENSZLIN.

—, *Die mechanischen Eigenschaften der Edelmetalle*. Eine Zusammenstellung. Metall-Wirtschaft 7. 418—20. 470—71.) WILKE.

F. Chemnitz, *Elektrolytische Edelmetallraffination*. Beschreibung der elektrolyt. Raffination von Ag u. Au u. der techn. Apparaturen an Hand von Reproduktionen der Fa. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (Chem.-Ztg. 52. 385—88.) SIEBERT.

—, *Ein Dezennium der Tätigkeit des Platininstituts der Akademie der Wissenschaften der UdSSR*. (Metall-Wirtschaft 7. 585—88.) BERLITZER.

R. W. Woodward und S. P. Rockwell, *Dilatometrische Analyse von Stahl und einige Ergebnisse der dilatometrischen Wärmebehandlung*. Es wurden dilatometr. Kurven einiger handelsüblichen Stähle hergestellt u. aus diesen Kurven einige grundlegende dilatometr. Konstanten u. Transformationstemp. abgeleitet. Nach diesen dilatometr. Konstanten wird vorgeschlagen, die Stähle nach ihrem Abschreckmittel zu klassifizieren. Weitere Unters. müssen angestellt werden, um die Grenzen bei dieser Einteilung festzulegen. Eine Wärmebehandlung, die von der therm. Hysteresis Gebrauch macht, wird besprochen u. ein Mittel gezeigt, um die Hysteresis weiter zu vergrößern u. die Vorteile noch niedrigerer Abschrecktemp. für gewisse Stähle zu erreichen. Normal olgehärtete Stähle können mit besseren Resultaten unter Benutzung der therm. Hysteresis in Salzwasser abgeschreckt werden. Nach allem scheinen die besten Eigg. durch Abschreckung bei Vollendung der Transformation oder beim Wiederansdehnungspunkt erreichbar zu sein. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 795—812. Hartford [Conn.], Stanley P. ROCKWELL Co.) WILKE.

Horace C. Knerr, *Metallurgie des Flußwesens*. Folgende Punkte werden unter anderem berührt: Wahl des Materials, Unters., Eigg. der hauptsächlich benutzten Metalle, Bearbeitung, Schweißung, Gießen, Korrosionsverhinderung usw. Einige

Ursachen der Fehler u. ihre Vermeidung werden besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 723—58. Philadelphia.) WILKE.

Charles H. Proctor, *Silber auf gläsernen Türgriffen*. Zwecks Reinigung werden die Gegenstände für einen Augenblick in verd. HNO_3 38° getaucht, wobei vor allem das Bleioxyd entfernt wird. Zwecks Versilberung bereitet man sich zuerst eine Vorratslsg. mit 85 g AgNO_3 , 5,6 g 26% $_{10}$ NH_3 -W. u. 566 g dest. W., eine Reduktionslsg. mit 28,3 g Weinsäurekrystalle + 141,5 g dest. W. u. eine Lsg. zum „Empfindlichmachen“ mit 3,5 g SnCl_2 + 283 g dest. W. Die zu benutzende Ag-Lsg. wird dann zusammengegossen aus 32,4 g der Vorratslsg., 3,5 g der Reduktionslsg. u. 453 g dest. W. Vor der Versilberung müssen die Gegenstände durch eine verd. Lsg. zur „Empfindlichmachung“ durchgeführt werden, die aus 4,5 l dest. W. u. 60 Tropfen der oben erwähnten Lsg. besteht. (Metal Ind. [New York] 26. 168.) WILKE.

M. Schulz, *Eisenrost und Eisenschutz*. Die am meisten rostverhindernden Anstrichfarben, disperse Bleimennige u. Bleiweiß, verbunden mit der Benutzung von Spritzvorr., die eine gesundheitliche Schädigung der Arbeiter verhindern, sind als der zurzeit beste u. wirtschaftlichste Eisenschutz anzusehen. Nach Erwähnung der Bedeutung u. der verschiedenen Theorien des Rostens werden die gegen Rost schützenden Überzüge einschl. der metall. krit. erörtert. (Farben-Ztg. 33. 329—32. Umschau 32. 418—21.) BARZ.

H. S. Rawdon und **E. C. Groesbeck**, *Wirkung der Untersuchungsmethode auf die Bestimmung der Korrosionsfestigkeit*. Die Korrosionsfestigkeit von 5 Metallen wurde in 6 Lsgg. (n-Lsgg. von HCl , Essigsäure, NaOH , NH_4OH , NaCl u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bestimmt. Die Zus. der Metalle war 1. 98,8% Ni, 0,19% Cu, 0,17% Mn, 0,62% Fe, 0,10% C u. 0,03% Si. 2. 70,1% Ni, 27,8% Cu, 0,33% Mn, 1,65% Fe, 0,10% C u. 0,01% Si. 3. 44,6% Ni, 53,9% Cu, 1,0% Mn, 0,35% Fe, 0,10% C u. 0,02% Si. 4. 28,9% Ni, 69,7% Cu, 0,10% Mn, 0,25% Fe, 1,0% Sn, 0,07% C u. 0,01% Si. 5. 99,9% Cu u. 0,01% Fe. Die angreifenden Lsgg. ließ man auf verschiedene Art auf die Metalle einwirken. Der Korrosionsbetrag u. die Reihe der relativen Korrosionsfestigkeit der 5 Materialien schwankten innerhalb weiter Grenzen für die verschiedenen Verf. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des beschleunigten elektrolyt. Verf. (bei einer sehr niedrigen Stromdichte) u. denen der einfachen Eintauchung war im allgemeinen etwas besser als die zwischen anderen angewandten Verf. u. der Eintauchmethode. Doch kann jetzt noch nicht eine einwandfreie Überlegenheit der elektrolyt. Methode festgestellt werden. Der Grad der Belüftung der korrodierenden Fl. ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Korrosion. Die Ergebnisse bei Lsgg., die mit N_2 entlüftet worden sind, lassen erkennen, daß der Belüftungseffekt auch bei nicht fortlaufend belüfteten Lsgg. vorhanden ist. Beim Sprühvers. trat oft durch Hautbildung eine Korrosionsverminderung ein, während bei der Eintauchmethode die Korrosion ungemindert fortbestand. Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen TAMMANN'S Überlegungen über die Korrosionsfestigkeit binärer metall. fester Lsgg. (Dep. Commerce, Technol. Papers Bureau Standards 22. Nr. 367. 38 Seiten. Sep.) WILKE.

William H. Colvin, übert. von: **Albert H. Ackerman**, Chicago, *Kohlen von Metallen, besonders Stahl*. Das zu kohlene Metall wird bei Ggw. scharf getrockneten Rohphosphates von der ungefähren Zus. geglühter Knochen mit Koks u. Holzkohle erhitzt. Die Kohlung erfolgt bei um 200—250° niedrigeren Temp. als bei den bekannten Verf. (A. P. 1 527 160 vom 20/3. 1924, ausg. 24/2. 1925.) KÜHLING.

Calorizing Co., Pittsburgh, übert. von: **Samuel F. Cox**, Wilkinsburgh, V. St. A., *Kalorisieren von Eisen- und Stahlgegenständen*. Die zu kalorisierenden, d. h. oberflächlich mit Al zu legierenden eisernen Gegenstände werden einer Behandlung unterzogen, bei welcher die Oberflächenschichten der zu kalorisierenden Gegenstände bis zu der Tiefe entkohlt werden, bis zu welcher sie mit Al legiert werden. Man erhitzt zu diesem Zwecke mit Hammerschlag oder Walzenzunder oder erhitzt in raschem Luftstrom. Auf diese Behandlung folgt Beizen der Gegenstände u. Aufbringen des Al in üblicher Weise. (A. P. 1 527 538 vom 7/7. 1923, ausg. 24/2. 1925.) KÜHLING.

Eugen Piwowarsky und **Paul Oberhoffer**, Deutschland, *Eisen und Stahl*. (F. P. 631 077 vom 17/3. 1927, ausg. 14/12. 1927. D. Prior. 18/3. u. 15/7. 1926. — C. 1927. II. 498; 2225 [E. P. 274 457].) KÜHLING.

S. C. Smith, London, *Behandeln von Zinklösungen mit Ammoniumcarbonat*. Zn-Salzlsgg., insbesondere ZnSO_4 - oder ZnCl_2 -Lsgg., die aus Zn-Erzen erhalten worden sind, werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in Ggw. von NH_3 behandelt u. CO_2 wird am besten unter

Druck hindurchgeleitet durch die gekühlte Lsg. Man erhält einen körnigen Nd.; der Zn, CO₂ u. NH₃ enthält u. nach Vertreiben des NH₃ durch Anzünden ZnO ergibt. (E. P. 287 186 vom 18/9. 1926, ausg. 12/4. 1928.) KAUSCH.

Margaret Ada Gregory (Erfinder: Arnold William Gregory), London, *Titan, Wolfram und Tantal aus Erzen.* (Aust. P. 4332/1926 vom 19/10. 1926, ausg. 10/2. 1927. E. Prior. 20/10. 1925. — C. 1926. II. 1580 [E. P. 251 527].) KÜHLING.

Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp Akt.-Ges., Berndorf (N. Ö.) und Allgemeines Deutsches Metallwerk G. m. b. H., Berlin-Oberschoneweide, *Kupfer-Zinklegierung.* (Oe. PP. 108 904 vom 11/9. 1922, ausg. 25/2. 1928. D. Prior. 21/9. 1921. — C. 1923. II. 187 [E. P. 186 337], 108 905 vom 11/9. 1922, ausg. 25/2. 1928. D. Prior. 20/9. 1921. — C. 1923. II. 187 [E. P. 186 336].) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., übert. von: Wilhelm Sander, Essen, *Aluminiumlegierungen.* (A. P. 1 656 502 vom 30/11. 1926, ausg. 17/1. 1928. D. Prior. 21/10. 1925. — C. 1927. I. 1064.) KÜHLING.

Aladar Pacz, Cleveland Heights, V. St. A., *Veredelung von Aluminium-Silicium-Legierungen nach Patent 417773*, dad. gek., daß für die Veredelung Erdalkalimetalle oder Metalle der Erden allein oder in Gemischen untereinander oder mit Alkalimetallen sowie deren im einzelnen Falle geeigneten Verbb., insbesondere Halogenverbb., in den jeweils passenden Mengen verwendet werden, wobei für den Fall, daß in dem Veredelungsmaterial Schwermetallverbb. enthalten sind, zu beachten ist, daß nicht mehr als 2^o/_o Schwermetall in die Legierung übergeht. — Die so veredelten Legierungen können durch mechan. oder therm. Behandlung weiter vergütet werden. (D. R. P. 459 408 Kl. 40d vom 29/1. 1921, ausg. 3/5. 1928. Zus. zu D. R. P. 417773; C. 1925. II. 2029.) KÜHLING.

Budd Wheel Co., übert. von: George L. Kelley, Philadelphia, V. St. A., *Verbesserung der Elastizität von Metallgegenständen.* Die k. bereiteten Gegenstände werden $\frac{1}{2}$ —30 Min. lang bei 95—450°, zweckmäßig 3—4 Min. lang bei 150—200° erhitzt. (A. P. 1 667 476 vom 14/9. 1926, ausg. 24/4. 1928.) KÜHLING.

Walter Baur, Köln-Braunsfeld, *Verfahren, ortsfeste oder schwer bewegliche Gegenstände aus Eisen, Holz oder anderen Werkstoffen mit einem Überzug zu versehen.* (D. R. P. 459 535 Kl. 75c vom 21/5. 1925, ausg. 4/5. 1928. — C. 1927. I. 2478.) FRANZ.

Metallisator Berlin Akt.-Ges., Berlin-Neukölln, übert. von: Robert Hopfelt, Hamburg, *Schützen von Roststäben.* (A. P. 1 663 944 vom 29/1. 1925, ausg. 27/3. 1928. D. Prior. 28/2. 1924. — C. 1925. I. 2654 [D. R. P. 410 158].) KÜHLING.

American Machine & Foundry Co., New Jersey, übert. von: Edwin Ross Millring, Orange, V. St. A., *Verbleien von Metallen.* (A. P. 1 660 847 vom 19/10. 1926, ausg. 28/2. 1928. — C. 1927. II. 2712.) KÜHLING.

Soc. Chimique des Usines du Rhone, Paris, *Korrosionsschutz von kupfernen Apparaten gegen organische Säuren*, insbesondere Essigsäure, die in den Kupferapp. dest., extrahiert, konz., befördert oder sonst bei einer Rk. verwendet wurden. Bei diesen Arbeiten ist für Ausschluß von oxydierenden Substanzen zu sorgen, z. B. durch Zusatz von leicht oxydierbaren Prodd., wie H₃PO₃ oder H₃PO₂ oder deren Salzen, ferner Aldehyden oder Ketonen. Die Ggw. von O₂-haltigen Gasen wird durch Einleiten eines indifferenten Gases, z. B. Wassergas, vermieden, oder die Oberfläche der Fl. wird durch eine Ölschicht vor Sauerstoffzutritt geschützt. (E. P. 284 685 vom 15/9. 1927, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 4/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

IX. Organische Präparate.

Émile Augustin Barbet, Paris, *Vorrichtung zur Herstellung von Formaldehyd.* (A. P. 1 661 063 vom 23/10. 1923, ausg. 28/2. 1928. Belg. Prior. 30/10. 1922. — C. 1925. I. 294 [D. R. P. 403429 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Schwefelkohlenstoff.* (Schwz. P. 123 848 vom 7/11. 1925, ausg. 2/1. 1928. D. Prior. 6/7. 1925. — C. 1926. II. 1786 [E. LEGLER u. P. ESSELMANN].) KAUSCH.

Rheinische Kampferfabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: Siegfried Skraup und Konrad Steinruck, Würzburg), *Darstellung aromatischer Azide*, dad. gek., daß man Diazoverbb. auf Halogenylamine oder deren Sulfonsäurederivv. einwirken läßt. — Das Verf. ermöglicht die Herst. der sehr reaktionsfähigen u. als Zwischenprodd. wertvollen Arylazide in sehr guten Ausbeuten. Z. B. wird zu einer *Diazoniumchlorid*lsg. ein Gemisch von n. NH₃ u. 10^o/_oig. *p-Toluolsulfonchloramid*-

Na-Lsg. u. zum Schluß noch n. NaOH gegeben. Nach mehrstd. Stehen wird das gebildete Azid mit Wasserdampf überblasen u. im Vakuum fraktioniert dest. Man erhält in einer Ausbeute von 90% der Theorie *Phenylazid*, Kp.₃₀ 80°. — Analog lassen sich aus *o*-Methylbenzoldiazoniumchlorid das *o*-Tolylazid, Kp.₁₂ 70—71° — u. aus *p*-Methylbenzoldiazoniumchlorid das *p*-Tolylazid, gelbliches, süßlich riechendes Öl, Kp.₁₂ 72°, gewinnen. — Stumpft man eine wss. Lsg. von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit Na-Acetat ab, gibt noch 1/10 Mol. CH₃CO₂H hinzu u. versetzt mit einer *Chloraminslg.*, hergestellt aus n. NaOCl- u. n. NH₃-Lsg., so fällt sofort das *p*-Nitrophenylazid, gelber Nd. aus. (D. R. P. 456 857 Kl. 12 q vom 11/12. 1925, ausg. 3/3. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung organischer Arsenverbindungen*, dad. gek., daß H₂AsO₃ oder deren Salze zur Einw. gebracht werden auf diazotierte Verb., welche entstanden sind durch Diazotierung der Kondensationsprodd. von Aminoaldehyden bzw. Aminoketonen mit Aminoverbb. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß die empfindlichen CO-Gruppen der Ausgangsstoffe bei der Arsinierung geschützt sind. Die Rk. verläuft im allgemeinen unter Erhaltung der C: N-Doppelbindung im Sinne der folgenden Gleichung:

$$R \cdot C : (N \cdot X) \cdot R_1 \cdot N : N \cdot Cl + H_2AsO_3Na = NaCl + N_2 + R \cdot C : (N \cdot X) \cdot R_1 \cdot AsO_3H_2$$

[wobei R = H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl, R₁ = Rest einer aromat. Verb., X = H, OH, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl usw. sein kann], bisweilen aber auch unter gleichzeitiger Abspaltung der NH₂-Verb. unter unmittelbarer Bldg. von Aldehydo- oder Ketoarsinsäuren im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot C : (NX) \cdot R_1 \cdot N : N \cdot Cl + NaAsO_3H_2 + H_2O = R \cdot CO \cdot R_1 \cdot AsO_3H_2 + NaCl + NH_3 \cdot X + N_2$$

Z. B. löst man das *Phenylhydrizon* des *p*-Aminoacetophenons in n. HCl, diazotiert mit einer wss. 10%ig. NaNO₂-Lsg., setzt eine wss. NaAsO₃H₂-Lsg. hinzu, verkocht, stumpft gegebenenfalls den HCl-Uberschuß ab, filtriert, dunstet die schwach angesäuerte Lsg. im Vakuum ein, extrahiert den Rückstand mit A. u. dampft diesen aus der Lsg. ab. Man erhält so das *Phenylhydrizon* der *Acetophenon-p*-arsinsäure der Zus. CH₃·C: (N·NH·C₆H₅)·C₆H₄·(AsO₃H₂)¹. — Geht man vom *p*-Aminoacetophenonoxim u. verfährt wie oben, so entsteht unmittelbar die freie *Acetophenon-p*-arsinsäure CH₃·CO·C₆H₄·AsO₃H₂. — Das *3*-Nitro-*4*-aminobenzaldehydoxim liefert bei analoger Arbeitsweise das *Oxim* der *4*-Aldehydo-*2*-nitrobenzol-*1*-arsinsäure C₆H₃(AsO₃H₂)¹(NO₂)¹·(CH: NOH)⁴. (D. R. P. 457 122 Kl. 12 o vom 3/11. 1922, ausg. 9/3. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung von Arseninsäuren*. (D. R. P. 459 648 Kl. 12 o vom 9/8. 1917, ausg. 11/5. 1928. — C. 1924. II. 1272 [F. P. 562460].) SCHOTTL.

August Albert, München, *Darstellung von Derivaten organischer Arsenverbindungen*. (D. R. P. 459 649 Kl. 12 o vom 14/3. 1919, ausg. 12/5. 1928. — C. 1924. II. 1273 [Oe. P. 96689, Schwz. P. 103775 usw.])

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Daimler** und **Gerhard Balle**, Höchst a. M.), *Herstellung von n*-butylierten *Naphthalin-β*-sulfonsäuren aus *Naphthalin-2*-sulfonsäure u. *n*-Butylalkohol in Ggw. von konz. H₂SO₄, dad. gek., daß man die Kondensation bei 75° nicht überschreitenden Temp. vornimmt. — Man erhält so Prodd., die auf Textilien wesentlich weniger substantiv wirken als die durch Einw. von *n*-Butylalkohol auf *Naphthalin-2*-sulfonsäure bei Ggw. von überschüssiger H₂SO₄ bei 90—120° gewonnenen *Butylnaphthalinsulfonsäuren* bzw. deren Na-Salze (hierzu vgl. E. P. 246817 u. F. P. 608949; C. 1927. I. 181), die bei Verwendung als Färbereihilfsmittel die Textilien stark angilben. Z. B. wird *Naphthalin* in üblicher Weise durch Monohydrat in die *2*-Sulfonsäure übergeführt, diese mit Monohydrat gemischt u. auf 60—70° heruntergekühlt. Nach Zugabe von *n*-Butylalkohol wird längere Zeit gerührt, dann 12 Stdn. bei gleicher Temp. gehalten u. die unten sitzende unverbrauchte H₂SO₄ abgezogen. Die obenauf schwimmende *Sulfonsäure* verarbeitet man in üblicher Weise auf *Na*-Salz. — Bei Verwendung der doppelten Menge *n*-Butylalkohol wie vorher, dauert das Nachrühren entsprechend länger. Die Abtrennung der *n*-Butyl*naphthalin-β*-sulfonsäuren wird in beiden Fällen durch vorherigen Zusatz von W. erleichtert. Sie wird entbehrlich, wenn man die Menge des Monohydrats reduziert u. die Schmelze im ganzen neutralisiert. Die *Na*-Salze, fast farblos, arom., riechendes Pulver, sind in k. W. bis zu einer Höchstkonz. von ca. 25% ll. Verd., 1—5%/₀₀ig. Lsgg. haben sehr starke *Netz*- u. *Schaumwrgk.* u. sind als *Textilhilfsmittel* vielfacher Anwendung fähig. (D. R. P. 459 605 Kl. 12 o vom 19/3. 1926, ausg. 8/5. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Winfried Henrich** und **Max Hardtmann**, Wiesdorf), *Darstellung von sauren Schwefelsäureestern oxyalkylierter kernhydroxyhaltiger Verbindungen der aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man Oxyalkyläther von Phenolen, Naphtholen oder Oxyanthracenen mit sulfonierenden Mitteln behandelt. — Die als Zwischenprodd. für Farbstoffe in Betracht kommenden Schwefelsäureester erhöhen die Löslichkeit der aus ihnen erhaltlichen Farbstoffe ganz wesentlich u. ziehen in vorzüglicher Weise auf *Kunstseide* unter Bldg. wertvoller Färbungen auf. Zur Sulfonierung eignen sich konz. H₂SO₄ oder Cl·SO₂H. Z. B. wird in wss. NaOH gel. *3-Nitro-1-oxy-1-methylbenzol* mit *Glykolchlorhydrin* versetzt, einige Stdn. unter Rückfluß gekocht, das ausgeschiedene Öl mit Na₂CO₃-Lsg. geschüttelt, abgeschieden u. getrocknet, wobei es zu gelblichweißen Krystallen, F. 40°, erstarrt. Der *Oxyäthyläther* wird in H₂SO₄ 66° Bé eingetragen, wobei die Temp. auf 50° steigt. Nach kurzem Stehen gießt man die M. in Eiswasser u. salzt die klare Lsg. mit KCl aus. Das *K-Salz* des Schwefelsäureesters des *3-Nitro-1-methylbenzol-4-oxyäthyläthers* von der Zus. C₉H₇(CH₃)¹·(NO₂)³·(O·CH₂·CH₂·O·SO₂·OK)⁴, gelblich-weiße Krystalle, ist in W. ll. Die aus ihm durch Red. erhaltliche *3-Aminoverb.* läßt sich diazotieren u. mit *β-Naphthol* zu einem l. blauen *Azofarbstoff* kuppeln. Ebenso kann man diese Verb. mit *p-Nitrodiazobenzol* zu einem gut l. gelbstichig roten, sich zum Färben von *Acetateide* eignenden *Azofarbstoff* kuppeln. — In analoger Weise erhält man aus *2-Oxyäthylloxynaphthalin* das *Na-Salz* des sauren Schwefelsäureesters des *2-Oxyäthyl-naphthalins* C₁₀H₇·(O·CH₂·O·SO₂·ONa)², weiße Blättchen, — u. aus dem *α-1-Naphthyl-α,β,γ-trioxypropyläther* über das Ca-Salz das *Na-Salz* der *1-Naphthylglycerinschwefelsäure* C₁₀H₇·(O·CH₂·[OH]·CH[OH]·CH₂·O·SO₂·Na)¹, zahlfl., ll. M., — während der aus *1-Oxyanthracen* u. *Glykolchlorhydrin* erhaltliche *Oxyäthyläther*, aus A. graubraune Krystalle, F. 117—118°, das *Na-Salz* des sauren Schwefelsäureesters des *1-Oxyäthylloxyanthracens* C₁₄H₉·(O·CH₂·CH₂·O·SO₂·ONa)¹ liefert. Er ist ein in W. mit brauner Farbe ll. grauschwarzes Pulver. (D. R. P. 443 340 Kl. 12 q vom 26/6. 1923, ausg. 3/5. 1928. E. P. 266 940 vom 4/5. 1926, ausg. 31/3. 1927. F. P. 616 100 vom 12/5. 1926, ausg. 22/1. 1927. Schwz. P. 122 067 vom 30/4. 1926, ausg. 16/8. 1927 u. Schwz. P. 124 474 [Zus.-Pat.] vom 30/4. 1926, ausg. 1/2. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Winfried Henrich** und **Max Hardtmann**, Wiesdorf b. Köln a. Rh., *Darstellung von sauren Schwefelsäureestern oxyalkylierter kernhydroxyhaltiger Verbindungen der aromatischen Reihe*. (A. P. 1 644 524 vom 21/6. 1926, ausg. 4/10. 1927. D. Prior. 25/6. 1923. — vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Howards & Sons Ltd., Essex, und **John William Blagden**, London, *Herstellung von Hexahydroderivaten der Chinaalkaloide*. Zu dem Ref. nach E. P. 250380 u. F. P. 613797 (C. 1927. I. 1889) ist nachzutragen, daß das *Hexahydrocinchonidin*, weißliches, bei 60—63° schm. Pulver, in W. leichter als das *Cinchonidin*, aber nicht so l. wie das *Hexahydrochinin* ist; wird durch Luft oxydiert, reduziert KMnO₄-Lsg. unter Bldg. einer tief gelbgrünen Färbung u. neutrale AgNO₃-Lsg. bereits in der Kälte. Die Salze sind in W. sl. (D. R. P. 459 308 Kl. 12 p vom 24/3. 1926, ausg. 1/5. 1928. E. Prior. 24/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Johann Abraham von Wülfing, Berlin, und **Albert Busch**, Braunschweig, *Herstellung von wasserlöslichen Kieselsäure-Eiweißverbindungen*. (E. P. 284 450 vom 11/1. 1927, ausg. 23/2. 1928. — C. 1927. I. 1750.)

SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Grohn, *Zur Bestimmung des Begriffes „Farbstoff“*. Vf. stimmt VAN WÜLLEN-SCHOLTEN (vgl. C. 1928. I. 1716) hinsichtlich der Definition des Wortes „Farbstoff“ nicht zu. Selbst unter Chemikern wird „Farbstoff“ nicht einheitlich gebraucht. Alte Definitionen müssen die modernen Forschungsergebnisse berücksichtigen, woraus sich eine Wandlung mancher Begriffe in Wissenschaft u. Technik von selbst ergibt. (Farben-Ztg. 33. 1600—01.)

BARZ.

A. Ruthardt, *Dezimalklassifikation der Farben*. Vf. schlägt eine von der OSTWALD-schen Bezeichnungsweise abweichende Dezimalklassifikation der Farben vor, nach welcher sich alle Farben, harmon. u. disharmon., dezimaltechn. bezeichnen u. ordnen lassen. Die erste Klassifikation erfolgt nach dem Grundton durch die 1. Ziffer der

Gesamtnummer, die zweite nach der Tonstärke durch die 2. Dezimalstelle. (Farbe u. Lack 1928. 116. Berlin.) BARZ.

F. T. Herndl, *Moderne Methoden des Lederfärbens*. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die Methoden der Lederfärberei bei verschiedenartigen Ledern. (Chem. Age 18. Dyestuffs Monthly Suppl. 35—37.) STATHER.

M. C. Lamb, *Farben und Fertigmachen von Leder*. (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 47—49. — C. 1928. I. 2336.) SÜVERN.

Hans Wolff, *Beiträge zur Kenntnis der Pigmente*. I. Mitt. Carbonat- u. Sulfatbleiweiß haben als bas. Pb-Salze sehr viel Ähnlichkeit in ihrem technolog. Verhalten. Diese Ähnlichkeit betrifft den Ölbedarf der trockenen Pigmente, die Trocknungsgeschwindigkeit u. die mechan. Eigg. der Farbfilme. Unterschiede zwischen Carbonat- u. Sulfatbleiweiß zeigen sich in der Deckfähigkeit, in der Korngröße u. bei höherem Ölgeh. in der Reißfestigkeit u. -dehnung. Feucht angeriebenes Carbonatbleiweiß ruft im Gegensatz zu Sulfatbleiweiß starkes Rosten hervor, was anscheinend hauptsächlich durch eine gewisse Kohlensäuretension bei Ggw. von Feuchtigkeit verursacht wird. (Farben-Ztg. 33. 1343—46. Berlin.) BARZ.

Hans Hadert, *Zeitungsfarben und Tiefdruckfarben im Lichte der Vergrößerung*. Vf. bespricht die verschiedenen, für Zeitungsfarben verwendeten Ruße u. betont die Vorzüge der reinen, ungeschönten Druckfarben gegenüber den gebläuten u. gebräunten Farben. Zum Schluß kurze Erörterung der Bestandteile der Tiefdruckfarben. Zahlreiche Abb. ergänzen die Ausführungen. (Farbe u. Lack 1928. 118—19. 129—130. 131.) BARZ.

Friedrich Müller, *Die potentiometrischen Indikatoren bei der Herstellung von Azofarbstoffen*. Wie die Unters. der Kupplung von *p*-Nitranilindiazoniumchlorid, O₂N·C₆H₄·N₂·Cl, mit β -Naphthol, Naphthol AS, Naphthionat, Schaeffer-Salz u. G-Salz zeigt, läßt sich die Herst. von Azofarbstoffen potentiometr. so verfolgen, daß bei schnell u. quantitativ verlaufenden Kupplungsprozessen der Endpunkt der Rk. durch einen Potentialsprung einer in die Lsg. eingetauchten Indicatorelektrode angezeigt wird. Die Potentialkurven lassen sich gut aufnehmen, wenn man sich für die Potentialmessungen des TRÉNELSchen (C. 1925. I. 412) Kompensationsapp. bedient. (Ztschr. Elektrochem. 34. 63—66. Dresden, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

A. Eibner, *Zur Frage der negativen Katalyse als Mittel zur Verbesserung des Öltrocknens*. Unter Hinweis auf die Ausführungen von SCHEIBER (vgl. C. 1928. I. 753. 2668) wird das Problem der negativen Katalyse an Hand histor. Betrachtungen u. neuer Verss. krit. beleuchtet. (Farben-Ztg. 33. 1222—24. München.) BARZ.

L. Klumpp, *Adsorption, Adhäsion, Kohäsion*. (Vgl. C. 1928. I. 1716.) Vf. kritisiert die von SCHEIFELE (C. 1928. I. 119) gegen den üblichen Sprachgebrauch angewandten Bezeichnungen „Adhäsion“, „Adsorption“ u. „Kohäsion“, worauf letzterer kurz erwidert. (Farben-Ztg. 33. 1346—47.) BARZ.

Raymond Jacques, *Über die Analyse von Graphitgrundfarben*. 25 g der Farbe werden mehrmals mit Ä. extrahiert. Die äth. Lsg. wurde nach dem Filtrieren destilliert mit 100 ccm W. in Ggw. von Sn-Granalien u. das Destillat in einem graduerten Gefäß aufgefangen. Rückstand Terpentin. Der Nd. wurde gewogen bei 105°. In einem Teil der Glühverlust bestimmt. Ein anderer wird mit HCl (1,19) gekocht, der Rückstand gewogen (Graphit + Unl.). Durch Glühen geht der Graphit weg. Das Unl. wurde im Pt-Tiegel mit HF + H₂SO₄ behandelt, Verlust SiO₂. Dieser Rückstand geht bis auf BaSO₄ beim Schmelzen mit KHSO₄ in Lsg. (Al₂O₃ + Fe₂O₃). Eine Analyse ergab Farbe in Pulver 45,0%, Terpentin 48,5%, Essenz 6,5%. Die Zus. des Farbpulvers war 30 Graphit, 12,5 Fe₂O₃ + Al₂O₃, 12 SiO₂, 0,2 CaO, 0,1 MgO, 30,8 ZnO, 14,2 ZnCO₃, Glühverlust 35,0%. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 10. 98—100.) ENSZLIN.

—, *Britischer Standard für nicht absetzende Mennige*. In 8 Punkten werden die Ansprüche an Mennige nach Eigg., Ölbeständigkeit, Geh. an Oxyden des Pb u. an groben Partikeln, Ölabsorption, Farbton, W.-Geh. u. wasserl. Anteilen festgelegt. (Farbe u. Lack 1928. 105.) KÖNIG.

Hermann Heinrichs, *Die Eisenbestimmung in der Mennige*. Vf. kritisiert die gebräuchlichen Verff. zur Fe-Best. in Bleimennige, die nicht zu einheitlichen Resultaten führen. Verss. ergaben, daß beim Lösen der Mennige in verd. HNO₃ unter Zusatz eines Red.-Mittels oft 70—80% der Gesamt-Fe-Menge als HCl-löslicher Rückstand verbleiben. Somit liegt in der Mennige der Hauptanteil des vorhandenen Fe als ein in verd. HNO₃ unl. Eisenoxyd vor. Ferner wird bei der Fällung des Bleis als Sulfat ein Teil des Fe mitgerissen, u. zwar besonders viel, wenn die HCl-saure Fe-Lsg. vor

der Ausfällung des Pb-Sulfats mit der salpetersauren Pb-Lsg. vereinigt wurde. Es wird ein Analysengang zur Vermeidung dieser Fehler beschrieben, der darauf beruht, daß die Mennige durch Kochen mit reiner konz. HCl u. Hydrazinhydrochlorid in Bleichlorid übergeführt wird; dieses wird in h. W. gelöst, worauf sich beim Erkalten der größte Teil des Bleichlorids ausscheidet. Man läßt über Nacht stehen, saugt das auskrystallisierte Bleichlorid durch ein gehärtetes Filter ab, wäscht mit wenig verd., k. HCl u. dampft das Filtrat auf etwa 30 cem ein. Aus dieser Lsg. scheidet sich beim Verdünnen auf 100 cem u. Stehen noch einmal eine gewisse Menge PbCl₂ ab. Nach dem Filtrieren u. der Oxydation der Lsg. kann man das Fe durch NH₄OH fallen u. schließlich in eine zur colorimetr. Best. geeignete Lsg. bringen. In einem Blindvers. dampft man die gleichen Mengen HCl u. W., wie sie für die Lsg. der Mennige in Anwendung kamen, stark ein, fällt mit NH₄OH, löst in der gleichen Menge HCl u. benutzt die Lsg. zur Herst. der colorimetr. Vergleichsfl. Die nach dieser Methode erhaltenen Fe-Werte liegen erheblich höher, als sie nach den bisher üblichen Verff. sich ergeben u. stimmen gut überein. — Vf. diskutiert im Interesse der Glasindustrie die Frage nach dem höchstzulässigen Fe-Geh. einer guten Krystallglasmennige u. schlägt vor, Prodd. mit Fe-Gehh. bis zu 0,005% als „Spezial-Krystallmennige“ u. solche mit Gehh. bis zu 0,01% Fe₂O₃ als „Krystallmennige“ zu bezeichnen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 450—53. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatsforschung.) SIEBERT.

Marcelle Barraud, *Kritische Prüfung des Verfahrens zur Analyse von Bordeaux-Terpentinöl*. Die Methode der Prüfung von Terpentinöl auf Reinheit mit Hilfe der durch Zusatz von konz. H₂SO₄ zu einer bestimmten Menge erhaltenen Temp.-Erhöhung ist sehr ungenau, wenn nicht frisch dest. Öle verwendet werden. Vf. schlägt vor, die Best. mit dem ersten Fünftel des Destillats vorzunehmen, in welchem sich meist das Verfälschungsmittel befindet. Auf diese Weise kann Verfälschung von 2,5% an nachgewiesen werden. Die Vers.-Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, für eine Reihe von Terpentinölen u. Terpentinersatzölen werden die normalen Erhitzungstemp. angegeben. (Bull. Inst. Pin 1928. 73—76.) ELLMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erzeugung echter Färbungen*. Die mit Trisazofarbstoffen aus Aminosalicylsäure oder Aminokresotinsäure als Anfangskomponente u. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure als Endkomponente gefärbte Faser wird mit Cu-Verbb. nachbehandelt. Man färbt Baumwolle mit dem Trisazofarbstoff aus diazotierter p-Aminosalicylsäure u. 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, diazotieren, Kuppeln mit 1-Naphthylamin, diazotieren u. Vereinigen mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure u. behandelt dann mit CuSO₄, man erhält sehr echte blaue Färbungen. An Stelle der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure kann man ihre Substitutionsprodd. verwenden. (E. P. 285 442 vom 15/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 16/2. 1927.) FRANZ.

Paul Karrer, Zürich, *Darstellung von Baumwollfasern, die sich direkt durch saure Farbstoffe anfärben lassen*. (D. R. P. 459 200 Kl. 8m vom 16/12. 1925, ausg. 28/4. 1928. Zus. zu D. R. P. 438 324; C. 1927. I. 1391. — C. 1927. I. 2358.) FRANZ.

Eclipse Textile Devices Inc., V. St. A., *Färben von Garn*. Das auf einem perforierten Kern aufgewickelte Garn (Bobine) wird in der Weise gefärbt, daß man die Farbflotte von außen nach innen oder von innen nach außen durchsaugt. (F. P. 630 565 vom 8/3. 1927, ausg. 5/12. 1927. A. Prior. 8/4. 1926.) FRANZ.

Eclipse Textile Devices Inc., V. St. A., *Verfahren zum örtlichen Färben von Garn*. Man spritzt die Farbflotte an den gewünschten Stellen in das auf eine hohle perforierte Achse aufgewickelte Garn (Bobine) u. schleudert dann die Bobinen unter einem solchen Winkel, daß die Farbflotte nur die gewünschten Teile anfärbt, die übrigen aber ungefärbt läßt. (F. P. 630 564 vom 8/3. 1927, ausg. 5/12. 1927. A. Prior. 8/4. 1926.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Beizen und Färben von Celluloseestern und -äthern*. Man behandelt Celluloseesterfaser vor dem Beizen mit Quellungsmitteln, beizt dann mit einem Beizenfarbstoff und färbt. Als Quellungsmittel verwendet man Ameisen-, Essig-, Glykol-, Milchsäure, A., Aceton, Diacetonalkohol, Diacetin, Phenole, Thiocyanate, Isothiocyanate, Harnstoff, Thioharnstoff, Thiourethane, Guanidine usw. Man behandelt Celluloseacetatseide mit einer 20%ig. Lsg. von NH₄-Thiocyanat, wäscht, geht in eine Lsg. von FeCl₃, nach dem Abquetschen u. Waschen behandelt man mit einer verd. Lsg. von NH₃ u. färbt mit einer Lsg. von Hämatinkristallen; man erhält ein volles Schwarz. Man behandelt Celluloseacetatseide mit einer 20%ig. Lsg. von Ameisensäure, quetscht ab, wäscht u. geht in eine Lsg. von CrCl₃, nach dem Waschen färbt man mit

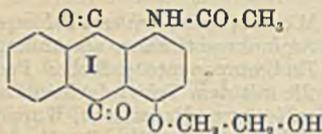
Heliotrop DH, man erhält rötlich violette Färbungen. (E. P. 285 948 vom 12/11. 1926, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Ätzen von Färbungen auf Celluloseacetatseide*. Man verwendet Ätzipasten mit einem Gehalt an Zinksulfoxylaldehyd u. erforderlichenfalls eine Säure oder säureliefernde Stoffe wie Weinsäure, Ameisensäure oder ein Alkali. Man kann hiernach Weiß- und Buntätzen herstellen. (E. P. 285 973 vom 23/11. 1926, ausg. 23/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Theodor Kirch-eisen, Dessau), *Färben von Acetatseide*. (D. R. P. 459 823 Kl. 8m vom 24/1. 1926, ausg. 12/5. 1928. Zus. zu D. R. P. 446 541; C. 1928. I. 850. — C. 1927. II. 2716 [F. P. 627 168].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., James Baddiley, Percy Chorley und Rainald Brightman, Blackley, Manchester, *Färben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose*. Man färbt mit sekundären Disazofarbstoffen aus diazotierten Aminoazoverbb. u. N-Substitutionsprodd. der 2-Amino-8-naphtholsulfonsäuren. Als Anfangskomponenten enthalten die Farbstoffe m-Xylidin-5-sulfosäure, Aminosalicylsäuren, als Mittelkomponenten m-Amino-p-kresolmethyläther, 1-Naphthylamin oder man verwendet p-Aminoazobenzol-p-sulfosäuren; als Endkomponenten werden 2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 8-Oxy-2,2'-dinaphthylamin-3,6-disulfosäure, 2-o-Methoxyphenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-(2',4'-Dinitro)-phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-Äthylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, 2-Benzoylamino-8-naphthol-6-sulfosäure usw. verwendet. Die Farbstoffe färben Viscosekunstseide in sehr gleichmäßigen blauen, braunen, violetten u. schwarzen Tönen an. (E. P. 287 010 vom 8/9. 1926, ausg. 5/4. 1928. Zus. zu E. P. 281 410; C. 1928. I. 1718.) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, *Färben und Bedrucken von Cellulosederivaten*. Zum Färben verwendet man Farbstoffe, bei denen ein Arylkern durch ein O- oder S-Atom mit einer aliph. Seitenkette mit einer oder mehreren OH-Gruppen verbunden ist. Man erhält diese Verb. durch Einwirkung von Äthyl-, Propyl-, Glycerin-, Epichlorhydrinen auf Phenole oder Thiophenole. Der in W. unl. Farbstoff aus *Anthrachinon-1-mercaptan* u. *Äthylenchlorhydrin* färbt in wss. Dispersion *Celluloseacetatseide* gelb, mit *Glycerin-α-chlorhydrin* erhält man einen in W. l. gelb färbenden Farbstoff. Läßt man auf die Diazoverb. von 1-Amino-4-oxyanthracinon Kaliumthiocyanat ein-



wirken, erhitzt das Prod. in Ggw. von CH₃OH mit NaOH, kondensiert das erhaltene Mercaptan mit Glycerin-α-chlorhydrin u. erhitzt nach dem Reduzieren mit Hydrosulfit zur Leukoverb. mit Methylamin unter Rückfluß, so erhält man einen Farbstoff (I), der Celluloseacetat gelb färbt. *1-Acetylamino-4-oxyanthracinon* gibt mit *Äthylenchlorhydrin* einen goldgelb färbenden Farbstoff. Ebenfalls gelbe Färbungen liefert der Farbstoff aus *Chloranthrapyridon* u. *Monothioglycerin*. (E. P. 285 969 vom 25/11. 1926, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London und Henry Charles Olpin, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseestern und -äthern*. Man färbt mit den Schwefelsäureestern von Anthrachinonylaminoalkoholen oder ihren Substitutionsprodd. Die Schwefelsäureester erhält man durch Behandeln der entsprechenden Alkohole mit H₂SO₄ oder Oleum, durch die Einwirkung von Schwefelsäureestern von Aminoalkoholen auf Leuko-oxyanthracinone u. darauffolgende Oxydation der Leukoverb., oder durch den Ersatz von Cl, NO₂, CH₃O usw. durch Behandeln mit Schwefelsäureestern der Aminoalkohole. Die Alkohole erhält man durch Einwirkung von Halogenhydrinen, wie Äthylen-, Propylen- oder Glycerinchlorhydrin, auf Amino- oder monosubstituierte Aminoderiv. des Anthrachinons oder seiner Substitutionsprodd. Die Schwefelsäureester oder ihre Salze haben Affinität zur tier. Faser aber nicht zur pflanzlichen Faser. Der Schwefelsäureester des 1-β-Oxyäthylaminoanthrachinons färbt scharlach, der des 1-β-Oxyäthylamino-2-methylanthrachinon scharlach, der des 1-β-Oxyäthylamino-4-oxyanthracinon violett der des 1-β-Oxyäthylamino-4-aminoanthrachinon blaviolett, der des 1-β-Oxyäthylamino-2-brom-4-aminoanthrachinon blaviolett, der des 1-β-Oxyäthylamino-4-methylaminoanthrachinons blau, der des 1,4-Di-β-oxyläthylaminoanthrachinon blau u. der des 1,5-Di-β-oxyläthylaminoanthrachinon blautichig rot. Zum Färben löst man das Na-Salz des Schwefelsäureesters in W., versetzt mit Essigsäure u. färbt Celluloseacetatseide unter Erwärmen auf 75—80°. (E. P. 285 641 vom 9/2. 1927, ausg. 15/3. 1928.) FR.

Henry Dreyfus, London, *Färben und Bedrucken von Celluloseestern oder -äthern*. Man behandelt die Cellulosederivv. mit einem Quellungsmitel u. dann mit einer wss. Dispersion eines unl. oder nahezu unl. mit einem Dispersionsmittel vorbehandelten organ. Farbstoffes. Als Quellungsmitel verwendet man Ameisensäure, Essigsäure, Glykol-, Milchsäure, A., Aceton, Diacetonalkohol, Diacetin, Phenol, Thiocyanate. Man behandelt Celluloseacetatseide mit einer 20^o/_oig. Ameisensäure u. geht dann in eine Farbflotte aus dem mit sulfonaphthalinricinusölsäurem Na dispergierten 1-Oxy-4-aminoanthrachinon, man erhält blaurote Färbungen. Man behandelt ein Gewebe aus Celluloseacetat mit einer Lsg. NH₃-Thiocyanat u. färbt mit einer Dispersion von Aminozobenzol, nach dem Waschen wird auf der Faser diazotiert u. hierauf mit einer Lsg. von Dimethylanilin u. sulforicinusölsäurem Na entwickelt, man erhält scharlachrote Färbungen. (E. P. 285 942 vom 23/10. 1926, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

Akt.-Ges. Cilander, übert. von: **Hermann Müller**, Herisau, Schweiz, *Erzeugung von Webereimustern in Geweben*. (A. P. 1 660 042 vom 25/2. 1926, ausg. 21/2. 1928. D. Prior. 20/1. 1926. — C. 1927. II. 642 [F. P. 612 150].) FRANZ.

Morris Charles Lamb, Bermondsay, *Färben von Leder*. (D. R. P. 459 599 Kl. 8m vom 6/6. 1925, ausg. 15/5. 1928. E. Prior. 27/4. 1925. — C. 1927. I. 1373 [E. P. 255 555].) FRANZ.

J. R. Geigy A.-G., Basel, übert. von: **Hermann Müller**, Basel, *Druckpaste*. (A. P. 1 615 908 vom 19/9. 1924, ausg. 1/2. 1927. D. Prior. 22/10. 1923. — C. 1924. II. 2421 ([D. R. P. 400 684].) FRANZ.

Firma Ed. Strache, Warnsdorf, Böhmen, *Mehrfarbig leuchtende Bilder und Schriften*. Die mit Leuchtfarbe zu überziehenden Flächen werden stellenweise mit einem Unterdruck versehen, darauf eine Leuchtfarbe aufgedruckt, nun eine andere Stelle mit einem andersfarbigen Unterdruck versehen, eine andere Leuchtfarbe aufgedruckt usw. (Oe. P. 109 485 vom 2/9. 1926, ausg. 25/4. 1928.) KÜHLING.

Consortium Electro-Chimique de France, Bayonne, übert. von: **J. J. Tardan**, Ciboure, Frankreich, *Mennige*. (E. P. 283 898 vom 18/1. 1928, Auszug veröff. 14/3. 1928. Prior. 19/1. 1927. — C. 1928. I. 739 [F. P. 627 776].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Kirchen**, Dessau und **Johannes Gürtler**, Offenbach a. M.), *Erzeugung von Azofarbstoffen im Druck*. (D. R. P. 459 902 Kl. 8n vom 1/5. 1926, ausg. 14/5. 1928. Zus. zu D. R. P. 446 541; C. 1928. I. 850. — C. 1927. II. 2716 [F. P. 627 168].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gelbe Azofarbstoffe*. (F. P. 633 869 vom 4/5. 1927, ausg. 6/2. 1928. — C. 1927. II. 2717 [A. P. 1644003].) FR.

Chemische Fabrik Rohner Akt.-Ges., Pratteln, Schweiz, *Schwarze Azofarbstoffe*. (F. P. 632 577 vom 2/8. 1926, ausg. 11/1. 1928. — C. 1927. II. 2577 [E. P. 275 147].) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotiertes 4-Aminodiphenylamin mit einer oder mehreren Alkyl-, Alkyloxy- oder Halogengruppe mit einem Arylid der 2,3-Oxynaphthoesäure. Man tränkt Baumwollgarn mit der Lsg. des 4'-Chlor-2'-methylanilids der 2,3-Oxynaphthoesäure u. entwickelt mit der Lsg. des diazotierten 4-Amino-3,4-dimethoxydiphenylamins, man erhält grünstichigblaue bäu. u. lichtechte Färbungen. Das 1-Naphthalid der 2,3-Oxynaphthoesäure gibt mit diazotiertem 4-Amino-3-methyl-4'-methoxydiphenylamin indigoblaue, mit diazotiertem Tribrom-4-aminodiphenylamin rotstichig violette Färbungen. (E. P. 286 274 vom 2/3. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 2/3. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen zum Färben von Celluloseestern und Wolle*. Man vereinigt die Diazoverbb. des 2,4,6-Trinitro-1-aminobenzol, seiner Homologen oder Substitutionsprodd. mit den N-Alkyl-, N-Aralkyl- oder N-Arylanilinsulfonsäuren oder ihren Homologen u. Substitutionsprodd. Die Farbstoffe färben Celluloseacetatseide in wasch-, wasser- u. lichtechten Tönen. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem 2,4,6-Trinitro-1-aminobenzol u. N-Alhyl-N-4'-sulfohenzyl-3-toluidin färbt Celluloseacetatseide unter Zusatz von Glaubersalz u. Essigsäure wasch-, wasser- u. sehr lichtecht marineblau, Wolle aus saurem Bade blauschwarz. Mit N-Methyl-N-4'-sulfohenzylanilin erhält man einen Celluloseacetat blaustichig violett, mit N-4'-sulfohenzyl-2-toluidin, N-Dimethylanilin-3-sulfonsäure oder Diphenylaminsulfonsäure ähnliche Farbstoffe. (F. P. 634 620 vom 18/5. 1927, ausg. 22/2. 1928. D. Prior. 19/5. 1926.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Fritz Straub**, **Guillaume de Montmolin**, **Joseph Spieler** und **Christoph von Planta**,

Basel, *Chromverbindungen von Azofarbstoffen.* (A. P. 1 656 844 vom 1/6. 1925, ausg. 17/1. 1928. Schwz. Prior. 17/6. 1924. — C. 1926. I. 1037 [E. P. 235 862].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Disazofarbstoffen.* Man kuppelt 1 Mol. eines tetrazotierten Diamins mit Carboxylgruppen in o-Stellung zu den NH₂-Gruppen mit 2 Moll. einer Acetessigsäurearylidsulfonsäure, oder man kuppelt 1 Mol. eines diazotierten Amins mit einer Carboxylgruppe in o-Stellung zur NH₂-Gruppe mit 1 Mol. einer Acetessigsäurearylidsulfonsäure u. führt den so erhaltenen Monoazofarbstoff durch Behandeln mit COCl₂, Thiophosgen, CS₂ in einen Disazofarbstoff über. Die Farbstoffe färben Baumwolle oder Viscoseseide in klaren gelben, orangen oder braunen lichtechten Tönen; die Färbungen können mit Metallsalzen nachbehandelt werden. Man vereinigt 1 Mol. tetrazotierte 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff-3,3'-dicarbonsäure mit 2 Moll. Acetessig-o-chloramylidsulfonsäure, der Farbstoff färbt Baumwolle grünstichiggelb, Viscoseseide reingelb, die Färbungen werden durch Behandeln mit Cu-Salzen sehr echt. 1 Mol. der tetrazotierten 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure liefert mit 2 Moll. Acetessig-1-naphthalid einen Farbstoff, der Baumwolle gelb, Viscoseseide orangegelb färbt, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen werden die Färbungen braunstichiggelb. In dem Monoazofarbstoff aus 5-Nitro-2-aminobenzoesäure u. Acetessig-o-anisididsulfonsäure reduziert man die Nitrogruppe u. behandelt das Prod. mit COCl₂; der erhaltene Disazofarbstoff färbt Baumwolle u. Viscoseseide goldgelb, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen werden die Färbungen reingelb; verwendet man an Stelle des COCl₂, Thiophosgen oder CS₂, so erhält man gelbbraun färbende Farbstoffe, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen gehen die Färbungen in braun über. (E. P. 285 812 vom 15/2. 1928, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 21/2. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von substantiven Disazofarbstoffen.* Man vereinigt tetrazotierte 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure oder ihre Derivv. mit 1 Mol. einer Arylnaphthylaminsulfonsäure u. 1 Mol. einer anderen Kupplungskomponente mit einer Sulfo-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino- oder Ketomethylengruppe; die Kupplung kann nacheinander u. in Ggw. von Pyridin erfolgen. Die Echtheit der Färbungen kann durch Nachbehandeln mit Metallsalzen verbessert werden. Tetrazotierte 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure liefert in alkal. Lsg. u. in Ggw. von Pyridin mit 2 Moll. 1-Phenylamino-8-naphthol-4-sulfonsäure einen Baumwolle blau färbenden Farbstoff, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen werden die Färbungen grünstichiger u. wasch- u. lichtechter. Durch Vereinigen der Tetrazoverb. mit 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure u. 1 Mol. 1-Naphthol-5-sulfonsäure erhält man einen rotstichig violett färbenden Farbstoff, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen werden die Färbungen blauviolett. Mit 1 Mol. 1-Phenylamino-8-naphthol-4-sulfonsäure u. 1 Mol. Sulfoacetessigsäure-o-anisidid liefert die Tetrazoverb. einen graublau färbenden Farbstoff, dessen Färbungen durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen rein grün werden. (E. P. 286 717 vom 1/3. 1928, Auszug veröff. 2/5. 1928. Prior. 10/3. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung trockener, fester, beständiger Diazverbindungen.* (Schwz. PP. 124 255, 124 256, 124 257, 124 258, 124 260 vom 29/1. 1926, ausg. 16/1. 1928. D. Prior. 30/1. 1925; 124 254, 124 259 vom 29/1. 1926, ausg. 1/2. 1928. D. Prior. 30/1. 1925. Zus. zu Schwz. P. 121311; C. 1927. II. 3104. — C. 1927. I. 816 [A. P. 1607462].) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Wilhelm Herzberg,** Berlin-Wilmersdorf, und **Gerhard Hoppe,** Berlin-Treptow, *Herstellung von Coeruleinsulfosäuren.* (A. P. 1 656 483 vom 20/4. 1926, ausg. 17/1. 1928. D. Prior. 7/5. 1925. — C. 1927. I. 1228 [E. P. 251 968].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe.* (Oe. P. 108 683 vom 8/4. 1926, ausg. 25/1. 1928. D. Prior. 17/4. 1925. — C. 1927. II. 335 [F. P. 618 309].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Anthrachinonabkömmlingen.* (Oe. P. 108 682 vom 8/4. 1926, ausg. 25/1. 1928. D. Prior. 17/4. 1925. — C. 1927. II. 335 [F. P. 618 309].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von 1-Arylamino-4-aminoanthrachinonfarbstoffen für Celluloseester oder -äther.* Man kondensiert 1-Oxy- oder 1-Alkyloxy-4-aminoanthrachinon oder 1,4-Diaminoanthrachinon mit aromat. Diaminen, wie Phenylendiamin, Naphthylendiamin, Benzidin oder ihre Substitutionsprodd. Die Farbstoffe färben Celluloseester oder -äther oder Lacke, durch

Sulfonieren erhält saure Wollfarbstoffe. Durch Kondensation von *1-Methoxy-4-aminoanthrachinon* mit *p-Phenylendiamin* in Ggw. von Dimethylanilin, Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol oder Naphthalin erhält man *1-(4'-Aminophenylamino)-4-aminoanthrachinon*; das *p-Phenylendiamin* kann man durch *Dimethyl-p-phenylendiamin*, *m-Toluyldiamin*, *Acetyl-p-phenylendiamin*, *Benzidin* oder *5-Amino-2-methylbenzimidazol* ersetzen; das gleiche Prod. erhält man aus *1-Oxy-4-aminoanthrachinon* mit *p-Phenylendiamin* in Ggw. von Borsäure u. Dimethylanilin. Aus dem *1-(4'-Aminophenylamino)-4-aminoanthrachinon* erhält man durch Behandeln mit schwachem Oleum oder mit Chlorsulfonsäure in Ggw. von Nitrobenzol oder mit Formaldehydbisulfitslg. einen Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade in grünstichig blauen Tönen färbt. Zum Färben von Celluloseacetat-seide vermischt man (1-(4'-Aminophenylamino)-4-aminoanthrachinon mit Sulfite-celluloseablaugung u. verd. mit Seifenlg. u. W. (E. P. 285 096 vom 11/2. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1928. Prior. 12/2. 1927.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. Man erhitzt Polyhalogenpyranthron oder ihre Derivv. mit solchen Mengen N-haltiger Verbb. mit wenigstens einem am N befindlichen austauschbaren H-Atom, daß mehrere oder sämtliche Halogenatome durch N-haltige Radikale ersetzt werden. Man erhitzt *Tribrompyranthron* mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Tetrabrompyranthron* mit *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* oder *Dibrompyranthron* mit *4-Amino-1,1'-dianthrimid* in Ggw. von Nitrobenzol, Na-Acetat u. Cu-Carbonat. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe blau, violett bis schwarz. (E. P. 285 502 vom 18/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 18/2. 1927.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von violetten Küpenfarbstoffen*. Man behandelt Monoalkyl-2,2-indolthionaphthenindigo in H₂SO₄ mit Br bis zur Aufnahme von 2 Atomen Br. Man erhält hiernach ein *Dibrom-7-methyl-, -6-methyl- oder -5-methyl-2,2-indolthionaphthenindigo*. Die Farbstoffe liefern sehr klare violette Färbungen. (F. P. 635 225 vom 30/5. 1927, ausg. 10/3. 1928. D. Prior. 15/6. 1926.) FR.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Ernst Fischer, Hans Heyna und Carl Josef Müller**, Höchst a. M., *Violette Küpenfarbstoffe der 2-Thionaphthen-2'-indolindigoreihe*. (A. P. 1 655 692 vom 16/2. 1927, ausg. 10/1. 1928. D. Prior. 20/2. 1926. — C. 1927. II. 339 [E. P. 266 382.]

FRANZ.

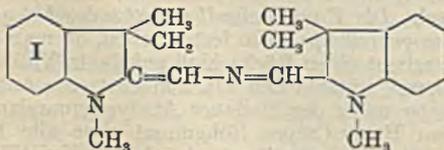
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von grünen, in verdünntem Schwefelnatrium leicht löslichen Schwefelfarbstoffen*. (D. R. P. 459 297 Kl. 22 d vom 22/6. 1923, ausg. 30/4. 1928. Schw. Prior. 28/7. 1922. — C. 1925. I. 1373.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Indophenolen*. Man kondensiert Chinonhalogenimide oder *p-Nitrosophenol* mit Basen, deren Ringstickstoff einem hydrierten Kern angehört, oder man oxydiert sie mit einem *p-Aminophenol*. Man oxydiert ein Gemisch von *p-Aminophenol* zusammen mit *Hexahydrocarbazol*, *N-Äthylhexahydrocarbazol*, *Tetrahydrochinolin*, *Tetrahydrolepidin*, *Octahydro-α-naphthochinolin* oder *Octohydroacridin*. Man oxydiert *2,6-Dichlor-4-amino-phenol* zusammen mit *Tetrahydrochinaldin* oder man kondensiert *Hexahydrocarbazol* mit *Dichlorchinonchlorimid*; die erhaltene Indophenole werden als Leukoverb. isoliert, die alkal. Lsgg. werden leicht zu den roten bis violetten Lsgg. der Indophenole oxydiert; die Prodd. dienen zur Herst. von *Schwefelfarbstoffen*. (E. P. 285 382 vom 13/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 14/2. 1927.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ottmar Wahl**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Darstellung von Farbstoffen aus Indolinbasen*, dad. gek., daß man *1,3,3-Trialkyl-2-methylenindoline* u. ihre Substitutionsprodd. bei Ggw. von Kondensationsmitteln mit Estern oder Salzen der salpetrigen Säure mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln behandelt. — Man gibt zu einer Lsg. von *1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin* in Essigsäureanhydrid unter Rühren NaNO₂; nach Beendigung der Rk. gießt man die



Mischung in W., salzt unter Zusatz von NaHSO₃ aus. Der Farbstoff (I.) färbt tannierte Baumwolle lichtecht grünstichiggelb. Der Farbstoff aus Acetylamino-trimethylmethylenindolin färbt orangerot. (D. R. P. 459 616 Kl. 22 e vom 4/5. 1926, ausg. 8/5. 1928.) FR.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

H. E. Hofmann und **E. W. Reid**, *Graphische Methoden in der Lacktechnik*. Vff. beschreiben mehrere allgemeine Methoden der graph. Darst. experimenteller Daten (Verwendung von rechtwinkligen, Dreieckskoordinaten etc.) u. deren Anwendbarkeit auf gewisse Probleme der Lackchemie. Es werden speziell 2 typ., nomograph. Skizzen wiedergegeben, welche die Berechnung der Viscosität u. des spezif. Gewichts von Lackmischungen ermöglichen. (Ind. engin. Chem. 20. 431—36. Pittsburgh [Pa.], Univ.)

HERZOG.

J. Sch., *Über die Ursachen der Wasserempfindlichkeit von Leinölfilmen usw.* Die Filme von *Leinöl* u. anderen trocknenden Ölen sind wasserempfindlich, während sich die von *Holzöl* indifferent verhalten. Dies wird dadurch erklärt, daß bei Holzöl lediglich eine einfache Polymerisation der Glyceridkomplexe vermöge der besonderen konstitutiven Eigentümlichkeiten der vorherrschenden Eläostearinsäure eintritt, während bei den übrigen trocknenden Ölen erst vorbereitende Prozesse oxydativer Art der Polymerisation vorausgehen müssen, wobei wasserl. Abbauprodd. entstehen, die das Eindiffundieren von W. erleichtern. Mikrophotogramme zeigen, wie die Quellkeime allmählich in wohldefinierte Zellsysteme übergehen, die etwa dem Schwammparenchym der Pflanzen gleichen. Prakt. am geringsten ist die Quellung von Filmen, die mit bas. Pigmenten hergestellt sind, da hier die Bldg. wasserl. Prodd. weitgehend gemindert ist. (Farbe u. Lack 1928. 107—08.)

KÖNIG.

—, *Zinkweiß in Nitrocellulosemahlen*. Bei der Herst. von Nitrocellulosemahlen müssen Lsg. u. Farbe in einer Kugelmühle (Porzellankugeln) gut durchmischt werden. Daß die Basizität des Zinkoxyds eine allmähliche Zers. der Nitrocellulose in Zaponlacken bewirkt, steht bis jetzt noch nicht fest. Das Zinkoxyd hemmt aber durch seine Basizität die Zers. der Nitrocellulose durch sofortige Bindung etwa vorhandener freier Säure. Die Lithopone ist wegen ihrer geringeren D. dem Zinkoxyd als Farbpigment für Cellulosemahlen vorzuziehen. (Farbe u. Lack 1928. 117.)

BARZ.

A. Bresser, *Moderne Lösungsmittel für die Lackindustrie*. (Vgl. C. 1928. I. 2462.) Überblick über Herst., Eigg. u. Verbrauch der wichtigsten modernen Lösungsm. für Nitrocellulose- u. Acetylcelluloselacke in den Vereinigten Staaten 1914 u. 1921—1925. Für eine Reihe von Lösungsm. wird die Verdünnungszahl — g Verdünnungsmittel (Toluol, Bzl. oder W.), die bis zur Ausfällung der Nitrocellulose bzw. Acetylcellulose der Lsg. (2 g Celluloseester in 20 g Lösungsm.) zugesetzt werden können, dividiert durch die g Lösungsm. — tabellar. wiedergegeben. (Notiziario chim.-ind. 3. 280—85. Berlin.)

KRÜGER.

W. Vaubel und **N. Nedelscheff**, *Die Eigenschaften und die technische Verwendbarkeit der Campheröle*. Siedeverhalten, D., Abdampfdruckstand, Entflammungspunkt u. Trockendauer der drei leichten Campheröle CLA, CLS u. FL machen diese Öle als Verdünnungsmittel für Lacke, Firnisse u. Farben sehr geeignet. Sie trocken ebenso schnell wie Terpentinöl u. sind mit Ölen mischbar. Ihr Geruch ist angenehm, u. sie haben keine schädliche physiolog. Wrkg. Harze enthalten sie nicht, wie die negative STORCH-MORAWSKI-Rk. zeigt. Die Campheröle sind auch als Denaturierungsmittel für Spiritus verwendbar. (Farben-Ztg. 33. 1406—09. Darmstadt.)

BARZ.

R. Nitsche, *Siegellackprüfung*. Für die Beurteilung u. Klassifizierung von Siegellack kommen nur physikal.-technolog. Verff. in Frage, wie Brennbarkeit, Nichtkleben am Petschaft, Haften am Papier u. Fließ- u. Tropfpunkt. Es werden 3 Normalriegellacke festgelegt. (Wehbl. Papierfabr. 59. 463—64. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)

BRAUNS.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Rudolf Ditmar und **Wilhelm Dietsch**, *Die Kautschukvulkanisationsbeschleuniger im ultravioletten Licht der Hanauer Analysenquarzlampe*. Um festzustellen, ob man aus der Fluoreszenz der Beschleuniger im Quarzlicht einen Rückschluß auf die in Vulkanisaten vorhandenen Beschleuniger ziehen kann, untersuchen Vff. zunächst eine Anzahl der bekanntesten Vulkanisationsbeschleuniger unter der Hanauer Analysenquarzlampe allein u. dann in Mischungen mit hellem Hever-Crépes Rohgummi ohne alle Beimengungen, wie S u. Zusätze, systemat. (1% auf Gummi) mit eingelegten Uviolfilter. Aus den Tabellen geht hervor, daß einzelne Beschleuniger, A Bayer, TR Bayer, 470 Bayer u. Accélérateur BB, sowohl für sich wie in Mischung mit Crépes-Gummi eine sehr charakterist. Fluoreszenz zeigen. Dadurch ermöglicht sich zusammen mit den

bestehenden Methoden eine sichere Identifizierung der Beschleuniger, wenn auch das Quarzlicht als alleiniges Identifizierungsmittel nicht zu empfehlen ist. — In verschiedenen Vulkanisaten geben die Beschleuniger wieder andere, aber auch oft charakterist. Fluoreszenzen. (Chem.-Ztg. 52. 388—89. Graz, Kautschuklab.) SIEBERT.

Anode Rubber Co., Ltd., Guernsey, übert. von: **Anode Rubber Co., Ltd.**, London, *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilchsaft durch Tauchen*. Die Form wird während der Herausnehmens oder auch während des Tauchens erwärmt, z. B. durch eine Heizfl. oder durch elektr. Widerstands- oder Induktionsheizung. Die Form wird zwischen dem Tauchen in einer feuchten Atmosphäre gehalten. (E. P. 285 844 vom 30/5. 1927, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 23/2. 1927.) FRANZ.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London und **D. F. Twiss**, Erdington, Birmingham, *Herstellung von Kautschukgegenständen aus Kautschukmilch durch Tauchen*. Die Tauchform ist mit einem Gelatineüberzug versehen, der ein Koagulationsmittel, wie Kieselfluornatrium, Essigsäure, oder ein Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Salz enthält; die Form kann porös u. mit einer Lsg. des Koagulationsmittels gefüllt sein. Zur Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Überzuges kann die Form oder das Bad bewegt werden. Der Kautschukmilchsaft kann vorher konz., mit Füllstoffen u. Vulkanisiermitteln vermischt oder auch vulkanisiert sein. (E. P. 285 938 vom 22/10. 1926, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man verwendet die Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Aminen; zur Kondensation erhitzt man die Ausgangsstoffe auf über 100° u. erhitzt die Mischung unter Druck vorteilhaft auf 135—145°; nach Beendigung der Rk. wird das Prod. noch einige Zeit erhitzt u. dann mit Wasserdampf destilliert. Man erhitzt Heptaldehyd auf 140° u. gibt dann Anilin unter Aufrechterhaltung der Temp. zu; man kann auch den Heptaldehyd zu dem erwärmten Anilin laufen lassen; der erhaltene Beschleuniger ist sehr wirksam u. liefert, vorteilhaft in Ggw. von ZnO gute Vulkanisate. An Stelle des Anilins kann man auch NH₃, Äthylamin, p-Toluidin, Benzidin, p-Phenylendiamin, p-Aminodimethylanilin, Harnstoff usw. verwenden, an Stelle des Heptaldehyds können andere Aldehyde benutzt werden. (F. P. 623 862 vom 2/10. 1926, ausg. 2/7. 1927. A. Prior. 15/10. 1925.) FR.

Syndicat Franco-Néerlandais, übert. von: **Charles Danier**, Paris, Frankreich, *Wiedergewinnung von Kautschuk aus Radreifen*. (A. P. 1 656 694 vom 16/9. 1926, ausg. 17/1. 1928. F. Prior. 8/4. 1926. — C. 1927. II. 646 [E. P. 269 127].) FRANZ.

Waldemar Scheithauer, Naumburg a. S., *Regenerierung von Altgummi*. (D. R. P. 458 716 Kl. 39b vom 9/5. 1926, ausg. 16/4. 1928. — C. 1927. II. 986 [E. P. 270 675].) FR.

Hermann Beckmann, Berlin-Zehlendorf, *Verfahren zum Kleben von Körpern aus dichtem Hart- oder Weichkautschuk auf andere Gegenstände*, dad. gek., daß der Körper an der zu klebenden Fläche in bekannter Weise mit porösem Kautschuk überzogen u. mit diesem durch Vulkanisation verbunden wird, worauf der poröse Kautschuk mittels der üblichen Klebstoffe, wie Leim, Pech oder Harz an die Gegenstände geklebt wird. — Man verwendet zweckmäßig den nach D. R. P. 425 770 aus Kautschukmilch hergestellten porösen Kautschuk. Die Bekleidung des Kautschukkörpers mit einer Schicht des porösen Kautschuks geschieht vorteilhaft gleichzeitig mit der Herst. des Körpers. (D. R. P. 457 745 Kl. 39b vom 3/3. 1926, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

Société Electro-Mécanique d'Appareillage pour l'Essence, Bois-Colombe, *Herstellung von Verkleidungen für Brennstoffbehälter für Flugzeuge, Luftschiffe, Automobile usw.*, dad. gek., daß die Verkleidung ganz oder teilweise aus Guayule hergestellt wird. — Man kann den Gummi aus *Guayule* (Perthenium argentatum), einem in Nordmexiko wachsenden buschigen Strauch, in natürlichem Zustande u. in Mischung mit rohem oder vulkanisiertem natürlichem oder synthetischem Kautschuk verwenden. (D. R. P. 458 720 Kl. 62c vom 15/1. 1927, ausg. 16/4. 1928. Belg. Prior. 31/12. 1926.) FRANZ.

American Nuplax Corp., New York, übert. von: **Felix Homberg**, Barmen, *Behandlung von Horn u. dgl.* (A. P. 1 636 818 vom 30/12. 1924, ausg. 26/7. 1927. D. Prior. 7/1. 1924. — C. 1926. I. 785 [F. P. 593101].) RÖHMER.

XV. Gärungsgewerbe.

A. Schweizer, *Übersicht über die Hefeindustrien*. Allgemeine Besprechung der theoret. Grundlagen u. der Praxis der Herst. von Hefe. (Chim. et Ind. 19. 214—24.) HS.

Hugues und Pau, *Die Weine der Genossenschaftskellereien von Hérault (Ernte 1927)*. Analysenergebnisse von 19 Proben. (Ann. Falsifications 21. 142—46. Montpellier, Station oenologique.) GROSZFELD.

M. Rüdiger und W. Diemair, *Über die Beschaffenheit von Auslandsbrennweinen*. Analysenergebnisse u. deren Besprechung. 8 g zuckerfreier Extrakt im l kann als Mindestgeh. von Brennweinen gelten. Der Fuselölgeh. war bei guten Brennweinen gewöhnlich erhöht. Weitere Anhaltspunkte für die Beurteilung ergeben sich vor allem aus der Sinnesprüfung, besonders fraktionierter Dest. u. Feinbrand. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 144—48. Weihenstephan, Hochsch.) GROSZFELD.

D. Chouchak, *Anwesenheit von Glykuronsäure in den Weinen aus verdorbenen und modrigen Lesen*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 10. 97—98. — C. 1928. I. 2468.) ENSZLIN.

Carl Brebeck, *Über gefälschte Brennweine und Micko-Destillation*. Vf. vertritt die Auffassung, daß bei der chem. u. geschmacklichen Prüfung der aus dem Weine zu gewinnenden Destillate der MICKO-Dest. die Hauptaufgabe zufällt. Zur Branntweingeschmacksanalyse sind in erster Linie Nichtraucher geeignet, da Zuckerbranntweine häufig allein an einem dem Tabakrauch ähnlichen Geschmack zu erkennen sind. Vergleichende Unterss. führten zur Ablehnung des Birektifikators bei der MICKO-Dest. Zur Unters von Brennweinen nach MICKO verfährt man wie folgt: Von 1000 ccm Brennwein werden 400 ccm abgebrannt u. das Destillat auf 50 Vol.-% für die Unters. eingestellt. 200 ccm des eingestellten Destillats werden mit 30 ccm H₂O verd., in einen 500 ccm SCHOTTschen Kolben übergeführt u. mittels eines REITMAIRSchen Aufsatzes über einem Asbestdrahtnetz destilliert. Die Dest. wird so geleitet, daß das Destillat tropfenweise abfließt, wozu anfangs eine kleine Flamme notwendig ist. Destilliert wird ohne Siedesteine; die Dauer der Dest. soll etwa 2 Stdn. betragen. Zu einer einmaligen Prüfung der 8 Teildestillate eines Branntweins benötigt Vf. etwa 30—40 Min. Für ein Gutachten ist es erforderlich, die MICKO-Dest. mindestens an drei verschiedenen Tagen durchzuprüfen. In eiligen Fällen kann an einem Tage zweimal geprüft werden. Zunächst wird auf Geruchsstoffe geprüft, hieran schließt sich die geschmackliche Prüfung. Von besonderer Wichtigkeit ist besonders bei Rohbranntweinen die Prüfung des Dest.-Rückstandes. Dieser wird lauwarm u. kalt geprüft. Zuckerbranntwein ist vielfach an einem ausgesprochen sirupartigen Geschmack zu erkennen. Man beginnt bei der Geschmacksprüfung mit dem Rückstand der MICKO-Dest. u. schreitet von der achten zur ersten Fraktion weiter. (Chem.-Ztg. 52. 377—79. Baden-Baden.) SIEBERT.

E. Glimm, *Quantitative Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl*. Nach Verss. von **H. Schröder** und **F. Stentzel**. Beschreibung u. Abbildung von auf $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{10}$ verkleinerten Mikrogeräten zur Fuselölbest. nach RÖSE, zu beziehen von ERNST LEITZ, Berlin NW 6. Vergleichende Verss. zeigten mit dem Makroverf. prakt. übereinstimmende Ergebnisse. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 173—75. Danzig, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

L. Moreau und E. Vinet, *Beitrag zur Untersuchung der schwefligen Säure im Weine*. II. *Die antiseptisch wirkende Menge der schwefligen Säure in den Traubenmosten und den weißen Süßweinen. Konservierungsmengen*. (I. vgl. C. 1927. II. 1410.) Zur Haltbarmachung des Mostes sind 150 mg/l freies SO₂, also ein Zusatz von 380 bis 500 mg Gesamt-SO₂ nötig. Für süße Weißweine genügen bei 10—11% A. 60 bis 70 mg, bei 13% A. 40—50 mg freies SO₂. (Ann. Falsifications 21. 130—36. Argers, Station oenologique.) GROSZFELD.

Georges Denigès, *Mikroschnellbestimmung des Phosphorsäureions in Wein und anderen gegorenen Getränken*. Beschreibung der Anwendung des neuen colorimetr. Verf. (vgl. C. 1928. I. 2189) auf Wein, das hier den Vorteil bietet, rasch u. mit sehr kleinen Mengen ausführbar zu sein u. eine vorherige Mineralisierung des Weines nicht erfordert bzw. die Best. der anorgan. neben organ. gebundener H₃PO₄ ermöglicht. (Ann. Falsifications 21. 136—42. Bordeaux, Faculté de médecine.) GROSZFELD.

Paul Lindner, *Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gärungskunde mit bes. Berücks. der biologischen Betriebskontrolle*. 3. Aufl. Bd. 2. Berlin: P. Parey 1928. gr. 8°. 2. 134 Taf. (24 S.) Lw. M. 45.—.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Louis Gershenfeld, *Die Haltbarmachung der Nahrung*. Gemeinverständliche Darst. der geschichtlichen Entw. der Nahrungsmittelkonservierung u. Beschreibung der

einzelnen heute in Frage kommenden Verff. (Amer. Journ. Pharmac. 100. 201—32. Philadelphia, College of Pharm. and Science.) GROSZFIELD.

K. Mohs, *Mehl*. Gemeinverständliche Darst. des Müllereivorganges. (Volks-ernährung 3. 118—22. Berlin, Inst. für Müllerei.) GROSZFIELD.

R. Lecourt, *Untersuchungen über die Giftigkeit des Weizenmehls gegen Hefe*. Nach Erörterung des Schrifttums u. der zu seinen Verss. verwendeten Arbeitsverff. bespricht Vf. seine einzelnen Unterss. zur Reindarst. des Giftes u. zum Studium der Wrkg. des giftigen Erzeugnisses. Die wesentlichen Ergebnisse sind zusammengefaßt: Verteilt man das Mehl in wenig W. u. filtriert sofort, so erhält man eine klare Fl., die gleich- giftig u. schneller herzustellen ist als die nach HAYDUCK erhaltenen Auszüge. Nur das Gluten ist giftig; die mit 1⁰/₁₀₀ig. H₂SO₄ erhaltenen Glutenauszüge sind sehr giftig. Das Gift haftet auf dem Glutenin, das durch Auslaugen mit angesäuertem W. von dem Gifte befreit werden kann u. dann nicht mehr giftig ist. Das Gift wird von toten Hefezellen, Rohstärke, Talk, Kaolin u. Norit in neutralem Mittel adsorbiert, in schwach alkal. Mittel auch von Nitrocellulose; von SiO₂ u. Al₂O₃ wird es nicht adsorbiert. Danach wirkt das Gift noch in sehr schwachen Mengen u. ist in gewissem Maße mit den Toxinen u. Enzymen vergleichbar. Das Gift ist ohne Einfluß auf die Wrkg. der Zymase; bei Ggw. von vergärbarem Zucker tötet es die Hefe ziemlich rasch ab. Die Giftigkeit nimmt mit steigender Azidität ab; die rasche Wrkg. des Giftes ist abhängig von der Konz. des vorhandenen Zuckers. Bei Ggw. von Zucker reagiert das Gift schnell auf Unterhefe u. zwar bei jeder Temp. Alle Salze scheinen bei genügender Konz. die Wrkg. des Giftes neutralisieren zu können. (Annales de la Brasserie 1927. Nr. 5ff.; Wchschr. Brauerei 45. 123—26. 136—39. 148—52. 160—63.) RÜHLE.

S. K. Mitra, S. N. Gupta und **P. M. Ganguli**, *Die Vererbung der Färbung in Reis*. Sie ist, wie das berücksichtigte Schrifttum u. die Verss. der Vff. ergeben, eine sehr komplizierte Erscheinung. (Mem. Agr. Botanical series 15. 85—102.) RÜHLE.

Joseph S. Caldwell, *Mittlere Sommer- oder „Optimum“-Temperaturen in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung des Apfels*. Nach den Verss. an 98 Äpfel- sorten mit angeblichen Optimumtemp. von 52—67° F, unter gleichen Bedingungen bei mittlerer Sommertemp. von 64,5° F gewachsen, ergaben ein Nichtzutreffen der Theorie, daß für eine bestimmte Apfelsorte eine optimale Sommertemp. gegenüber den übrigen Sorten besteht. Klimat. Bedingungen, die bei einer Sorte die Qualität, gemessen am Geh. an Zucker, Gesamtzucker, Saccharose, Säure u. Gerbstoff herab- setzen, wirken bei den anderen Sorten in gleicher Weise. Apfelsorten zeigen eine viel größere Anpassungsfähigkeit als genannte Theorie zuläßt. (Journ. agricult. Res. 36. 367—89. Rosslyn, near Washington, Experiment Farm.) GROSZFIELD.

Arthur Borntraeger, *Über die organischen Säuren der Tomaten*. II. (I. vgl. C. 1926. I. 2155.) Oxalsäure wurde in den Preßsäften u. wss. Auszügen sowie in den Rückständen von ausgewachsenen unreifen bis überreifen Tomaten niemals an- getroffen, wohl in verdorbenen Prodd. infolge Wrkg. von Bakterien oder Schimmel- pilzen (*Aspergillus niger*), in sehr unreifen Tomaten einmal 10,0016% oxalsäure- verdächtige Substanz. Pektinstoffe wurden in filtrierten Preßsäften von ganz un- reifen u. ausgewachsenen noch grünen, sowie reifen, etwas erweichten nicht, bei halb- u. ganz reifen Tomaten nur in Spuren nachgewiesen. Heiß bereitete Auszüge ent- hielten bei ganz unreifen bis zu den etwas erweichten Tomaten viel, bei den gut er- weichten nur mehr wenig Pektinstoffe; ähnlich bei den Konserven je nach Art der Herst. Zur Entfernung der Pektinstoffe, die indes bei der Best. von Citronen-, Äpfel- u. Bernsteinsäure unnötig ist, eignet sich die k. Verseifung mit NaOH u. Abscheidung der Pektinsäure mit HCl, wobei aber die Arabinsäure nicht entfernt wird; daher ist zur Best. der Äpfelsäure vielleicht das Verf. von AUERBACH u. KRÜGER (C. 1924. I. 2216) vorzuziehen. — Best. der Äpfelsäure durch Überführung in Oxalsäure ist unzulässig. Vorhandensein von Bernsteinsäure ist mit FeCl₃ zu bestätigen. Frisch vom Vf. bereitete Konserven enthielten nicht Oxal-, Wein-, Bernstein-, Milch- oder flüchtige Säuren, auch nicht nach längerem Aufbewahren in Flaschen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 112—43. Portici bei Neapel.) GROSZFIELD.

J. Fiehe, *Über die Zusammensetzung und Beurteilung von Zuckerfütterungshonig*. Erörterung der Rechtslage, nach der Zuckerfütterungshonig gemäß Urteil des Kammer- gerichtes als nachgemachtes Lebensmittel anzusehen ist. Nach Vf. ist solcher Honig auch verfälscht. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 169—73. Landsberg a. W., Pr.-Hygiene Institut.) GROSZFIELD.

J. Fiehe und W. Kordatzki, *Beitrag zur Kenntnis der Honigdiastase*. Das Verf. von KOCH u. besonders das von GOTHE (vgl. C. 1914. II. 1463) zur Messung der diastat. Kraft von Honigen bedeuten eine wesentliche Verbesserung der amtlichen Diastasegeh. Gegenüber der Vorschrift von GOTHE erfolgt die Neutralisation des Honigs zweckmäßig gegen Phenolphthalein u. $\frac{1}{20}$ -n. NaOH. $\frac{1}{50}$ -n. Essigsäure, $\frac{1}{20}$ -n. NaCl-Lsg. u. Stärkelsg. werden in Form von 6 ccm eines Gemisches der 3 im Verhältnis 1:1:10 verwendet. Das Verf. von KOCH ermöglicht nur die jeweilige Prüfung von einer Honigprobe, das von GOTHE von beliebig vielen. Honige mit Diastasezahlen unter 17,9 sind verdächtig, unter 10,9 zu beanstanden. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 162—69. Landsberg a. W., Pr. Hygiene-Inst.) GROSZFELD.

H. Serger, *Die Herstellung von Obsthalfabrikaten für Konfitüren und Marmeladen*. Kurze Beschreibung der Rohkonservierung für harte u. weiche Früchte u. der Herst. von Pulp oder Mark. (Konserven-Ind. 15. 242—44. Braunschweig.) GROSZFELD.

C. Griebel, *Über den mikroskopischen Bau einiger tropischer Früchte und ihren Nachweis in marmeladenartigen Zubereitungen wie „Lukutate-Mark“*. (Vgl. C. 1928. I. 2271.) Beschreibung des mkr. Baues der Früchte von *Diospyros lotus*, *Achras sapota*, *Mangifera indica*, *Carica papaya*, des Samenmantels von *Durio zibethinus*, sowie einer als „Nillu“ (*Salpamisiri*) bezeichneten Zwiebel an Hand von 27 Abbildungen. Als Zellinhaltsstoffe des Samenmantels von Durio wurden fettes Öl, Erythroextrin, $[\alpha]_D = 212^\circ$, reduzierender Zucker, Mannit, Riechstoffe (nach Käse u. Allylverb. b.) gefunden. Achras enthält gerbstofffreie Zelleinschlüsse (Inklusen) u. geringe Mengen von Acetaldehyd in Milchsäureschläuchen einen Kautschukstoff mit den Eigg. des Chiclegummi. Nillu enthält Saponin u. Inulin. In „Nillu-Durian“-Mus, das bei der Herst. von Lukutate verwendet wird, konnte weder Nillu, noch Durian zweifelfrei nachgewiesen werden, dagegen in 4 Proben Mango, in 2 außerdem Papaya, in 2 Testaelemente von Tamarindus, in 1 Trockenhefe. In „Lukutate-Mark“ wurden neuerdings bei wechselnder Zus. viel Mango, ferner Papaya u. geringe Mengen Durian u. Salpamisiri ermittelt. Eine kürzlich untersuchte Packung Lukutate purum enthielt gegenüber früher erhebliche Mengen Durian. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 89—111. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

Robert Cohn, *Begriffsbestimmungen über Fruchtsäfte und Fruchtsirupe sowie Orangeade*. Angaben über n. Zus. u. erlaubte Zusätze. Vf. bezeichnet Orangeade als Kunstprod., Naturorangeade dagegen als Fruchtsafterzeugnis aus natürlichem Apfelsinensaft unter Zusatz von Citronensäure, Aromastoffen aus Schalen, wenig Weinsäure u. Nachdunkelung mit dunklen Fruchtsäften, ohne Kennzeichnung. (Konserven-Ind. 15. 244—45.) GROSZFELD.

Joseph S. Caldwell, *Chemische Zusammensetzung von Apfelsäften unter dem Einfluss klimatischer Bedingungen*. Durch eingehende chem. Unters. von 216 Fruchtarten der Ernten 1920—1925 (Analysentafeln in der Quelle) wurde bestätigt, daß die drei klimat. Faktoren Sonnenscheindauer, Temp. u. Niederschlagsmengen die Zus. wesentlich beeinflussen. Besonders eine Zunahme an Sonnenschein u. Temp. bedingt ein Steigen des Zuckergeh. gegenüber dem Durchschnitt der letzten 50 Jahre. Hoher Zuckergeh. wird im allgemeinen von hohem Säuregeh. u. niedrigem Geh. an Gerbstoffen begleitet; doch spielen bei dieser Regel auch noch unbekannte Bedingungen mit. (Journ. agricult. Res. 36. 289—365. Washington.) GROSZFELD.

H. Serger, *Himbeersirup mit Kirschsafte gedunkelt*. Himbeersirup, definiert als ein durch Verkochen von Himbeermuttersaft mit Zucker im Verhältnis 7:13 hergestelltes fl. Erzeugnis, oft auch als „Himbeersaft“, aber richtiger, da mit Zucker eingekocht, als Sirup bezeichnet, wird, wenn er zu hell ist, mit Kirschsafte, der dunkler ist, versetzt. Dieser Zusatz ist keine Fälschung, aber es empfiehlt sich, eine Deklaration durch einfache Etikettierung der Abgabegefäße. (Getränke-Ind. 1928. 129 bis 130.) BLOCH.

Juan de Dios Fernandez, *Nachweis und Bestimmung des Atropins im Rauche von Stramoniumzigaretten*. Im Rauch von Stramoniumblättern können sowohl chem. wie pharmakolog. Atropin oder atropinähnliche Alkaloide nachgewiesen werden. Quantitativ konnten mit der im vorstehenden Ref. geschilderten Methode im gereinigten Rauchrückstand von einer ca. 3 mg Alkaloid enthaltenden Blättermenge 0,1 mg Atropin nachgewiesen werden. Die wirklich im Rauch vorhandene Atropinmenge dürfte jedoch erheblich höher sein. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 127. 204—11. Bonn, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

Henri Corblin, *Die Abkühlung und Einfrierung der Milch*. Beschreibung der Vorteile, Einflüsse auf die Milch, Einrichtungen u. Geräte bei dieser Art der Milchkonservierung. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 127. 232—42.) GROSZFELD.

W. van Dam, *Der Einfluß der physikalischen Zustandsformen des Rahmfettes und der Butterungstemperatur auf die Dauer dieser und den Fettgehalt der Buttermilch*. Der Inhalt ist bereits früher (C. 1928. I. 1815) mitgeteilt. (Lait 8. 369—79. Hoorn, Holland, Landw. Versuchsstat.) GROSZFELD.

Georges Pellerin, *Milchgerärzeuge und Buttermilch*. Behandelt werden Kefir, Kumis, Yoghurt, Leben, Gioddu, Mazun u. Buttermilch, Angaben über Zus. u. Eigg. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 85—93.) GROSZFELD.

M. Beau, *Über die Verwertung des Serums von Casein und der Käseerimolken*. Es werden die Herst. von Milchsäure, Milchessig, sowie von Molkenkonz. besprochen, von denen *Lactosine* (Orge) an W. 6 (15), N-Substanz 10 (10), Fett 1 (2), Kohlenhydrate 75 (68), Asche 8 (1) % enthält. (Lait 8. 387—93.) GROSZFELD.

C. S. Mudge und **B. M. Lawler**, *Wirkung von Alkalilösungen auf die in ungewaschenen Milchflaschen vorhandenen Bakterien*. Nach Besprechung der vorliegenden Arbeiten über die Einw. von Alkali auf Bakterien, studieren Vff. die germicide Wrkg. von NaOH u. des in der Milchwirtschaft verwendeten techn. Reinigers, bestehend aus NaOH + Na₂CO₃, bei verschiedenen Konz. u. wechselnder Dauer der Einw. gegenüber den durch Ausschütteln von 40 der schmutzigsten Milchflaschen mit dest. W. gewonnenen Bakterienaufschwemmungen in der Regel bei einer Temp. von 48,8° (W.-Bad). Durch Überimpfung der so behandelten Aufschwemmungen in Agar bei 37° wurde nach 48 Stdn. die Zahl der überlebenden Bakterien ermittelt. Es ergab sich nun, daß der Wert von pH ein bestimmender Faktor der germiciden Wrkg. ist. Es wurden die Beziehungen zwischen Zeit u. Konz. an Alkali ermittelt u. „isoletale“ Linien bzw. Zonen dargestellt, welche gleiche Wrkgg. der variierenden Faktoren Zeit, Temp. u. Alkalikonz. zum Ausdruck bringen. (Tabellen u. Kurven.) (Ind. engin. Chem. 20. 378—80. Davis [Kalif.], Univ.) HERZOG.

G. D. Turnbow und **K. W. Nielson**, *Viscosität und Eiscrememischung*. Vff. untersuchen die Änderungen, welchen die Viscosität = V., ermittelt mit dem Viscosimeter von Mc. MICHAEL, bei Herst. einer Eiscrememischung = ECM. der mittleren Zus. 11% Fett, 10,5% nichtfettige, feste Milchbestandteile, 15,5% Zucker u. 0,35% Gelatine unterworfen ist, sowie die Ursachen der hierbei auftretenden Qualitätsänderungen u. kommen zu folgenden Ergebnissen: Die „scheinbare V.“ (die gegen die niedrige, wahre V. der frischen Mischung beim Altern beobachtete höhere, auf die Bldg. einer Gelstruktur zurückzuführende V.) wächst während des Alterns einer ECM. Durch allmähliche Homogenisierung einer ECM. wird die scheinbare V. vermindert u. diese Erscheinung besteht während der ganzen Altersperiode. Durch ausreichende Rührung einer gealterten ECM. kann die scheinbare V. auf die V. der frischen Mischung zurückgeführt werden. Die Oberflächenspannung (bestimmt mit dem App. von DU NOÛY) wird durch das Altern nicht beeinflusst, neigt aber zu leichtem Anstieg nach jeder aufeinanderfolgenden Homogenisierung. Während des Gefrierprozesses nähert sich die scheinbare V. der wirklichen V. der frischen, vom Kühler kommenden ECM. Wiederholte Homogenisierung einer ECM. beeinflusst nicht wesentlich die für das Gefrieren u. Schlagen der Mischung erforderliche Zeit. Die durch das Altern einer ECM. bewirkte Verbesserung der Qualität scheint demnach nicht auf die Entw. der V., sondern auf Veränderungen der Proteine zurückzuführen zu sein (Tabellen u. Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 20. 376—78. Davis [Kalif.], Univ.) HERZ.

L. A. Munro und **D. S. Binnington**, *Extraktor zur Gewinnung von Hafer- und anderen Getreideölen*. Vff. beschreiben einen aus einer Extraktionstrommel, die für unter 100° sd. Medien (z. B. Gasolin) mit Dampf geheizt wird, dem das Extraktionsgut, im vorliegenden Falle geschroteten Hafer, aufnehmenden Extraktor u. einem Röhrenkondensator bestehenden Extraktionsapp. (Abbildungen u. Einzelheiten im Original). Nach Beendigung der Extraktion (ca. 8 Stdn.) wird der Hauptteil des Solvens (bis zu 20 Gallonen pro Charge) aus der Trommel mit W.-Dampf, der Rest nach Filtration von etwas festen, nicht abgesetzten Verunreinigungen (Stärke etc.) durch Dest. unter atmosphär., schließlich unter vermindertem Druck entfernt. Die letzten Spuren des Lösungsm. können mittels CO₂ zwischen 100—140° ausgeblasen werden. Das so gewonnene Haferöl — der App. ist natürlich auch für die Gewinnung anderer Getreideöle geeignet — ist ein dunkelgrünes, geruchloses, schwach an Hafermehl erinnerndes Öl, dessen Konstanten angeführt werden (Tabelle). Es unterliegt während des Prozesses

keiner Oxydation; lediglich die Säurezahl dieses techn. Öles ist erheblich höher als bei der A.-Extraktion, was vermutlich auf teilweise Hydrolyse des Öles während seiner Gewinnung zurückzuführen ist. Die extrahierten Cerealien können als *Viehfutter* Verwendung finden. (Ind. engin. Chem. 20. 425—27. Winnipeg [Canada], Univ.) HERZOG.

F. Okolow, *Quantitative Bestimmung von Kornrade im Mehl durch Hämolyse*. Angaben einer genaueren, vereinfachten Arbeitsvorschrift, nach der das Mehl mit physiolog. Lsg. mazeriert, ein Teil des Abgusses abfiltriert u. in Ggw. von Kaninchenblut-Erythrocyten (3-mal empfindlicher als solche aus Ochsenblut) direkt auf hämol. Wrkg. (Saponin) geprüft wird. Um das Saponin im Extrakt ohne Eindickung bestimmen zu können, mußte das 10%ig. defibrinierte Blut durch gewaschene Kaninchenblut-Erythrocyten, 8-fach verd., ersetzt werden. Der Fehlerbereich des Verf. lag bei etwa $\pm 4,5\%$ Kornrade. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 155—62. Moskau, Staatl. Forschungsinst. f. Sanitätswesen u. Hygiene.) GROSZFIELD.

P. Fleury und G. Boyeldieu, *Bestimmung der Stärke im Brot, im besonderen im sogenannten Glutenbrot*. Da bei der Verzuckerung der Stärke durch Kochen mit HCl bedeutende Mengen N-Substanz in Lsg. gehen, empfiehlt Vf. eine Ausfällung dieser mit $HgSO_4 + H_2SO_4$, Beseitigung des Überschusses an Hg mit Zn-Staub u. darauf Best. des Zuckers durch Red. oder besser durch Polarisation. Selbst in den proteinreichen Diabetikerbroten werden so brauchbare Werte erhalten. (Ann. Falsifications 21. 124—30. Faculté de Pharm.) GROSZFIELD.

Concha Espeso, *Die Erkennung von Apfelsaft in den Konserven anderer Früchte*. Die Methode von MUTTELET (C. 1922. IV. 848), die sich auf die verschiedene Löslichkeit von Ba-Citrat u. -Malat in verd. A. gründet, ist noch mit Mängeln behaftet, zu deren Abstellung Vorschläge gemacht werden. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim 26. 25—32. Paris, Lab. Munic. de Chimie.) R. K. MÜLLER.

C. F. Muttelet, *Zur Analyse der Konfitüren „Früchte und Äpfel“*. Nochmalige Auseinandersetzung mit LASSAUE (vgl. C. 1928. I. 2136). Gegenüber diesem nimmt man in der fertigen Zubereitung nicht 27, sondern 18% frisches Fruchtmasse an u. fordert dann bei „Kassien u. Äpfeln“ mindestens 0,54, bei „Johannisbeeren u. Äpfeln“ 0,36, bei „Himbeeren u. Äpfeln“ 0,27, „Erdbeeren u. Äpfeln“ 0,18% Citronensäure. (Ann. Falsifications 21. 154—57. Paris, Lab. Central du Min. de l'Agriculture.) Gd.

W. Uglov und A. Schapiro, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Coffeins (Theins) im Tee*. 10 g der zerkleinerten Probe werden 30 Min. mit 400 cm³ 4%ig. Na_2CO_3 -Lsg. unter Ergänz. des verdampfenden W. gekocht, worauf nach Abkühlen auf 60—70° mit gesätt. $CuSO_4$ -Lsg. die Gerb- u. Eiweißstoffe ausgefällt werden. Die gesamte Fl. wird dann im Schütteltrichter auf 500 cm³ gebracht, $\frac{1}{2}$ Sde. durch Schütteln homogenisiert u. 300 cm³ der nach Stehen geklärten Lsg. abgemessen u. 4-mal mit 80 cm³ Chlf. ausgeschüttelt. Der Destillationsrückstand bei 80—90° getrocknet, zeigte F. 226—227° u. gab die Rkk. des Coffeins, N-Geh. 28,86%. Blätter von Epilobium angustifolium lieferten kein Coffein. Nach LENDRICH u. NOTTBOHM wurden bei vergleichenden Verss. nur 88%₀, nach dem Militärarztbuch (Verf. von KELLER) nur 80%₀ des vorstehenden Verf. erhalten. Das Coffein war auf Grund der N-Best. ebenso rein wie das nach LENDRICH-NOTTBOHM erhaltene. Das Verf. ist auch für Kaffee geeignet, der aber vorher mit PAE. zu entfetten ist. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 149—55. Leningrad, Med. Inst.) GROSZFIELD.

D. Albers, *Die Eigenschaften von Kakaobutter in Beziehung auf den Nachweis von Fremdfetten in Schokolade*. Die Entmischungstemp. von 1 Fett mit 4 Anilin ist vom Säuregrad abhängig, wobei die Zunahme des letzteren um 1 die Entmischungstemp. um 0,18 herabsetzt. Die so korrigierte Temp. soll mindestens 42° betragen. Es gibt wenigstens drei Schmelzpunkte der Kakaobutter. 2 Modifikationen sind nebeneinander in einem U-Rohre zu beobachten, wenn man nach POLENSKE arbeitend die Kakaobutter 16 Stdn. bei 220° in einem Brutschranke stehen läßt. Reine Kakaobutter gibt bei 40° eine Refraktion, die nur sehr wenig von 1,4570 abweicht. (Chem. Weekbl. 25. 235—39. Utrecht, Keuringsdienst van Waren.) GROSZFIELD.

J. Großfeld, *Bestimmung der Kakaoschalen. Erwiderungen auf die Bemerkungen von Plücker, Steinruck und Starck*. Entgegnung (vgl. C. 1928. I. 1726.) Der Kakaoschalennachweis auf Grund des Skereidengeh. stammt nicht von Genannten. Prioritätsverletzung wird bestritten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 178—79.) GROSZFIELD.

C. Griebel und F. Sonntag, *Bestimmung der Kakaoschalen. Erwiderungen auf die Bemerkungen von Plücker, Steinruck und Starck*. (Vgl. vorst. Ref.) Bestreitung des Prioritätsanspruchs. Das Verf. der Vf. (vgl. C. 1928. II. 503) ist unabhängig

von dem von PLÜCKER, STEINRUCK u. STARCK ausgearbeitet worden, hat von letzterem nur die Anwendung von 15—20 mg der 10%ig. Suspension übernommen u. liefert mit Ergebnissen anderer Autoren besser übereinstimmende Werte. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 179.) GROSZFELD.

Dräger, *Beobachtungen bei der bakteriologischen Fleischuntersuchung*. Es wurde festgestellt, daß bei dem vielfach üblichen Anreicherungsverf. durch Verbringen von Organstückchen in Nährbouillon der Neutralisationspunkt der Bouillon um einiges zurückgeht. Es empfiehlt sich daher, bei der Herst. der für Anreicherungs Zwecke benötigten Bouillon mit der Neutralisierung etwas über den Phenolphthaleinpunkt hinauszugehen. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38. 262—64.) RÜHLE.

A. Tapernoux, *Nachweis von Wasserstoffsperoxyd in pasteurisierter Milch*. (Lait 8. 410—11. — C. 1928. I. 765.) GROSZFELD.

A. Tapernoux, *Ein Indikatorpapier für die Untersuchung saurer Milch*. Man erhält ein derartiges Papier durch Anfeuchten von vorher wiederholt gewaschenem u. neutralisiertem Filtrierpapier mit einer wss.-alkoh. Lsg. von 1%ig. Methylrotlsg. Die Wirksamkeit desselben erstreckt sich auf das Intervall von $pH = 4,4$ bis $pH = 6,2$. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 713—14.) REWALD.

F. M. Litterscheid, *Anwendung der Lumineszenzerscheinungen bei der Untersuchung von Apfelkraut und Rübenkraut*. (Vgl. auch C. 1928. I. 429.) Zusammenstellung von Unterscheidungsmerkmalen, die besonders beim Verrühren mit Bleiessig hervortraten. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 175—78. Hamm i. W., Städt. Untersuchungsanst.) GROSZFELD.

Barthelemy Joseph Brunel, Cochinchina, *Konservieren von Nahrungsmitteln für lange Dauer mit Hilfe von Nuoc mam (Fischsaft)*. (F. P. 628 721 vom 25/10. 1926, ausg. 28/10. 1927.) KAUSCH.

Gerhard van der Veen und Gerardus J. Petrus Hubertus Antonius de Beus, Holland, *Konservieren verderblicher Nahrungsmittel wie Früchte, Leguminosen, Fleisch usw.* Man verwendet dazu eine M., die man erhält durch Zusammenschmelzen von Harz u. Paraffin, gegebenenfalls in Ggw. eines Stoffes mit alkal. Rk. Der M. kann absorbierende Kohle, MgO oder $MgCO_3$, gegebenenfalls im Gemisch mit $MgCl_2$ zugesetzt werden. (F. P. 630 549 vom 8/3. 1927, ausg. 5/12. 1927.) KAUSCH.

Georges Auguste Tranchant, Frankreich, *Verwendung von Gasen zur Sterilisation gegorener oder nichtgegorener Fl., halbf. oder fester Stoffe*. (F. P. 631 486 vom 26/3. 1927, ausg. 21/12. 1927.) KAUSCH.

René André Legendre, Frankreich, *Konservierung von Getreidekörnern, Müllereiprodukten, Kleie und Getreideabfallstoffen mit Hilfe bas. Salze oder freier Basen (NH_3 -Lsg.)*. (F. P. 632 126 vom 2/4. 1927, ausg. 4/1. 1928.) KAUSCH.

Alice Levy, Frankreich, *Dichtung für Konfitürentöpfe*. Man bringt einen Kautschuküberzug auf der ganzen Oberfläche oder nur auf der ringartigen Fläche an, die auf den Topf geleimt wird. (F. P. 631 595 vom 18/6. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

Henri Louis Paul Tival, Le Pecq, Frankreich, *Herstellung von Nährpräparaten*. (A. P. 1 630 985 vom 24/2. 1922, ausg. 31/5. 1927. Belg. Prior. 26/4. 1921. — C. 1922. IV. 674 [E. P. 179164].) RÖHMER.

Cartel Colonial, Elfenbeinküste, *Herstellung von Mehl aus natürlichen gezuckerten Bananen o. dgl.* Man entwässert den gezuckerten Bananenbrei im (Hoch-)Vakuum unter Anwendung sehr dünner Schichten. (F. P. 632 227 vom 9/7. 1926, ausg. 5/1. 1928.) KAUSCH.

N. V. Internationale Oxygenium Maatschappij „Novadel“, Deventer, Holland (Erfinder: T. Kroeber), *Behandeln von Mehl, Mehl- und Mahlprodukten*. (Schwed. P. 59 419 vom 18/3. 1924, ausg. 25/8. 1925. D. Prior. 19/3. 1923. — C. 1925. I. 2124.) KAUSCH.

William D. Stein, Chicago, übert. von: **David Julian Block**, Chicago, *Verbesserung von Mehl*. (A. P. 1 626 910 vom 19/8. 1925, ausg. 3/5. 1927. — C. 1927. II. 884.) RÖHMER.

V. D. Anderson Co., V. St. A., *Nahrungsmittel aus frischen Getreideprodukten (Mehle) durch Erhitzen unter Druck u. Einführen von W. in die komprimierte erhitzte M.* (F. P. 632 026 vom 4/4. 1927, ausg. 30/12. 1927. A. Prior. 9/10. 1926.) KAUSCH.

Treuhand-Gesellschaft m. b. H. Bartmann & Co., Hagen, Westfalen, *Verarbeitung von Getreide*. Zu dem Ref. nach F. P. 623836; C. 1927. II. 2523 ist nachzutragen: Die Verhinderung von Gärungen usw. beim Einweichen kann durch Regelung, besonders einen Wechsel der Temp. des Einweichmediums, durch Änderung

der Konz. der Zusätze, durch mechan. oder elektr. Erschütterung des Keims oder durch mehrere dieser Mittel zusammen gesteigert werden. (Oe. P. 109 385 vom 15/5. 1926, ausg. 25/4. 1928.) RÖHMER.

James Bayley Butler und **James Joseph Drumm**, Dublin, *Behandlung von Vegetabilien, z. B. Früchten*. Die zu konservierenden Gemüse o. dgl. werden zunächst mit einer alkal. Lsg., welche etwa 4—8 Teile Na_2HPO_4 enthält, imprägniert, worauf die Lsg. abgepreßt, das Gemüse o. dgl. in Büchsen gefüllt u. in ihnen sterilisiert wird. Es gelingt so, dem Gemüse usw. die natürliche Farbe zu erhalten. (A. P. 1 666 551 vom 7/10. 1926, ausg. 17/4. 1928. E. Prior. 30/11. 1925.) RÖHMER.

Société Civile d'Études des Produits de la Mer, Frankreich, *Konzentrierte Gemüse*. Man kocht die Gemüse schwach in Ggw. von geringen Mengen W. in einen Behälter mit doppeltem Boden, der hermet. durch einen einen Rückflußkühler bildenden Deckel verschlossen ist. Kochsalz wird dem W. zugesetzt. (F. P. 631 591 vom 17/6. 1926, ausg. 22/12. 1927.) KAUSCH.

Joseph Renotte, Frankreich, *Extraktion und Reinigung von Pektinstoffen* aus Früchten, Trester etc. durch Behandlung der Stoffe oder der wss. Lsg. mit konz. A., wodurch die Pektinstoffe ausgefällt werden, während die Verunreinigungen, wie Schleimstoffe, Tannin u. Farbstoffe, in den A. gehen. Die in reiner Form gewonnenen Pektinstoffe werden mittels k. W. oder Wasserdampf vom A. befreit u. in w. W. gelöst. (F. P. 578 463 vom 22/5. 1923, ausg. 26/9. 1924.) M. F. MÜLLER.

Roxana Petroleum Corp., Virginia, **Samuel C. Carney**, Tulsa, Oklahoma, *Eiskristalle*, die mit Gas imprägniert sind u. Geschmacksstoffe enthalten. Man sondert von einer Eismenge Teilchen ab, läßt sie durch Gas (CO_2) unter Druck hindurchgehen u. komprimiert sie alsdann. (A. P. 1 664 850 vom 4/2. 1926, ausg. 3/4. 1928.) KAUSCH.

Internationale Nahrungs- und Genußmittel-Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz (Erfinder: **Hermann Staudinger**, Zürich, Schweiz), *Gewinnung der aromatischen Stoffe aus geröstetem Kaffee*. (Aust. P. 289/1926 vom 26/1. 1926, ausg. 22/7. 1926. — 1926. I. 3189.) RÖHMER.

René Maurice Gattefossé und **Soc. Anon. Société Française de Produits Aromatiques (Anciens Établissement Gattefossé)**, Frankreich, *Wiedergewinnung der bei dem Rösten des grünen Kaffee entstehenden Dämpfe*. Man läßt die Dämpfe drei Reihen von App. passieren, die eine Kühlung u. Verdichtung, Absorption der Gase durch Kohle, sowie Lsg. der Riechstoffe durch Stoffe, in denen die ersteren l. sind, herbeizuführen gestatten. (F. P. 631 620 vom 12/6. 1926, ausg. 23/12. 1927.) KAUSCH.

Julian Marcilla Ferri, Spanien, *Kaffeeextrakt in fester Form* (Pulver, Tabletten, Körner). Die Herst. erfolgt durch Einweichen, Lösen usw. unter Verwendung von direktem Feuer oder dem Wasserbade oder Vakuum, Eindampfen u. Pulverisieren. Man kann als Lösungsmittel W., A. oder Glycerin einzeln oder gemischt verwenden. (F. P. 630 044 vom 1/3. 1927, ausg. 22/11. 1927. Span. Prior. 25/9. 1926.) KAUSCH.

Émile Chardon, Frankreich, *Nach einem Aufguß genießbares Nahrungsmittel*. Man mischt Kaffee, Kleie u. Cichorie. (F. P. 631 724 vom 24/6. 1926, ausg. 26/12. 1927.) KAUSCH.

Quarz-Diamant, Frankreich, *Apparat zur Sterilisation und Konservierung von Eiern*. In diesem App. werden die Eier im Vakuum ultravioletten Strahlen ausgesetzt, derart, daß der atmosphär. Druck am Ende der Operation die Eier nicht verderben kann. Ferner werden die Eier mit einem konservierenden Überzug (Lack) versehen. (F. P. 630 904 vom 28/2. 1927, ausg. 12/12. 1927. Belg. Prior. 1/3. 1923.) KAUSCH.

General Zeolite Co., Chicago, übert. von: **Arthur Schreier**, Wien, *Sterilisation von Flüssigkeiten*. Die zu behandelnde Fl. (Milch, W., Fruchtsäfte usw.) wird zwecks Entkeimung in innige Berührung gebracht mit Sandteilchen o. dg., die mit kolloidalem Ag, Pt, Au, Cu o. dgl. überzogen sind. (A. P. 1 642 089 vom 8/1. 1921, ausg. 13/9. 1927. Oe. Prior. 8/1. 1920.) KAUSCH.

Norman Henry Christensen, Australien, *Milchpulver*. Vor dem Trocknen der Milch entfernt man ihren Ca-Geh. auf chem. Wege durch Fällung (Natriumoxalat). (F. P. 631 489 vom 26/3. 1927, ausg. 21/12. 1927.) KAUSCH.

U. S. Farm Feed Corp., V. St. A., *Tierfutter aus landwirtschaftlichen Produkten*. Man unterwirft die Prodd. der Einw. der ihnen anhaftenden oder zugesetzten Fermente (Malz, Hefe) in Ggw. von MgO in schwachem Luftstrom. (F. P. 632 191 vom 5/4. 1927, ausg. 4/1. 1928. A. Prior. 11/6. 1926.) KAUSCH.

Alsushi Maryawaki, Condensed milk. London: (J. Wiley) Chapman & Hall 1928. 8°. (Wiley agricultural ser.) 22 s. 6 d. net.

Karl Ruprecht, Die Fabrikation von Albumin und Eier-Konserven. 3., neu bearb. Aufl. Wien: A. Hartleben 1928. (VII, 156 S.) 8° = Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 88. 3.—; Lw. 4.—

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

F. W., Die Entwicklung der Reinigungsverfahren für Wolle und Baumwolle. *Lindolin* der Chem. Fabrik OTOKAR LINHART, Dörfel b. Reichenberg (C. S. R.) wird empfohlen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 260.) SÜVERN.

Hans Fikentscher, Die technologischen Unterschiede der jetzt hauptsächlich handelsüblichen Rohbaumwollen unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden. (Vgl. C. 1928. I. 1341.) Angaben über indirekte Best. des mittleren Querschnittes der Einzelfaser, über relative Festigkeitseigg. u. über die Drehung. (Melliands Textilber. 9. 129—31. 389—92.) SÜVERN.

Ch. Secretain, Die Fabrikation des Seidendarmes, eine in Frankreich ausführbare Industrie. Es werden die Art u. Aussichten dieser Fabrikation für Frankreich crörtert. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 127. 208—16. Alès, Station sericicole.) GROSZP.

L. Rys, Über das Bleichen von Sulfitzellstoff. Die Vorteile u. erzielbaren Cl_2 -Ersparnisse der Bleiche mit hoher Stoffdichte werden besprochen u. verglichen mit einer kombinierten Chlorwasser-Hypochloritbleiche. Es wurde festgestellt, daß durch letztere eine außerordentliche Reinheit der Farbe bei rund 30% Cl_2 -Ersparnis u. guten chem. Eigg. des gebleichten Stoffs erzielt werden kann. Die theoret. u. prakt. Grundlage für das Bleichen mit Hypochlorit in hoher u. niedriger Stoffdichte sowie mit Chlorwasser u. milder alkal. Extraktion der chlorierten Inkrusten ist näher angegeben. Die verschiedene Fluorescenz des ausgebleichten Stoffs im ultravioletten Licht u. ihr Zusammenhang mit dem Reinheitsgrade ist festgestellt u. für Vergleichszwecke prakt. ausgenutzt. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 256 bis 260.) SÜVERN.

F. H., Neue Wege zur Verbesserung des Holzschliffes und zur Verwertung von Abfallholz. Besprechung einiger D. R. PP., bei welchen unter Zuführung von W. gleichbleibender Temp. geschliffen wird. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 253—56.) SÜVERN.

Erik Hägglund, Über den Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren. II. (I. vgl. C. 1927. I. 2374.) In Forts. seiner Unterss. studiert Vf. den Aufschluß des mit Bzl.-Ä.-Aceton erschöpfend extrahierten Kiefernholzes nach dem Sulfitverf. u. findet eine große Ähnlichkeit desselben mit dem des Fichtenholzes. Nur mit Bzl. oder Ä. extrahiertes Kiefernholz läßt sich nach dem gewöhnlichen Sulfitverf. nicht zu Zellstoff verkochen, weil dasselbe noch aceton- u. alkoholösl. Substanzen enthält, die den Aufschluß verhindern. Mit hochprozentigen Natriumbisulfitlsgg. läßt sich Kiefernholz in guter Ausbeute zu Zellstoff verkochen, dieser ist jedoch sehr harzreich, so daß er ohne vorherige Entharzung für die Papierfabrikation nicht verwendet werden kann. Das Keebraverf. führt bei Kiefernholz zu schlechten Resultaten. Die Vorbehandlung von Fichtenholz mit Kalk oder NaOH-Lsgg. bei 105° verändert das Holz, wobei Ameisen- u. Essigsäure abgespalten wird, u. ist für die darauffolgende Sulfitkochen nicht schädlich. Die so erhaltenen Zellstoffe haben einen größeren Aschengeh., während der Ligningeh. normal ist. Kiefernholz, mit Bzl.-Aceton extrahiert, dann mit Kalk vorbehandelt, wird nicht so gut aufgeschlossen als ohne Vorbehandlung. Die Extraktion nur mit Bzl. u. darauffolgende Vorbehandlung mit Kalk gab ein noch schlechteres Ergebnis. Auch die Vorbehandlung mit HCl ist von Nachteil. Auch die Vorbehandlung von nicht extrahiertem Kiefernholz mit Alkalien bei 105° gab kein günstiges Resultat. (Cellulosechemie 9. 38—43. Beilage zu Papierfabrikant 26.) BRAUNS.

Carl G. Schwalbe und **Werner Lange**, Durchtränkungen von Fichtenholz. Vff. untersuchen die Durchtränkung von Fichtenholz mit verschiedenen Sulfitlaugen. Vergleichende Verss. mit Sulfur, Disulfid u. Disulfid plus überschüssiger schwefeliger Säure von Na, Mg u. Ca bei 40—70° zeigen, daß die über Disulfid hinaus vorhandene freie schwefelige Säure für eine gute Durchtränkung ausschlaggebend ist. $MgSO_3$, Ca-Disulfid- u. Mg-Disulfidlaugen, ebenso Ca- u. Mg-Disulfidlaugen plus überschüssiger

schwefliger Säure werden von Fichtenholz in ihrer ursprünglichen Zus. aufgenommen, während bei Laugen mit Na als Base nur eine selektive Aufnahme stattfindet. Durch Verss. an geeigneten Holzklotzchen wird analyt. nachgewiesen, daß bei Durchtränkungen mit Na-Sulfitlaugen bei 40—70° diese von den äußeren Schichten in ihrer ursprünglichen Zus. aufgenommen werden, daß dagegen in den Innenteilen bei Anwendung von Na-Disulfitlauge u. Na-Disulfitlauge plus überschüssiger schwefliger Säure nur freie SO₂, bei Verwendung von Na-Sulfitlg. auch freie SO₂ vorhanden ist. Der Säureanteil eilt also bei dicken Holzstücken dem Basenanteil voraus. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 238—41. Eberswalde.)

BRAUNS.

Raymond Mortgat, *Die Herstellung der Viscosekunstseide*. (Vgl. C. 1928. I. 2323.) Die Aufbereitung der Alkalicellulose für die Einw. der CS₂ (Cellulosexanthogenat) u. die Vornahme dieser selbst werden an Hand der erforderlichen App. besprochen. (Ind. chimique 15. 130—34.)

RÜHLE.

G. Kita, R. Tomihisa, K. Nakahashi und J. Onohara, *Untersuchungen über Viscose*. XIII. Mitt. *Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluß der Zusammensetzung des Fallbades auf das Spinnen*. (XII. vgl. C. 1928. I. 441.) Bäder mit H₂SO₄ u. verschiedenen Mengen Traubenzucker wurden untersucht. Im Vergleich zu dem Bade mit (NH₄)₂SO₄ ist die Viscose hier nach längerer Reifung spinnbar. Zusatz einer großen Menge Traubenzucker verkürzt die Reifungsdauer ein wenig. Bei Überreife wird die Viscose im Bade mit einer großen Menge Traubenzucker zuerst nicht spinnbar. Die in einem Bade mit großen Mengen Traubenzucker gesponnenen Fäden sind feiner. Angaben über Dehnbarkeit u. Zugfestigkeit. Bei Verss. mit Bädern mit verschiedenen Mengen H₂SO₄ u. Na₂SO₄ ergab sich, daß in Bädern mit 8% H₂SO₄ jüngere Viscose bei viel Na₂SO₄ spinnbar ist, während in Bädern mit 12% H₂SO₄ das Gegenteil der Fall ist. Die in Bädern mit 12% H₂SO₄ aus jungen Viscosen gesponnenen Fäden sind sehr grob u. haben keinen Glanz, obwohl diese Eigg. mit dem Reifen verbessert werden. In Bädern mit 8% H₂SO₄ ist überreife Viscose länger spinnbar, während sie in Bädern mit 12% H₂SO₄ mit Na₂SO₄ früher nicht spinnbar wird. Ein besonderer Einfluß des Na₂SO₄ im Bade auf die Zugfestigkeit u. Dehnbarkeit des Fadens wurde nicht beobachtet. Bei Zusatz von MgSO₄ wurde kein besonderer Einfluß auf die leichte Spinnbarkeit mit junger Viscose beobachtet, während bei überreifer Viscose im Bade mit viel MgSO₄ früher Unspinnbarkeit eintrat. Das Bad mit 6% MgSO₄ zeigt keinen besonderen Einfluß auf die damit hergestellten Fäden, während im Bade mit 12% MgSO₄ beim Anfangsstadium des Spinnens mit junger Viscose ein günstiger Einfluß auf die Zugfestigkeit der Fäden ausgeübt wurde. (Cellulose Industry 4. 5—6.)

SÜVERN.

G. Kita, R. Tomihisa, K. Nakahashi und J. Onohara, *Untersuchungen über Viscose*. XIV. Mitt. *Einfluß der Zusammensetzung des Bades*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden im Bade gesponnen, welche außer gleichen Mengen H₂SO₄, Traubenzucker u. Na₂SO₄ + 7 H₂O verschiedene Mengen ZnSO₄ + 7 H₂O enthielten. Die im Bade mit ZnSO₄ gesponnenen Fäden sind anfangs gelb, später entfärbt. Mit 1—3% ZnSO₄ ist jüngere Viscose spinnbarer als ohne ZnSO₄. Bei 5% ZnSO₄ ist jüngere Viscose schwerer spinnbar als ohne ZnSO₄ u. bei Überreife wird sie zuerst unspinnbar, so daß der Bereich der Spinnbarkeit eng ist, während er bei 1—3% ZnSO₄ weit ist. Je nach den Eigg. der Viscose ist der Einfluß des ZnSO₄ auf die Eigg. der Fäden verschieden, bei mäßig gereifter Viscose hat eine bestimmte Menge ZnSO₄ bedeutenden Einfluß auf die Vergrößerung der Dehnbarkeit u. Zugfestigkeit der Fäden. (Cellulose Industry 4. 7.)

SÜVERN.

Y. Kami, *Über die Veränderungen der Zerreißfestigkeit und Dehnung der Kunstseide im normalen und nassen Zustande*. Durch Kochen in W. verliert Kunstseide merklich an Festigkeit, mehr als durch Anfeuchten bei n. Temp. Die Festigkeitsverminderung beruht nicht nur auf der Einw. des W., sondern die Moll. der Cellulose erleiden durch Volumvergrößerung u. Ausdehnung der zwischen ihnen gelagerten Gase eine Verschiebung. Auch die wallende Bewegung des W. bewirkt eine mechan. Zerstörung des Fadens. Die Dehnung der Kunstseide vermindert sich mit einigen Ausnahmen beim Kochen, sie ist um so geringer, je länger gekocht wird. Das Trocknen der gekochten Kunstseide bei hoher Temp. wirkt ungünstig auf Festigkeit u. Dehnung, beim Trocknen bei 27—35° erscheint die Festigkeit innerhalb der Fehlergrenzen, bezogen auf n. Seide. Bei kürzerem Kochen als 30 Min. ist die Festigkeit u. Dehnung der lufttrocknen Seide viel höher als beim Kochen über 1 Stde. Längere Kochdauer

zeigt eine erhebliche Abnahme der Festigkeit u. Dehnung des Fadens, die mit elast. Ermüdung erklärt wird. (Kunstseide 10. 207. Tokio.) SÜVERN.

—, *Anweisung zur Ermittlung des Trockengehaltes von Holzstoff (Holzschliff)*. Eine Vereinbarung zwischen dem Verein Deutscher Holzstoff-Fabrikanten u. dem Verein Deutscher Papier-Fabrikanten E. V. über den zur Probenahme heranzuziehenden Teil der Lieferung, Probenahme, Probebehandlung, Trocknung, Wägen, Berechnung des Lufttrockengeh. (Zellstoff u. Papier 8. 297—98.) SÜVERN.

Arnold Print Works, North Adams, übert. von: **D. Degonz** und **A. S. Jones**, North Adams, Massachusetts, V. St. A., *Gewebe aus Cellulosefaser*. (E. P. 282 002 vom 3/9. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 9/12. 1926. — C. 1928. I. 1343 [F. P. 630 280].) FRANZ.

O. Trebitsch, übert. von: **R. Höldrich**, **F. Neuber** und **S. Lam**, Wien, *Metallisieren von Geweben*. Man fällt das Metall auf Gewebe durch Behandeln mit Reduktionsmitteln; das Gewebe wird dann einer mechan. Behandlung, z. B. Druck, Reibung usw. unterworfen; vor der mechan. Bearbeitung kann man es mit Lsgg. von NH_3 , KCN oder mit verd. Ameisensäure oder H_2SO_4 behandeln. Den Metallsalzlsgg. kann man Kolloide, wie Gelatine, zusetzen. (E. P. 285 921 vom 24/2. 1928, Auszug veröff. 18/4. 1928. Prior. 26/2. 1927.) FRANZ.

Louis Grenaudier, Frankreich (Seine), *Entfernung von Druckerschwärze aus dem Brei von bedrucktem (Holzstoff-) Papier* mittels eines unl. Schaumes, der durch Verühren des Papierbreies mit einer sehr schwachen Na_2CO_3 -Lsg., z. B. einer 0,12%ig. Lsg., in der Wärme u. durch Zusatz eines Metallsalzes oder einer Säure erzeugt wird; dabei werden die in W. unl. Säuren der Harzseifen in Freiheit gesetzt u. sammeln sich an der Oberfläche an. Vorteilhafterweise wurden zu Anfang auch eine l. Seife oder andere die Schaumbildg. u. Abtrennung fördernde Substanzen, wie Gelatine, Eiweißstoffe, Casein, Glucose etc., u. evtl. auch Bleichmittel, wie Bisulfite oder Hypochlorite, zu der alkal. Lsg. zugesetzt. (F. P. 32 789 vom 30/12. 1926, ausg. 28/2. 1928. Zus. zu F. P. 623 670; C. 1927. II. 1636.) M. F. MÜLLER.

Société Barbou & Cie., Paris, *Behandeln der Sulfitcelluloseablaugen*. Man kocht die Laugen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 75° , rührt das Gemisch um u. läßt es stehen. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. dekantiert man die Fl. vom Nd. ab u. bringt sie wieder in den Kocher. Nun wird die erforderliche Menge CaHSO_3 -Lsg. zugesetzt, 5 Min. gerührt u. das Gemisch stehen gelassen. Nach 1 Stde. wird die Fl. vom Nd. abgezogen u. mit NaOH neutralisiert. (Aust. P. 7040/1927 vom 27/4. 1927, ausg. 13/10. 1927.) KAUSCH.

Fabrik von Chemische Producten, Scheidam, Holland, *Kunstseide*. Bei der Herst. von Celluloseformiaten, -acetaten, -propionaten usw. oder gemischten Estern wie Celluloseacetoformiat, wird die Cellulose zunächst einer teilweisen Formacylierung durch konz. HCOOH u. ZnCl_2 o. dgl. unterworfen. Diese Operation kann wiederholt werden. Die Formacylierung wird vervollständigt in Ggw. eines Katalysators (HCl oder Sulfonylchlorid oder POCl_3 gegebenenfalls gemischt mit ZnCl_2 oder CaCl_2). Bei der Herst. von Celluloseacetaten wird Essigsäureanhydrid oder konz. CH_3COOH mit HCl, H_2SO_4 oder SO_3 bei niedriger Temp. verwendet. (E. P. 287 540 vom 23/8. 1927, Auszug veröff. 16/5. 1928. Prior. 24/3. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstseide*. Die Dehnbarkeit, Färbereigenschaften usw. der Kunstseide u. dgl. werden kontrolliert durch Verringerung der Spannung der Fäden während der Koagulation u. durch Spannung der Fäden an dem Fadenführer, der so angeordnet ist, daß die Fäden einen oder mehrere Richtungswechsel während ihres Hindurchgehens durch den Führer erleiden. (E. P. 287 553 vom 3/3. 1928, Auszug veröff. 16/5. 1928. Prior. 24/3. 1927.) KAUSCH.

Wolff & Co., Walsrode, **Emil Czapek** und **Richard Weingand**, Bomlitz b. Walsrode, *Kunstseide*. (Schwz. P. 124 115 vom 19/8. 1926, ausg. 2/1. 1928. D. Prior. 1/9. 1925. — C. 1927. I. 207.) KAUSCH.

H. Kindermann, Breslau, *Kunstseide u. dgl.* Es wird bei der Herst. von Kunstseide u. dgl. eine Vorr. verwendet, bei der Walzen oder andere Zugvorr. vorgesehen sind, die den vom Spinnrade senkrecht nach oben gehenden Faden aufnehmen u. ihn zu Zentrifugen leiten. Die Walzen sind senkrecht verstellbar angebracht, um den Luftweg des Fadens regeln zu können. (E. P. 287 602 vom 23/11. 1926, ausg. 19/4. 1928.) KAUSCH.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, *Hohle künstliche Fasern*. Man verspinnt die Lsgg. von Celluloseestern oder Derivv. der Cellulose in

einem h. gasförmigen Mittel bei einer Temp., die höher als der Kp. des angewendeten Lösungsm. ist. (Oe. P. 109 392 vom 10/11. 1926, ausg. 25/4. 1928. E. Prior. 11/11. 1925.) KAUSCH.

Arnold Print Works, übert. von: Denis de Göncz, North Adams, Massachusetts, V. St. A., *Veredeln der Cellulosefaser*. (A. P. 1 661 879 vom 22/9. 1924, ausg. 6/3. 1928. — C. 1928. I. 276 [E. P. 276877].) FRANZ.

Maurice Riguet und **Joseph Séraphin**, Seine, Frankreich, *Herstellung von Filmen aus Cellulosederivaten*. (F. P. 569 579 vom 7/8. 1923, ausg. 14/4. 1924. D. Prior. 10/8. 1922. — C. 1925. I. 1665 [E. P. 202 306].) FRANZ.

Arthur Eichengrün, Deutschland, *Herstellung von Filmen usw. aus Cellulosederivaten*. Man gießt die Lsgg. der Cellulosederiv. auf ein endloses Band von 50—200 m Länge, nach dem Trocknen wird der Film stetig von der Unterlage abgenommen; das endlose Band wird so geführt, daß Spannungen während des Führens über die verschiedenen aufgehängten Walzen nicht auftreten können. Als endloses Band kann man Unterlagen aus Pappe, Cellophan, Celluloid, Metallen usw. verwenden. (F. P. 630 697 vom 9/9. 1926, ausg. 7/12. 1927. D. Prior. 10/9. 1925.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: C. Dreyfus, New York, V. St. A. und G. H. Ellis, Sponon b. Derby, England, *Herstellung von gefärbten Filmen aus Cellulosederivaten*. Man vermischt eine Lsg. von Cellulosederiv. in organ. Lösungsm. mit wasserunl. Farbstoffen u. formt dann den Film. Der Farbstoff kann vorher in einem organ. Lösungsm. für Cellulosederiv. gelöst werden, man kann ihn auch getrennt in einem hiermit mischbaren Lösungsm. lösen; die unl. Farbstoffe können auch mit einem löslichmachenden Mittel vorbehandelt werden. Man kann ein oder mehrere Filme übereinander von gleicher oder verschiedener Farbe herstellen; die Filme sollen für photogaph. Zwecke Verwendung finden. (E. P. 285 431 vom 9/2. 1928, Auszug veröff. 12/4. 1928. Prior. 16/2. 1927.) FRANZ.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Überziehen von Geweben mit Celluloseacetat*. (F. P. 634 345 vom 13/5. 1927, ausg. 16/2. 1928. A. Prior. 21/5. 1926. — C. 1927. II. 2131 [E. P. 271 425].) FRANZ.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden, *Entfernung von kapselförmigen Gebilden aus plastischen Massen von ihrer Tauchform*, dad. gek., daß man vom Kapselrand aus in der Richtung nach der Kapselkuppe zwischen Kapsel u. Tauchform ein schmales Stäbchen, Metallstreifen, Messer o. dgl. einführt u. durch Weiterführen dieses messerförmigen Gebildes in der gleichen Richtung das Abheben der Kapsel von der Form bewirkt. — Beim Herabgleiten eines solchen Metallstreifens tritt die Luft zwischen Kapsel u. Tauchform, beim Weiterschieben des eingeführten Stäbchens kann man die schlupfrigen Kapseln von der Form abstreifen. (D. R. P. 459 407 Kl. 39 a vom 20/12. 1925, ausg. 2/5. 1928.) FRANZ.

Emil Czapek, Deutschland, *Entfernen von hohlen Gegenständen, wie Kapseln, aus Cellulose oder Cellulosederivaten von der Form*. Man entfernt die Kapseln mittels eines Wasserstrahles von der Form. Die Kapseln gleiten leicht von der Form u. werden gleichzeitig gewaschen. (F. P. 625 160 vom 26/11. 1926, ausg. 4/8. 1927.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Walter Fuchs, *Neuere Theorien der Kohlenentstehung*. Vf. bespricht krit. die Abhandlungen von BERGIUS, „Beiträge zur Theorie der Kohlenentstehung“ (C. 1928. I. 1825) u. TAYLOR über „Basenaustausch u. Kohlenbildg.“ (C. 1918. I. 2148). (Brennstoff-Chem. 9. 153—56. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) BÖRNST.

Ernst Terres und **Heinz Biederbeck**, *Die spezifischen Wärmen von amorphem Kohlenstoff und Halbkoks*. In Ergänzung der Unters. über die Verkokungswärmen von Kohlen u. ausgehend von der dabei festgestellten Abhängigkeit der spezif. Wärmen von Halbkoks von der therm. Vorbehandlung (steigend mit fallender Entgasungstemp.) prüften Vff., ob auch bei reinem C die gleiche Beeinflussung erfolgt. Der reine C wurde durch Einw. von metall. Na auf festes BaCO₃ bei ca. 550° nach HABER u. TOLLOCZKO, von Cl auf Terpentin unterhalb 600° u. durch therm. Spaltung von CH₄ unterhalb 600° mittels Katalysatoren hergestellt, die spezif. Wärme in der Apparatur von TERRES u. SCHALLER mit zweckentsprechender Änderung der Arbeitsweise bestimmt. Alle 3 C-Präparate zeigten ähnliches Verh., die Kurve der spezif. Wärmen wies bis 500°, bei CH₄-Kohle bis 700°, steilen Anstieg auf, mit bedeutend höheren Werten als bei Graphit, je niedriger die Vorerhitzung war, ging dann aber bis ca. 1150°,

nur noch schwach steigend, in die Kurve von reinem Graphit über. Anschließend wurden bei 400, 500, 600, 700, 800 u. 900° hergestellte Halbkoke von Kohlen aus den Zechen „Unser Fritz“, „Mathias Stinnes“, „Karolinenglück“ u. „Präsident“ untersucht, deren spezif. Wärmen ebenfalls mit fallender Verkokungstemp. stiegen, aber bedeutend höher waren als bei Hochtemp.-Koksen derselben Kohlen, erst bei 975 bis 1025° trat Identität ein. Die spezif. Wärmen der Halbkoke sind bei gasreichen Kohlen höher als bei gasarmen u. nehmen mit wachsender Normalkoksausbeute annähernd linear ab. Die spezif. Wärmen für Reinkoks sind aus denen der Rohkoke leicht zu errechnen. Die spezif. Wärmen der Reinkokssubstanz sind für die Halbkoke aller untersuchten Kohlen für das Temp.-Gebiet 550—900° konstant u. betragen $0,3825 \pm 0,0025$. Unterhalb 550° wachsen die spezif. Wärmen mit fallender Erzeugungstemp. u. steigendem Gasreichtum der Kohle. — Mit Hilfe der vorliegenden Bestst. der spezif. Wärmen von Halbkoksen können solche für andere Kohlen u. andere Verhältnisse bei wärmetechn. Rechnungen mit genügender Genauigkeit abgeleitet werden, sie bilden ferner die Grundlage für Unterss. zur Ermittlung der Zers.-Wärme von Kohlen u. für die Messung des Wärmedurchgangs durch Kohle u. Koks während der Verkokung. — Apparatur, Anordnung u. Ausführung der Verss. werden unter Befügung der erforderlichen Berechnungen eingehend beschrieben, die Ergebnisse der Messungen in Zahlentafeln u. graph. übersichtlich wiedergegeben. (Gas- u. Wasserfach 71. 265—68. 297—303. 320—25. 338—45. Braunschweig, Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

WOLFFRAM.

H. Greger, *Zur Kenntnis der Kokeigenschaften*. Vf. bezeichnet als „Brennschwelle“ den Moment bei dem Entzündungsvorgang eines Brennstoffs, der eintritt, wenn die Verbrennungsintensität eine Größe erlangt hat, durch die eine Überwindung der abkühlenden Einflüsse möglich ist. Dieser Augenblick läßt sich sehr scharf beobachten, er ist vom Zündpunkt unabhängig, aber von der Menge der in der Zeiteinheit zutretenden Luft abhängig. Bei sonst gleich bleibenden Bedingungen ist er für jeden Brennstoff charakterist. (Brennstoff-Chem. 9. 156—59. Akita [Japan], Brennstoffforschungslaborator. d. Bergakademie.)

BÖRNSTEIN.

D. J. W. Kreulen, *Neues Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks*. (Mitbearbeitet von **P. H. Dooremans**.) Vf. bespricht die bisher bekannten Verf. zur Best. der Rk.-Fähigkeit von Koks, die er in solche einteilt, bei denen mit einer Koksschicht gearbeitet wird, die sich in einer Schale oder in einem Schiffchen befindet u. über die ein Gas strömt u. in solche, bei denen das Gas durch eine Koksäule geführt wird. Da die Korngröße einen wichtigen Faktor beim Verbrennungsprozeß darstellt, diese jedoch bei den mit einer Koksäule arbeitenden Verf. beeinflusst wird, ergeben sich ungenaue Resultate. Vf. arbeitet daher ein Verf. von DENGK nach, bei dem der Gewichtsverlust, der auftritt, wenn bei bestimmter Temp. Luft über den Koks geleitet wird, nicht durch direkte Wägung bestimmt wird, sondern durch Einleiten der gebildeten Kohlensäure in Barytsg. u. der Verlauf des Verbrennungsprozesses durch Best. des jeweiligen Geh. dieser Lsg. verfolgt wird. Es ergab sich indessen, daß es nur möglich war, zu vollkommen stimmenden Werten zu gelangen, wenn die Absorption des entstandenen CO₂-Gases nicht durch Durchleiten des Gases durch Fll. stattfand. Hierbei verließ der Verbrennungsprozeß unregelmäßig. Vf. beschreibt eine Apparatur u. die Ausführung einer Best.-Methode, bei der Kokstürme verwandt werden, die mit 30%ig. KOH gesätt. Koks enthielten u. nach der die Unterschiede zwischen Doppelbestimmungswerten höchstens 2 mg betragen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 498—501. Rotterdam, Lab. f. Brennstoff- u. Ölunters. „Glückauf“.)

SIEBERT.

Felix Brauneis, *Veredelung der Kohle durch Kochen*. Durch Kochen der Kohle wird kolloidal gebundenes W. sowie S, ebenso gewisse Bestandteile der Asche entfernt, dadurch der Heizwert heraufgesetzt. Z. B. ergab rohe Mittelkohle nach dem Kochen (Zahlen in Klammern): W. 20,9 (23,9), Asche 16,2 (8,8), fix. C 28,5 (33,7), flüchtige Stoffe 34,4 (33,6), WE. 2698 (3300). Weitere Analysen u. Angaben über die Ökonomie des Verf. im Vergleich mit der üblichen Kohlenwäsche im Original. (Montan. Rdsch. 20. 285—92.)

NAPHTALI.

R. Chaux, *Flüssige Brennstoffe aus Kohle*. Vortrag. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 385—411.)

LINDENBAUM.

Per K. Frolich und **W. K. Lewis**, *Synthese von höhermolekularen Alkoholen als Methanol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. (Vgl. C. 1928. I. 2222.) Nach Anführung der vorliegenden Literatur über diesen Gegenstand werden die Verss. der Synthese höhermolekularer Alkohole aus CO (gewöhnlich 25%) u. H₂ (gewöhnlich 75%) bei

hohem Druck (im Mittel 204 at) in dem bei der Methanolsynthese verwendeten App. (l. c.) unter Verwendung zweier verschiedener Typen von Katalysatoren (Menge pro Vers. gewöhnlich 40 ccm) beschrieben, nämlich 1. eines mit Alkali imprägnierten Fe-Katalysators u. 2. von Mischungen verschiedener Metalloxyde. Besonders die Zus. des Fe-Alkali-Katalysators wurde in weiten Grenzen variiert (mit oder ohne Cr-Zusatz, Änderung der Menge von KOH usw.). Bei den zwischen 325 u. 414° angesetzten Vers.-Temp. zeigte es sich, daß es außerordentlich schwierig war, Nebenrkk., welche zur Bldg. von CO₂, CH₄, H₂O u. elementarem C führen, zu unterdrücken. Das fl. Prod. schied sich gewöhnlich in 2 Schichten, deren eine überwiegend W. enthielt, während die andere, ölige, aus komplizierten Mischungen einfacher aliph. Oxyverb. u. aus KW-stoffen von wechselndem Kp. bestand. Die Metalloxyd-Katalysatoren (Zn, Cr, Cu, Ba u. K in wechselnder Mischung) ergaben bei genügend hoher Temp. (450—500°) erhebliche Mengen höherer Alkohole nebst CH₃OH, H₂O u. gasigen Nebenprodd. Für beide Typen von Katalysatoren ist der in Nebenrkk. verlorene Anteil von CO, wohl infolge der hohen Temp., sehr erheblich. In dieser Beziehung sind die Oxyd- den Fe-Alkali-Katalysatoren entschieden überlegen. Diesem Übelstand dürfte durch Verwendung aktiverer, bei niedrigeren Temp. wirkender Katalysatoren unter Einsatz höherer Drucke zu begegnen sein (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 20. 354—59. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) HERZOG.

D. Stavorinus, *Korrosion von Rohrleitungen und das Trocknen von Gas*. II. (Vgl. C. 1928. I. 1734.) Trocknung von Gas in England nach den Verff. von W. C. HOLMES mittels CaCl₂-Lsg. u. von KIRKHAM HULETT & CHANDLER mittels Glycerin. Apparatur u. Durchführung der Verff. auf verschiedenen Werken, Verbreitung, Betriebs- u. wirtschaftliche Ergebnisse. (Het Gas 48. 110—13. Amsterdam, Lab. Westergasfabrick.) WOLFFRAM.

J. Hausen, *Die Speicherung des Acetylens*. (Unter besonderer Berücksichtigung der sicherheitstechnischen Fragen.) Die Frage, Acetylenentwickler oder Flaschengas? wird unter Berücksichtigung der sicherheitstechn. Momente erörtert. Die außerordentlich ungünstige Lage, die der Acetylenentwickler in dieser Hinsicht einnimmt u. andere rein techn. Nachteile haben dazu geführt, daß in vielen Ländern die Verwendung des gelösten Acetylens in den Vordergrund getreten ist. Es wird dann auf die chem.-techn. Fragen, die sich bei der Herst. poröser Massen ergeben, auf die verschiedenen Arten, die man hier zu unterscheiden hat u. auf die Prüfungen zur Erlangung der polizeilichen Zulassung zum Verkehr näher eingegangen. Schließlich wird ein neues Verf. zur Erhöhung der Sicherheit poröser Füllmassen für Acetylenflaschen beschrieben. (Metallbörse 18. 593—94. 930—31.) WILKE.

Paul N. Kogerman, *Die esthnische Ölschieferindustrie*. (Vgl. C. 1928. I. 993.) Ausführliche Darst. der Entw. dieser Industrie mit zahlreichen Tabellen, Abb. u. Karten, die das Thema von histor., geolog., chem., techn. u. wirtschaftlichen Standpunkt beleuchten. Außer als Heizmaterial (für die esthn. Bahnen), als Zementrohstoff u. als Asphalt gewinnt er seit 1921 wachsende Bedeutung für die Herst. von Ölen durch Dest. oder Schmelung. Eine 1925 errichtete Anlage liefert täglich aus 200 t Schiefer 40 t Rohöl, das ca. 15% raff. Bzn., 28% Kerosin, 25% Dieselöl u. 30% Weichpech ergibt. — Auch Crack- u. Hydrierverss. sind laboratoriumsmäßig mit gutem Erfolge angestellt worden, insbesondere sollen die durch Cracken erzielten Gasoline von höherem Klopffwert als entsprechende Prodd. anderen Ursprungs sein. (Esthn. Ministerium für Handel u. Industrie 1927. 39 Seiten Sep.) NAPHTALI.

Le Roy G. Story und Robert D. Snow, *Phenole in Petroleumdestillaten*. Vff. untersuchen im Hinblick auf jene Fälle, wo der Abfluß der bei Reinigung von Petroleumdestillaten mit kaut. Alkalien hervorgehenden phenol. Abwässer in die Kanäle aus sanitären Gründen nicht angängig ist, nach Besprechung der bisher vorliegenden Literatur, die Mengen u. Natur der aus Petroleumdestillaten ausbringbaren Phenole nach den üblichen Methoden der Isolierung, Reinigung, fraktionierten Dest., wobei die Identifizierung der einzelnen Anteile in Form der Acetate, Urethane, durch Best. des spezif. Gew., des mittleren Mol.-Gew., des Brechungsindex usw. gelang. In Direktdestillaten von nichtgecrackten Rohölen wurden nur sehr geringe Mengen von Phenolen aufgefunden, in niedrig sd. Crackdestillaten ergaben sich nach Aufarbeitung Phenole, die in der Zus. einer techn. 95%ig. Kresylsäure sehr nahestanden. Allerdings sind die Ausbeuten so gering, daß eine techn. lohnende Gewinnung unter normalen Raffinierungsbedingungen nicht in Frage kommt. Dagegen ergab die Unters. von hoch sd. Crackdestillaten neben wenig oder gar keiner Carbonsäure die Ggw. von

hauptsächlich hoch sd. Phenolen, namentlich von *Kresolen*, die isoliert u. identifiziert wurden. Hieraus ergibt sich schlüssig, daß die die Phenole liefernde Rk. hauptsächlich beim Crackprozeß vor sich geht. Ein Vergleich der als Desinfektions- u. Holzkonservierungsmittel verwendbaren Petroleumphenole (mittlere Ausbeute 0,01%) mit denen aus anderen Quellen ergab eine Ähnlichkeit mit den bei der Tieftemp-Verkokung der Kohle erhältlichen Phenolen (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 20. 359—64. Tusla [Okla.].) HERZOG.

E. T. Leemans, *Die Neutralisierung naphthenreicher Öle und ein neues Trockneraffinationsverfahren*. Ein mittelamerikan. Öl ließ sich nach dem Kalkaffinationsverf. nicht bleichen, war vor dem Säuern hellfarbiger als nach der Raffination, hatte große Neigung zur Bldg. von Emulsionen u. sehr schlechten Geruch. Da das Rohöl eine SZ. $\pm 5,6$ zeigte, wodurch sich auch starke Korrosion der Behälter u. Leitungen erklärte, versuchte Vf. Neutralisation mit NaOH zur Bindung der Naphthensäuren. Bei folgender Dest. werden aber nur 60% dieser Säuren als Seifen zurückgehalten, der Rest ging infolge Hydrolyse mit dem Öl über. CaCO₃ war nicht wirksam, dagegen gelang vollständige Neutralisation bei Zugabe von pulverförmigem Ca(OH)₂ unter Luftmischung zwischen 40 u. 100°. Der bei darauffolgender Dest. zurückbleibende Asphalt zeigte höhere Duktilität, aber schlechte Emulgierbarkeit infolge Gehalts an Kalkseife, eignet sich aber gut für gewöhnliche Straßenbauzwecke. Die bei der Dest. abgetriebene u. mit H₂SO₄ gesäuerte Schmierölfraction wurde aber beim Bleichen oder Neutralisieren wieder dunkel, zeigte schlechten Geruch u. war vor der Neutralisation stark sauer infolge Anwesenheit unentfernter Sulfosäuren aus dem im Öl gel. Säureteer. W. u. NaOH versagten, dagegen waren bei 6000 l Öl 40 l Wasserglaslg. (36 l W. + 4 l Wasserglas von 40° B \acute{e}) von Erfolg, infolge Neutralisation, Kleberwrkg. u. Adsorption durch entstandenes Kieselsäuregel. Nach dem Klären u. Absetzen (40—50°) wurde das Öl mit 1—2% gelöschtem Kalkpulver fertig neutralisiert usw. Vf. gibt für die aus der Schmierölfraction abgeschiedenen Naphthensäuren die SZ. 56,88'. Aus der einen Gehalt von 10% Naphthensäure im Rohöl berechnet (?). (Petroleum 24. 548—49.) NAPHTALI.

E. Wedekind, *Die Überführung von Holz in Zuckerarten nach dem Verfahren von Bergius*. Überblick über das BERGIUS-Verf. der Holzverzuckerung mittels konz. HCl u. dessen Bedeutung für die Forstwirtschaft. (Forstarchiv 4. Nr. 9. 157—60. Hann.-Münden. Sep.) SIEBERT.

H. S. Tegner, *Antiklopfmittel. Ihre Geschichte und Entwicklung*. (Chem. Trade Journ. 82. 427—29.) BÖRNSTEIN.

J. C. Jennings, *Untersuchungen über die Korrosion von Verbrennungsmotoren*. Vers. ergaben, daß Korrosionen der Metallteile durch Schmieröl nicht auf die Einw. der Öle, sondern auf Verunreinigungen derselben durch Feuchtigkeit, Lsgg. von Mineralsalzen u. Verbrennungsprod. zustande kommen. (Wärme 51. 374 bis 376.) BÖRNSTEIN.

E. Berl und H. Schildwächter, *Über die Verwendung des Erhitzungsmikroskopes von Endell zur Untersuchung fester Brennstoffe*. Das Erhitzungsmikroskop, das in der keram. Industrie vielfach verwendet wird, eignet sich auch zur Beobachtung der Temp.-Punkte, bei denen die einzelnen Stadien der Zers. von Steinkohlen u. anderen Brennstoffen sich vollziehen. (Brennstoff-Chem. 9. 159—60. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochsch.) BÖRNSTEIN.

G. A. Brender à Brandis und J. C. Vlугter, *Eine vergleichende Untersuchung von Steinkohlen*. Nach Beschreibung der von LITINSKY verbesserten BAUERSchen Methode zur Unters. von Kohlen auf ihren Vergasungswert — Verkokung in schwer schmelzbarem Glasrohr im Verbrennungssofen u. Best. der Ausbeute an Koks, Gas, Teer, Gaswasser, NH₃, H₂S, CO₂, CN, Bzl. sowie Zus. u. Heizwert des Gases — u. krit. Erörterung derselben beschreiben Vf. eine von ihnen zusammengestellte verbesserte Apparatur, bei der u. a. ein durch Schliff verbundenes geteiltes Quarzrohr in 2 FLETCHER-Öfen erhitzt, die Temp. durch Thermoclement kontrolliert wird usw. Die beigefügten Doppelunters. verschiedener Kohlensorten zeigen sehr gute Übereinstimmung. (Het Gas 48. 183—86. Delft, Labor. voor scheikundige Technologie d. Techn. Hoogeschool.) WOLFFRAM.

K. Hofer, *Neue Versuche mit dem Gasmuffelofen Effix*. Bei Veraschung von Kohle (getrockneter Fettkohle) u. Koks (Hochofenkoks) kann man mit der Effixmuffel gegenüber der alten Wiesneggmuffel je Schale ungefähr 50% Zeit u. 80% Gas sparen. Die Effixmuffel gibt wenig Wärme an den Raum ab u. ist leicht zu bedienen. — Die

im Effixofen erhitzte Eschkamischung nimmt nicht die geringste Menge S aus den Heizgasen auf. Die Muffel eignet sich also auch für Aufschlüsse zur Schwefelbest., besonders für Reihenverss. (Glückauf 64. 544—45. Essen.)

BLOCH.

F. Bordas, *Apparate zur Destillation der Öle, Ölschiefer und petroleumhaltigen Produkte. Amiliche Methoden.* Vergleichende Beschreibung der an den amtlichen Prüfungsstellen in Frankreich, Deutschland u. den Vereinigten Staaten vorgeschriebenen bzw. gebräuchlichen App. u. Verff. (Ann. Falsifications 21. 146—54.) GROSZFELD.

von Skopnik, *Chemie im Straßenbau.* Mit Rücksicht auf den stark wachsenden Automobilverkehr wurden von der Provinz Brandenburg u. der Rheinprovinz eigene Straßenbaulaboratorien errichtet, die die Straßen u. Straßenbaupräparate zu untersuchen u. zu überwachen haben. Als hauptsächliche Bindemittel kommen hierbei Bitumen u. Straßenleer zur Anwendung. Hierbei ist es notwendig, daß beide in physikal. Hinsicht in Einklang gebracht u. bei genügend hoher Temp. längere Zeit gemischt werden. Zur Best. des Bitumens im Gemisch werden nach MARCUSSON (Ztschr. angew. Chem. 1913. 91) durch konz. H₂SO₄ die Steinkohlenteere in w. l. Verb., das Bitumen in w. unl., schwefelreiche Additionsverb. übergeführt u. durch Filtrieren u. Auswaschen mit viel h. W. getrennt, doch ist hierbei für Bitumen eine Korrektur von +1—4% anzubringen. Vf. gibt eine genaue Beschreibung des Analysenverf. Für den qualitativen Nachweis des Bitumens kann die Quarzlampenanalyse herangezogen werden. (Chem.-Ztg. 52. 397—98. Berlin.)

BERLITZER.

Viktor Funk, *Über Sauerstoffbestimmung im Leuchtgase.* Die genaue Best. des Geh. an O₂ im Stadtgas war bisher gasanalyt. nur über Hg möglich, da bei der techn. Analyse mit wss. Sperrfl. durch Absorption ungenaue, bei der titrimetr. Methode nach LUBBERGER meist viel zu niedrige Werte gefunden werden. Vf. konstruierte daher ein der B u n t e-Bürette ähnliches Meßgefäß für 250 ccm Inhalt, dessen erweiterter oberer Teil von einem angeschmolzenen Kühlmantel umgeben ist, während das untere Meßrohr die direkte Ablesung in % (bis etwa 7), auf 0,05 genau, gestattet. Die Abmessung erfolgt über H₂SO₄ (18,6% = 1,132 D.), die Absorption des O₂ entweder mit Pyrogallol (1:2 W.) oder mit Cr(C₂H₃O₂)₂ (mit etwas W. verd. Paste), bei letzterem ist vorherige CO₂-Absorption nicht erforderlich, bei ersterem erfolgt sie durch KOH von gleicher W.-Dampfension mit der H₂SO₄ (14,8% = 1,1244 D.). Kühlwassertemp. muß bei allen Ablesungen auf 0,1° genau übereinstimmen, was leicht erreichbar. Ausführliche Arbeitsvorschrift, Sättigung der Sperrfl. mit Gas. Differenz der Beleganalysen äußerst 0,02%. (Gas- u. Wasserfach 71. 443—44. Berlin-Neukölln, Chem. u. wärmetechn. Abt. d. Berliner Stadt. Werke A.-G.)

WOLFFRAM.

Low Temperature Carbonisation, Ltd., London und **C. H. Parker**, Codsall, Staffordshire, *Gaserzeugung.* Bei der Zweistufendest. wird die Retorte der ersten Stufe mit einem oberen Gasauslaßrohr versehen u. ein unterer Auslaß vorgesehen, der in der Nähe der Bodentüre der Retorte angeordnet ist u. zu einem Hilfsaufsteigrohr führt, das in das obere Gasauslaßrohr mündet, bevor dieses die hydraul. Hauptleitung erreicht. (E. P. 287 830 vom 25/9. 1926, ausg. 26/4. 1928.) KAUSCH.

Low Temperature Carbonisation, Ltd., London, und **C. H. Parker**, Codsall, Staffordshire, *Gasretorten.* Bei Vertikalretorten von der Art, daß eine Anzahl von Retortenkammern in einem einzigen Behälter gebildet ist, ist jede Kammer von ovalem Durchschnitt u. so angeordnet, daß die anliegenden Retorten ihre aneinanderliegenden Seitenwandungen gemeinsam haben u. zwar nur zur Hälfte ihrer Ausdehnung. (E. P. 287 584 vom 25/9. 1926, ausg. 19/4. 1928.) KAUSCH.

Low Temperature Carbonisation, Ltd., London und **C. H. Parker**, Codsall, Staffordshire, *Destillation von Kohle u. dgl.* In App. zur Dest. von Kohle in 2 Stufen, in denen die Charge von einer Retorte der ersten Stufe in eine zweite Retorte von großem Vol. übergeführt wird, so daß die zweite Stufe länger dauert als die erste u. die Charge dabei abgekühlt wird, wird W. in die Retorte der zweiten Stufe oder in den Kühlbehälter dieser Retorte geleitet. (E. P. 287 585 vom 25/9. 1926, ausg. 19/4. 1928.) KAUSCH.

Low Temperature Carbonisation, Ltd., London, und **C. H. Parker**, Codsall, Staffordshire, *Destillation von Kohle u. dgl. Kohle o. dgl.* wird dest., indem man sie in Behälter einbringt, die durch geneigte Kanäle einer von außen beheizten Retorte hindurchrollen. Die Be- u. Entladung der Retorten erfolgt kontinuierlich u. ohne daß Gas entweichen kann. (E. P. 287 586 vom 25/9. 1926, ausg. 19/4. 1928.) KAU.

Low Temperature Carbonisation, Ltd., London, und **C. H. Parker**, Codsall, Staffordshire, *Gaserzeugung*. Bei der Vergasung von Kohle nach Verf. gemäß E. P. 267 586 (vorst. Ref.) werden die Behälter getrocknet, indem man sie durch eine Kammer hindurchschickt, durch die h. Abgase hindurchströmen. (E. P. 287 587 vom 25/9. 1926, ausg. 19/4. 1928.) KAUSCH.

Frederick Deacon Marshall, London, *Destillation von Kohle*. Man bewegt die Kohle durch einen Behälter mit Hilfe einer Vielzahl von Archimedeschrauben, deren Achsen so voneinander entfernt sind, daß die Gewindeteile ineinander rotieren, aber nicht in Berührung miteinander kommen. (Aust. P. 5404/1927 vom 4/1. 1927, ausg. 12/5. 1927.) KAUSCH.

Chemische Fabrik in Billwärdar vorm. Hell & Sthamer A.-G., Hamburg, Billbrook, übert. von: **Fritz Ludwig Kühlwein**, Billwärdar b. Hamburg, *Hochwertige Kohle aus Rohkohle*. (A. P. 1 660 009 vom 21/3. 1927, ausg. 21/2. 1928. D. Prior. 30/12. 1926. — C. 1928. I. 996 [F. P. 629189].) KAUSCH.

Fuelite Co., Ltd., London, übert. von: **Walter William Strafford**, Hampton-on-Thames, Engl., *Verkokter Brennstoff* aus Gemischen von nicht verkokender u. kokender Kohle. Man pulverisiert die kokende Kohle, bringt diese mit W. in eine kolloidale Suspension, versetzt diese Emulsion mit pulverisierter nichtkokender Kohle, mischt das Ganze gut durcheinander, verfestigt die M. in einer Form u. verkocht sie in einem Ofen oder einer Retorte. (A. P. 1 667 906 vom 21/4. 1924, ausg. 1/5. 1928. E. Prior. 15/5. 1923.) KAUSCH.

Millon J. Trumble, Alhambra, Californien, *Herstellung von Pulvern aus geringwertigen Kohlenwasserstoffen oder Mineralien* (Ölsand, Ölschiefer, Braunkohle o. dgl.). Man bringt den Brennstoff in eine geschlossene Kammer, bläst Dampf durch den Brennstoff, um die KW-stoffe auszutreiben, benutzt das Dampf-KW-stoffgemisch in einem Motor u. gewinnt durch Kondensation einige der wertvollen KW-stoffe aus den Abgasen des Motors. (A. P. 1 667 403 vom 25/10. 1922, ausg. 24/4. 1928.) KAUSCH.

H. Rostin, Berlin-Charlottenburg, *Öle, Gas und Kohlenwasserstoffe*. Fl. u. gasförmige KW-stoffe (Öle), die Prodd. vom Cracken oder der zersetzenden Dest. u. Wassergas werden hydriert u. gereinigt, indem man sie mit H₂S über Fe, das am besten fein verteilt u. frisch reduziert ist, leitet. (E. P. 286 255 vom 1/3. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 1/3. 1927.) KAUSCH.

W. M. Knowling, Levallois-Perret, Frankreich, und **M. Kostevitch**, Paris, *Reinigung von Petroleum* durch Filtration mit gegebenenfalls mit SiO₂-Gel gemischter akt. Kohle. (E. P. 287 141 vom 14/3. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 16/3. 1927.) KAUSCH.

Gasoline Products Co., New York, übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, Miss., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Man dest. die Öle, fraktioniert, kondensiert u. sammelt die Fraktionen, zieht die teerigen Rückstände ab, unterwirft die gasolinähnlichen Fraktionen einer Reinigung u. Widerdest. u. crackt den Rückstand sowie die feuerbeständigen Fraktionen unter Druck. (A. P. 1 667 883 vom 20/7. 1922, ausg. 1/5. 1928.) KAUSCH.

Jean-Vincent Mascia, Frankreich, *Verfahren zum Carburieren von Petroleum, Benzin u. dgl.* Man setzt dem Bzn. usw. *Tetrahydro- oder Dekahydronaphthalin* zu. (F. P. 27 383 vom 30/10. 1922, ausg. 24/6. 1924. Zus. zu F. P. 531 367; C. 1922. II. 903.) M. F. MÜLLER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Paul Stern**, Berlin), *Einrichtung zum Prüfen der elektrischen Festigkeit von Isolieröl* mittels Funkenstrecke, 1. dad. gek., daß der Strom bei Ansprechen der Funkenstrecke durch eine Funkenlöschspule fließt, die an der Funkenstrecke angeordnet ist. — 2. dad. gek., daß die Elektroden eine an sich bekannte Hörnerform haben. — 3. dad. gek., daß die Elektroden aus einem lichtbogenbeständigen Material, z. B. W, bestehen. — Die Vorr. spricht schnell an; der Lichtbogen wird rasch ausgeblasen. (D. R. P. 459 352 Kl. 21e vom 15/11. 1925, ausg. 2/5. 1928.) KÜHLING.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Pew, jr.**, Bryn Mawr, und **Henry Thomas**, Ridley Park, Pennsylvan., *Destillation von Mineralöl*. Man erhitzt das Öl über die zur Verdampfung seiner leichtesten Fraktionen erforderliche Temp., läßt es in h. Zustande in einen schmalen Raum einfließen, teilt den Strom in eine Vielzahl feiner Ströme u. führt diese durch den genannten Raum in einer Richtung hindurch, vereint u. teilt die Ströme wieder u. führt sie dann in der anderen Richtung durch

den Raum, in dem die Verdampfung stattfindet. (A. P. 1 666 301 vom 23/2. 1924, ausg. 17/4. 1928.) KAUSCH.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Pew, jr.**, Bryn Mawr, und **Henry Thomas**, Ridley Park, Pennsylvan., *Destillation von Mineralöl*. Man erhitzt das Öl auf die erforderliche Destillationstemp. u. läßt das h. Öl in Gestalt eines Stromes in einer Blase zirkulieren, teilt den h. Ölstrom bei jeder Erhöhung in eine Vielzahl von dünnen Strömen u. läßt einen davon unabhängigen Mineralölstrom in den Oberteil der Blase einfließen, wo er seine Wärme austauscht, ohne mit den dünnen Strahlen in Berührung zu kommen. (A. P. 1 666 302 vom 23/2. 1924, ausg. 17/4. 1928.) KAUSCH.

Pure Oil Co., Chicago, übert. von: **Audley E. Harnsberger**, Columbus, Ohio, *Destillation von Ölen* (Mineralöle). Man treibt eine Menge Öl, ohne es in seinem Gesamtgewicht zu reduzieren, durch ein erhitztes Rohr vom Einlaß zum Auslaß von zunehmendem Querschnitt, wodurch eine Luftverdünnung eintritt. (A. P. 1 666 597 vom 12/11. 1926, ausg. 17/4. 1928.) KAUSCH.

Georges Michot-Dupont, Frankreich, *Reinigen und Bleichen von Mineralölen und anderen Fettstoffen*. Weitere Ausbildung des Verf. des Hauptpatents, darin bestehend, daß das bei der Verseifung der Fette frei werdende Glycerin gewonnen wird u. daß die aus dem Verseifungsgemisch abgetrennten Fettsäuren mit 1—7% H₂SO₄ in Ggw. von O₂-abspaltenden Substanzen, wie Persalze, behandelt u. nach dem Auswaschen u. Trocknen dest. werden. (F. P. 32 762 vom 21/12. 1926, ausg. 28/2. 1928. Zus. zu F. P. 553 338; C. 1923. IV. 471.) M. F. MÜLLER.

Jean Bonello und Pierre Aubé, Frankreich, *Zerlegbarer Apparat zur Verkohlung von Holz und seiner Destillation*. Die Feuerung ist außerhalb des Ofens angeordnet, wodurch eine Kontrolle der Verbrennung des Heizmaterials ermöglicht wird, u. die Feuergase werden in der Mitte des Ofens eingeleitet, um eine gleichmäßige Zündung der ganzen M. zu erreichen. Die zur Verbrennung notwendige Luft wird durch einen gelochten Kranz am Boden des Apparates zugeführt. Am Deckel ist eine Platte angeordnet, die ein rasches Entweichen der Gase aus dem App. verhindert. Zur Gewinnung der Nebenprod. werden die Abgase durch einen Luftkondensator geleitet, aus mehreren vertikalen miteinander verbundenen Rohren bestehend, die in W. eintauchen u. hydraul. abgeschlossen sind, um ein vorzeitiges Entweichen der Gase vor dem Durchgang durch die Batterie zu vermeiden. (F. P. 632 377 vom 23/7. 1926, ausg. 7/1. 1928.) M. F. MÜLLER.

Société Ricard, Allenet & Cie., übert. von: **Eloi Ricard und Henri Guinot**, Melle, Deux Sevre, Frankreich, *Entwässern von Alkohol für Brennstoffe*. Man mischt den A. mit einem fl. KW-stoff (Gasoline) u. unterwirft das Gemisch der Einw. eines neutralen Entwässerungsmittels (K₂CO₃, Na₂CO₃, CuSO₄, MgCl₂, MgSO₄ usw.). (A. P. 1 659 958 vom 27/9. 1923, ausg. 21/2. 1928. Belg. Prior. 30/9. 1922.) KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

M. Wolff, *Warum nicht nur einen Initialimpuls?* Vf. empfiehlt, an Stelle der seither üblichen 10 Sprengkapselnummern (1—10) nur eine Sprengkapsel von der Stärke der Nr. 8 anzuwenden. Eine Normung der Sprengkapseln würde sowohl für den Verbraucher wie für den Hersteller eine große Vereinfachung bedeuten. Die Einführung einer Einheitskapsel wäre in sprengtechn. Hinsicht für manche Zwecke rationeller, außerdem würden sich die Herstellungskosten für diese Kapsel vermutlich erniedrigen lassen. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesens 23. 120 bis 121.) METZ.

R. Neubner, *Der Trauzl*. Vf. schlägt vor, die seither übliche Auswertung der im TRAUZL-Block erhaltenen Ausbauchungszahlen zu ersetzen durch eine solche, die einen vergleichbaren Ausbauchungswert für jeden Bleizylinder ergibt. Die Grundlage für die vergleichbare Maßzahl bildet der Berührungspunkt der Tangente an die Kurve, die die Abhängigkeit der Bruttoausbauchung von der Lademenge angibt; sie beträgt 300 ccm. (Hierbei fallen Korrekturen für Bohrloch, abnehmenden Widerstand der Bleiwand, Sprengkapsel, Zündmittel u. Stanniolumhüllung fort.) Die auf das Maß von 300 ccm umgerechnete u. auf 10 g bezogene Ausbauchungszahl bezeichnet Vf. mit „Kraftzahl“ (KZ.). Die KZen der einzelnen Sprengstoffkomponenten sind additiv u. infolge davon können sie auch von Stoffen nicht explosiver Natur bestimmt werden, indem man diese mit einem „neutralen“, d. h. nicht chem. reagierenden Sprengstoff mischt. Die KZen für diese Stoffe sind meist negativ. Man ist so in der

Lage, die KZen von neuen Sprengstoffmischungen voraus zu berechnen. Die Qualität des Bleis, die Form des Bleiblocks, sowie die Vers.-Temp. sind von großem Einfluß, doch können diese Faktoren durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden (vgl. KAST u. SELLE, C. 1927. II. 771). Im Augenblick der Explosion entsteht infolge der entrop. Umsetzung das kleinste Vol.; alle Stoffe sind dabei gasförmig. CO tritt nur in sekundärer Rk. auf. — Eine allgemeingültige Brisanzformel muß folgende Faktoren berücksichtigen: spezif. Gew., Mol.-Gew., Gasmole, Bildungswärme, Molekularwärme u. Kovolumen. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 23. 1—5. 53—56. 82—87.) METZ.

L. Wein, *Nachweis und Bestimmung der Stickoxyde in den Sprengstoffnachschnaden*. Die in den Sprengstoffnachschnaden, namentlich bei unvollständiger Detonation auftretenden Stickoxyde bestehen hauptsächlich aus dem als Lungengift gefährlichen, braunen NO₂. Empfindliche Reagenzien auf dieses sind Jodzinkstärkelsg., die durch Spuren von NO₂ violett, u. das PETER GRIESZSCHE Reagens (vgl. TREADWELL, Analyt. Chemie 1907. Bd. 2. 255), das prachtvoll rot gefärbt wird. Vf. zeigt, wie sich mit Hilfe dieser beiden Lsgg. eine genaue Best. des NO₂ durchführen läßt u. daß bei der Jodzinkstärkelsg. das NO₂ durch HJ zu N₂ reduziert wird. (Glückauf 64. 409—11.) BERLITZER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

R. O. Herzog, *Chemie der Proteine*. Bemerkungen zu dem Bericht von O. GERN-GROSS (C. 1928. I. 2478) über Moleküle u. Molekulargewicht der Proteine u. besonders des Kollagens u. der Gelatine. Kollagen läßt sich in Kresol mechan. dispergieren. Die Dispersität von Kollagen, Gelatine u. Seidenfibroin in Phenolen ist mehr oder weniger stark polydispers u. weist — auch bei tiefen Temp. — einen von der Temp. u. Zeit sehr stark abhängigen Dispersitätsgrad auf. Bei Gelatine kann bei 13° die Teilchengröße im Laufe von drei Monaten auf ein Viertel sinken. (Ztschr. angew. Chem. 41. 426. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) BLOCH.

O. Gerngroß, *Chemie der Proteine*. Bemerkungen zu den Mitteilungen von R. O. HERZOG (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. angew. Chem. 41. 426—27. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Joseph G. Niedercorn, *Molybdängerbung*. Vf. untersucht die Gerbwrg. des purpurroten u. grünen Sulfats des dreiwertigen Molybdäns. 40 g Molybdänsäureanhydrid wurden durch Kochen in 54 ccm H₂SO₄ (1,84 D) unter Zusatz weniger Tropfen HNO₃ gel., auf einen Liter verdünnt u. bei einer Stromdichte von 8 Ampere auf den qdem bei 15 Volt Spannung bis zur purpurroten bzw. grünen Farbe der Lsg. elektrodialysiert. Die rote Molybdänsulfatlsg. zeigt einen p_H < 0, die grüne einen p_H = 0,5, doch ist die Messung der [H⁺] weder colorimetr., noch potentiometr. fehlerfrei. Zur Aciditätsverringerng wurde langsam 1-mol Na₂CO₃-Lsg. zugefügt. Die grüne Lsg. hat keinen scharfen Ausflockungspunkt, bei p_H = 3 treten beträchtliche Mengen Hydroxyd auf, die mit ansteigendem p_H zunehmen. Die Ausflockung ist bei p_H = 9 noch nicht vollständig. Die Lsg. zeigt gute Gerbwrg. bei p_H = 2—2,5. Die rote Molybdänsulfatlsg. zeigt einen scharfen Ausflockungspunkt bei p_H = 2,5. Bei p_H = 1 bis 1,5 tritt rasche Gerbwrg. ein. Beide Lsgg. geben ein dunkelbraunes, kochbeständiges Leder, doch geht beim Liegen an der Luft die Kochbeständigkeit allmählich verloren. (Ind. engin. Chem. 20. 257—58. Milwaukee, Wis., A. F. GALLUN u. Sons Co.) STATHER.

Aug. C. Orthmann, *Die Eigenschaften des Leders. Nachgegerbtes Sohlleder*. Vf. untersucht eine Reihe von chromgaren Sohlledern, die mit vegetabil. Gerbstoffen mäßig bzw. stark nachgegerbt waren, auf ihre Widerstandskraft gegen Wasseraufnahme im Vergleich mit rein vegetabil. gegerbten Sohlledern. Er bestimmt dazu bei den durch Fett- u. Cr-Geh. u. Dichte gekennzeichneten Ledern die Wasseraufnahme eines bestimmt aus der Haut entnommenen Musters beim 1/2- u. 3-stdg. Einlegen in W. u. die beim prakt. Tragen auf gleichmäßig nassem Boden bei gleicher Schrittgeschwindigkeit zum Durchdringen der Sohle mit W. nötige Zeit. Eine Parallelität zwischen Wasseraufnahme beim Einlegen u. „Tragzahl“ besteht nicht. Bei 7 untersuchten chromgaren Ledern ergaben 6 eine ziemlich vergrößerte Widerstandskraft gegen Wasseraufnahme gegenüber den mituntersuchten rein vegetabil. gegerbten Ledern. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 23. 184—87. Labor. Pfister u. Vogel Leather Co.) STATHER.

Henry B. Merrill, J. G. Niedercorn und Rolf Quark, *Die Bestimmung der Sulfato-Gruppen im Chromleder*. Eine einwandfreie Methode zur Best. des an Cr gebundenen

Sulfats neben dem an Protein gebundenen „sauren Sulfat“ im Chromleder ist unbedingt notwendig, weil sämtliche Änderungen der Eigg. der Chromsulfatgerbrühen u. des damit gegerbten Leders durch die verschiedenen Faktoren (Konz., Basizität, p_H , Neutralsalze, Temp.) auf Änderungen der Zusammensetzung des Sulfato-Chromi-Komplexes zurückzuführen sind. Vff. prüfen zunächst die von GUSTAVSON ausgearbeitete „Pyridin-Methode“ zur Best. des an Cr gebundenen SO_4 (vgl. C. 1927. II. 1648) auf ihre Brauchbarkeit.

Je 2 g Chromleder wurden mit 100 cem 4% bzw. 8%ig. w. Pyridinlg. zur Entfernung des „sauren Sulfats“ eine Stde. bis 32 Tage behandelt u. nach 1-std. Waschen in fließendem W. das im Leder zurückbleibende Sulfat als „Cr-gebundenes Sulfat“ nach der „Phosphat-Verdrängungsmethode“ bestimmt. Die Menge des an Cr gebundenen Sulfats im Leder wird bei Verwendung 4- u. 8%ig. w. Pyridinlg. gleich befunden, aber sie nimmt bis zum 32. Tage langsam bis fast auf die Hälfte des nach 1-tägiger Behandlung gefundenen Wertes ab. Wird die Behandlung des untersuchten Leders mit w. Pyridinlg. wiederholt, so tritt eine weitere starke Abnahme des Sulfatgch. des Leders fast bis zur völligen Entfernung ein, bei Beeinflussung des Gleichgewichtes zwischen Sulfat im Leder u. Sulfat in der Pyridinlg. durch Zusatz neutraler SO_4 -Ionen zur Pyridinlg. ist der gefundene Sulfatgch. des Leders wesentlich höher als ohne Ionen-zusatz. Mit Vergrößerung des Volumens der verwandten Pyridinlg. nimmt der Geh. an Sulfat im Leder ab. Wird das Leder vor der Behandlung mit Pyridin mit W. gewaschen, so wird mit der Pyridinmethode immer noch Protein-gebundenes Sulfat gefunden, obwohl bei entsprechendem Waschen säurebehandelter Blöße sämtliche Säure durch das Waschen entfernt wird. Die Abnahme des nach Waschen mit W. ermittelten Cr-gebundenen Sulfats u. Protein-gebundenen Sulfats mit der Zeit der Behandlung verläuft völlig parallel, während Protein-gebundenes Sulfat doch schneller hydrolysiert werden müßte als Cr-gebundenes Sulfat. Änderung des natürlichen p_H der benutzten w. Pyridinlg. (ca. 8) auf 4,5 zeigt, daß die Entfernung des Sulfats aus Chromleder bei der Pyridinmethode hauptsächlich auf eine spezif. Wrkg. des Pyridins zurückzuführen ist. — Vff. schließen aus diesen Verss., daß die Pyridinmethode viel zu niedrige Werte für Cr-gebundenes Sulfat im Chromleder ergibt.

Die ebenfalls von GUSTAVSON vorgeschlagene „Diffusions-Neutralisationsmethode“ (vgl. C. 1924. II. 1763) zur Best. des Cr-gebundenen Sulfats in Chromleder gibt zwar auch zu niedrige Resultate, doch kommen diese der Wirklichkeit wesentlich näher als die Resultate der Pyridinmethode. Je 2 g Chromleder wurden mit 100 cem W., das durch Zusatz von 0,1-n. NaOH auf p_H 4,5, 5,4 u. 8 gebracht war, geschüttelt u. während des ersten halben Tages alle paar Minuten, später in größeren Intervallen der p_H durch Zusatz von 0,02-n. NaOH auf den ursprünglichen Wert gebracht. In je 1 Lederprobe wurde nach 24 Stdn., 2, 4, 8 u. 16 Tagen nach Waschen mit W. mit der Phosphat-Verdrängungsmethode der Sulfatgch. bestimmt. Ebenso in säurebehandelter Blöße. Die gepickelte Blöße gibt bei p_H 5,4 in 2 Tagen ihre gesamte Säure ab. Das Leder hält bei jedem untersuchten p_H nach 2 Tagen einen beträchtlichen Teil seiner ursprünglichen Säure zurück, mehr als bei der Behandlung mit w. Pyridinlg. Nach 2 Tagen, d. h. nach Entfernung des Protein-gebundenen Sulfats, erfolgt bei weiterer Behandlung durch Hydrolyse eine konstante weitere Abnahme des Cr-gebundenen Sulfats im Leder, mit Ausnahme bei p_H 4,5, wo eine völlige Entfernung der Protein-gebundenen Säure nicht erreicht wird. — Vff. schlagen auf Grund dieser Ergebnisse vor, die Sulfatgruppen im Chromleder durch zweitägiges Behandeln des Leders mit W., das durch Zugabe von Alkali auf p_H 5,4 (Methylrot) gehalten wird, Auswaschen u. Best. des Gesamtsulfats nach der Phosphat-Verdrängungsmethode zu bestimmen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 23. 187—208. Milwaukee, Labor. A. F. Gallun u. Sons Co.)

STATHER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

M. Briefer und J. H. Cohen, *Reine Speisegelatine. Physikalische Eigenschaften in Beziehung zur Ökonomie der Fabrikation.* (Vgl. C. 1927. II. 1137.) Im Hinblick auf die ausgedehnte Verwendung von Gelatine zu Speisезwecken werden einige fundamentale Eigg. derselben besprochen u. ihre Best. an ca. 1%ig. Lsgg. beschrieben. Die Gallertfestigkeit bzw. Viscosität wurden nach der früher (l. c.) dargelegten Methode mit dem Gelometer von BLOOM bzw. nach der Ausflußmethode ermittelt. Als Ausdruck der wirklichen Konz. von Gelatine in Nahrungsmitteln wurde die Gallert-

konsistenz festgesetzt, zu deren Ermittlung die auf Grund der Gallertfestigkeitsbest. errechneten Mengen von Gelatine gleich für eine größere Anzahl von Proben (19) zunächst mit kaltem dest. W. geschwellt, dann am W.-Bad bei 40° geschmolzen u. schließlich auf 25° abgekühlt u. auf 1 l verdünnt wurden. Proben von je 50 ccm dieser Lsg. wurden nun, um später den Einfluß von p_H auf die Gallertkonsistenz u. die Trübung studieren zu können, mit der entsprechenden Mengen $\frac{1}{20}$ -n. HCl oder $\frac{1}{20}$ -n. NaOH versetzt u. so eine fortlaufende Reihe von Proben im p_H -Intervall 3,5 bis 11,0 gewonnen. In den auf 120 ccm verdünnten, bei 10° innerhalb 16—18 Stdn. erstarrten Proben wurde nun die Gallertkonsistenz (Konz.) so ermittelt, daß eine kleine Bleikugel von bestimmtem Gewicht aus gewisser Höhe auf die Gallerte fallen gelassen u. die Eindringtiefe in mm gemessen wurde (App. im Original). Dann wurde in denselben Proben die Best. von p_H auf elektrometr. Wege u. der Trübung in NESSLER-Röhren mit Hilfe eines Polarisationsphotometers (App. im Original) durchgeführt u. der Einfluß von p_H auf die Gallertkonsistenz u. die Trübung studiert (Tabellen). Die physikal. Eig. der 4 nach diesen Methoden untersuchten Gelatine-muster aus 1. sauregeschweller Schweinhaut, 2. gekalkten Spaltstücken, 3. gekalkten Sehnen u. 4. gekalkten Häuten konnten nun an der Hand von Kurven verglichen werden. Schließlich wird die Bedeutung der Viscosität für das spezif. Gew. einer durch Einrühren von Luft in eine Mischung, z. B. von Zucker, Glucose, Gelatine u. W., erhaltenen Eibischereme (p_H ca. 5,8) dargelegt u. die Beziehung der Gallertfestigkeit zu der für die Erreichung gleicher spezif. Geww. erforderlichen Menge an Gelatine studiert (Tabellen u. Kurven). Die Schaumzellen dieser Creme wurden mkr. geprüft u. ihre dem spezif. Gew. entsprechende Größe photograph. festgehalten. (Ind. engin. Chem. 20. 408—13. Woburn [Mass.]) HERZOG.

Raphael Ed. Liesegang, *Gelatinepulver*. Fe, von den Mühlen herrührend, wirkt sehr störend im Gelatinepulver. Man verwendet daher am besten Porzellanmühlen, bei denen allerdings die Gefahr der Überhitzung des Gelatinepulvers besteht, wodurch dieses wasserunl. wird. (Farben-Ztg. 33. 1249—50. Frankfurt a. M.) BARZ.

D. C. Carpenter, A. C. Dahlberg und J. C. Hening, *Bewertung von Handelsgelatine und ihre Verwendung bei der Herstellung von Eiscrème*. I. Vff. prüfen die verschiedenen Methoden der Bewertung von Gelatine u. die Grenzen innerhalb deren, sie gültig sind. Der Einfluß von p_H auf die opt. Aktivität gereinigter u. entaschter Kalbshautgelatine wurde bei 0,5 u. 40° bestimmt. Es wurde nachgewiesen, daß diese Gelatine in 2 verschiedenen Formen existiert. Die stabile Form (Solform) bei 40° besteht aus einem Mol. in dem die Bindungen zwischen den Aminosäuren vermutlich kettenförmig sind, während die stabile Form bei 0,5° (Gel) aus einem Mol. besteht, in dem zumindest einige Bindungen vom Ketopiperazintyp sind. Es wurde gezeigt, daß die Bewertung von Gelatinemustern durch die Mutarotationsmethode bei einer bestimmten p_H erfolgen muß, nämlich bei $p_H = 7,3$ für Kalbshaut- u. Knochen- u. $p_H = 5$ für Schweinhautgelatine. Die Unters. des Einflusses von p_H auf die BLOOM-Festigkeit = BF. gereinigter, entaschter Kalbshautgelatine bei 0,7° u. 10° zeigte ein Maximum der Gallertfestigkeit = GF. bei beiden Temp. in dem ziemlich weiten Intervall $p_H = 5—7$, in dem die GF. um ca. 55% anstieg, bei Erniedrigung der Härtungtemp. von 10° auf 0,7°. Der Einfluß der Gelatinekonz. (C) auf die GF. (S) bei niedriger Temp. entsprach der Gleichung $S = KC^N$ für verschiedene Gelatinemuster sowohl aus Kalbs- als Schweinhautgelatine. Die Konstanten K u. N scheinen für die einzelnen Muster verschieden zu sein. Anzeichen weisen darauf hin, daß das Gelometer von BLOOM eigentlich die Gallertelastizität mißt. Der Einfluß der Härtungszeit u. Temp. auf die BF. ist erheblich u. der Gewinn an GF. ist größer — bei Schweinhautgelatine bedeutender als bei Kalbshautgelatine — bei den niedrigergrädigen Gelatinemustern bei verlängerter Härtungszeit u. herabgesetzter Härtungtemp. Die Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ steigert leicht die GF. Für die Beeinflussung der Anzeigen des Gelometers jedoch unzureichende Mengen dieses Salzes sind in Speisegelatinemustern enthalten. Es wurde die BF. verschiedener typ. Handelsgelatinemuster aus Kalbs-, Schweinhaut u. Knochen in W., W. bei $p_H = 6,6$ u. in einer künstlich bereiteten Schaummilch (aus Trockenmilch) bei 0,7° u. 10° untersucht. Die Muster aus Schweinhaut gewannen erheblich an Festigkeit bei $p_H = 6,6$ sowohl in W. als Schaummilch. Dies wird auf die Änderung von p_H zurückgeführt, indem die Muster von ihrer ursprünglich hohen Acidität u. niedrigen GF. in das Gebiet von $p_H = 6$ gebracht wurden, wo die GF. ein Maximum hat. Die Beziehung zwischen BF. u. Mutarotation ist im Fall von Schweinhautgelatine durch eine gerade Linie

darstellbar, während sie bei Kalbshautgelatine nur bei hoher GF. geradlinig ist, aber bei niedergradigen Mustern Kurvenform annimmt, wodurch sich eine höhere GF. ergibt, als aus dem Wert der Mutarotation erwartet wurde. Dies weist darauf hin, daß die Mutarotation nicht eine ausschließliche Eig. chem., für die Gelatinierung maßgeblicher Natur ist. Die Beziehung zwischen BF. u. der für die Gelbldg. bei 0,7^o erforderlichen Menge Gelatine ist bei festgelegter p_H linearer Natur. 70 von den untersuchten Gelatinemustern wiesen Ähnlichkeit auf in der Beziehung zwischen Viscosität = V. u. BF. Bei Bewertung von Gelatine für die Herst. von *Eiscreme* ist die BF. ein verlässlicherer Index als die V. Die Unangemessenheit der derzeit aufgestellten Beziehungen zwischen V. u. Konz. (HATSCHEK, ARRHENTUS) wird besprochen. Die Formoltitration erwies sich als ungeeignet zur Bewertung von Handelsgelatine (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 20. 397—406. Geneva [N. Y.] HERZOG.

Fritz Baum, *Über die Kalkung von Leimleder*. Der Vorteil der Verwendung von Ca(OH)₂ vor NaOH bei der Vorbereitung des „Leimleders“ für die Verkochung zu Glutin ist, daß auch bei Anwendung eines Überschusses Kalk die Konz. von ca. 0,18% Ca(OH)₂ nie überstiegen werden kann, andererseits bei Verbrauch des wirksamen Alkalis durch In-Lsg.-gehen überschüssigen Kalkes stets Ergänzung stattfindet. Ein zweiter Vorteil ist Bldg. unl. Kalkfettseife. Bei NaOH müßte man die Konz. stets kontrollieren, man hätte jedoch den Vorteil schnellerer Rk., während durch allzu langsame Diffusion innerhalb des Leimgutes der Kalkungsprozeß stark verzögert ist. Dies kann sogar dazu führen, daß beim Entkalken überkalkten Gutes außen schädlich saure, innen schädlich alkal. Rk. herrscht, die zu schlecht viscosen Leimen führt. Das Leimgut sättigt sich mit Kalk bis zur Bldg. einer nicht mit Phenolphthalein alkal. reagierenden Verb. Es bindet dann weitere Mengen u. kann endlich bei **Ü b e r k a l k u n g** ll. Kollagen-Kalk-Verbb. bilden, welche starken Substanzverlust verursachen. Für die Kontrolle des Waschprozesses — ob saure oder alkal. Rk. des Schwassers — genügt Phenolphthalein, das nicht gerötet, u. Methylorange, das nicht ziegelrot, sondern gelb werden muß. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 25. 97—99. 108—11.)

GERNGROSS.

J. Wetzler, *Klebstoffe und Klebeigenschaften*. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 25. 183—85. — C. 1928. I. 462.)

BARZ.

Mantle Lamp. Comp. of America, Chicago, Erfinder: **W. W. Simonson** und **L. van Deventer**, Blair, *Bindemittel*. (Schwed. P. 59 713 vom 31/5. 1919, ausg. 20/10. 1925. A. Prior. 1/6. 1918. — C. 1922. IV. 1138.)

THIEL.

XXIV. Photographie.

Werner Leszynski, *Beitrag zur Koagulationstheorie der Solarisation*. Es wird zusammenfassend eine Darst. der von SCHEFFERS (C. 1924. I. 1475) u. unabhängig davon von ARENS (C. 1925. II. 630) aufgestellten Koagulationstheorie zur Deutung der *Solarisation* gegeben. Die Regressionstheorie LÜPPO-CRAMERS ist nach Ansicht des Vf. nicht aufrecht zu erhalten: Einerseits erscheint die Annahme LÜPPO-CRAMERS (Das latente Bild, Halle [1911]), daß das inmitten eines AgBr-Krystalls entstehende Ag imstande ist, durch den Krystall hindurehzudiffundieren (also nicht durch Adsorptionskräfte gebunden wird) schwer zu verteidigen, andererseits steht die Tatsache, daß die Solarisation auch bei Entw. nach dem Fixieren zu erhalten ist, während die Gesamtmenge des primär entstehenden Ag im Gebiet der Solarisation zunimmt, in direktem Widerspruch zur Regressionstheorie. Zugegeben werden muß, daß die Wrkg. von Bromacceptoren durch die Koagulationstheorie noch nicht erklärt werden kann. (Photogr. Industrie 26. 425—27.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Neue Untersuchungen über den Herschel-Effekt*. Vf. berichtet über die Ausbleichung des latenten Bildes photograph. Papiere durch Rot- u. Gelblichtung. Die Ausbleichung war auch an reinen *AgCl-Papieren* zu erhalten. Vf. beobachtet eine Steigerung der Empfindlichkeit durch den *Herschelleffekt* an ausgebleichten vorbelichteten Emulsionen. Auch an Papieren stellt Vf. fest, daß der Ausbleicheffekt bei Verwendung schwacher Intensitäten des aufgehenden Lichts intensiver ist als bei Verwendung stärkerer Intensitäten. (Photogr. Korrespondenz 64. 108—11. Schweinfurt.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Über den Herschel-Effekt und verwandte Erscheinungen*. Vf. zeigt, daß bei Unterss. der *photochem. Ausbildung des latenten Bildes* in Ggw. desensibilisierender

Farbstoffe — ebenso wie beim Herscheleffekt —, wenn unter Bedingungen gearbeitet wird, bei denen außer dem aufhellenden Licht auch kurzwelligeres, schwärzendes Licht auf die Platte gelangt, die Wrkg. dieses schwärzenden Lichtes durch Br-Ionen aufgehoben werden kann, so daß der reine Aufhebungseffekt zu beobachten ist. Beim *Herscheleffekt* wirken Cl-Ionen in demselben Sinne, aber schwächer als Br-Ionen. In Beziehung hierzu setzt Vf. die Wrkg. der Cl-Ionen bei der POITEVIN'schen Photochromie. (Photogr. Industrie 26. 476—77.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur Bilderstörung durch Desensibilisatoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Um die nahe Verwandtschaft zwischen dem Herscheleffekt u. der Bilderstörung durch rotes Licht in Ggw. von desensibilisierenden Farbstoffen darzutun, werden Denso-gramme gegeben, die die Wrkg. der Belichtung hinter verschiedenen Rotfiltern auf mit Desensibilisatoren imprägnierte, vorbelichtete Platten zeigen. Hinter einfachen Rotfiltern wird neben der aufhellenden Wrkg. an stärker vorbelichteten Stellen der Platten eine schwärzende Wrkg. an nicht oder schwach vorbelichteten Stellen beobachtet; hinter dunkelroten Filtern wird nur die Aufhellung beobachtet, ebenso hinter den einfachen Rotfiltern nach Behandlung mit KBr. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25. 282—87.)

LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **H. Crouch**, *Die optische Sensibilisierung von Silberhaloidemulsionen*. 1. Mitt. *Die Adsorption von Orthochrom T an Silberbromid*. Vf. bestimmen die *Adsorptionsisothermen* des Orthochrom T an das AgBr von Gelatineemulsionen. Die aus der Farbstofflg. verschwindende, sowie die an das AgBr gebundene Farbstoffmenge wird spektroskop. in *Chlf.* bestimmt. Hierzu wird die Verteilung des Orthochrom T zwischen Chlf. u. wss. Phthalatpufferlsgg. bestimmt, sowie der Einfluß von Halogenionen auf diese Verteilung. Die Isocyanide werden durch Säuren in eine farblose Form umgewandelt. Diese Umwandlung läßt sich spektroskop. verfolgen. Die Ultraviolettabsorption in wss. Lsg. nimmt mit der Anreicherung der farblosen Form zu. Die Löslichkeit in W. nimmt mit wachsendem p_H ab, da die farblose Form II. ist, die gefärbte Form dagegen wl., aber leicht kolloid dispergierbar. In saurer Lsg. wandert der Farbstoff zur Kathode, in alkal. Lsg. ($p_H = 13$) ist keine Wanderung beobachtet worden. In organ. Lösungsm. ist die Löslichkeit der gefärbten Form größer. Aus den Verteilungsmessungen wird geschlossen, daß die in W. wl. gefärbte Form weniger polar ist als die farblose Form. Die Adsorptionskurven zeigen ein Ansteigen bis zu einem „Sättigungswert“, dem dann ein weiterer steiler Anstieg folgt. Die Adsorptionsdichte nimmt mit steigendem p_H zu. Aus dem „Sättigungswert“ ergibt sich nach LANGMUIR'S Theorie der monomolekularen Schichten eine Adsorptionsdichte von einem Farbstoffmolekül pro 2,3 Oberflächenbromionen. Vf. glauben, die Ergebnisse durch die Annahme deuten zu können, daß die Adsorption infolge der elektrostat. Anziehung zwischen den Farbstoffkationen u. den Bromionen zustande kommt. Der Anstieg mit der p_H wäre dann durch Zunahme der gefärbten Form als Kation zu deuten. Schwierigkeiten entstehen für diese Annahme aus den Verteilungsmessungen, nach denen die gefärbte Form sehr schwer, wenn überhaupt, l. in W. ist, also nur sehr schwach ionisiert sein kann. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Orthochroms nimmt mit wachsendem p_H ab. Eine gleichmäßige Sensibilisation läßt sich durch Baden in sauren Lsgg. u. darauffolgende p_H -Steigerung erzielen. Die im „Sättigungszustand“ adsorbierte Farbstoffmenge scheint wesentlich höher als die für optimale Sensibilisierung notwendige Menge zu sein. Vf. nehmen an, daß das Farbstoffkation zunächst elektrostat. durch das Br-Ion gebunden ist, daß diese elektrostat. Bindung aber in eine homöopolare Bindung übergeht. Zur Deutung der von LESZYNSKI (C. 1927. I. 678) gefundenen hohen Ausbeuten (20 Ag-Atome auf ein Farbstoffmolekül) kann angenommen werden, daß der Farbstoff bei der photochem. Zers. mehrere freie Elektronen u. auch freie Radikale liefert. Daß der Farbstoff bei dem Sensibilisierungsprozeß zers. wird, kann durch Verss. wahrscheinlich gemacht werden, nach denen die *Ausbleichung* des Farbstoffs in wss. Lsgg. durch *Ag-Ionen* (von einem bestimmten Schwellenwert der Konz. an) beschleunigt wird. (Journ. physical Chem. 32. 751—62. Kodak Res. Lab., Rochester, N. Y.)

LESZYNSKI.

S. E. Sheppard, *Das Verhalten der Gelatine bei der Behandlung von Kinofilmen*. Vf. bespricht die Quellung u. Schrumpfung der *Gelatine* unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse beim Entwickeln, Fixieren etc. von *Kinofilmen* u. weist auf die Notwendigkeit hin, zu starke Quellung durch passende Zus. des Entwicklers, durch Vermeidung zu hoher Acidität oder Alkalität der Bäder u. übermäßigen Waschens

u. durch gleichförmige, nicht zu hohe Temp. der Bäder u. Waschwasser zu verhindern. (Journ. Franklin Inst. 205. 571—72. Kodak Res.-Lab.) KRÜGER.

Schulze, *Entwickler mit Ausgleichseigenschaften*. Es werden die Verwirklichungsmöglichkeiten eines *Entwicklers* mit Ausgleichseigg., sowie die Frage nach den Grenzen seiner Leistungsfähigkeit diskutiert. Zum Ausgleich von Überbelichtungen sind Zeitentwickler oder im selben Maße Rapidentwickler mit nachfolgender Abschwächung (z. B. mit KBr) geeignet. (Photogr. Industrie 26. 452—53.) LESZYNSKI.

C. B. Neblette, *Entwicklung bei hohen Temperaturen*. Eine systemat. Unters. der Entwicklungsmöglichkeiten in trop. Klima ergibt als beste Methode die Verwendung von Na_2SO_4 in den Entwicklerlsg. u. die nachfolgende Hartung entweder mit Formalin oder mit Chromalaun. (Brit. Journ. Photography 75. 231—32.) LESZYNSKI.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Die Farbe der bei der Entwicklung erhaltenen Silberbilder*. Vff. gehen kurz auf die Beziehungen zwischen der Korngröße u. der Farbe entwickelter Bilder ein u. untersuchen dann die Färbungen, die bei *Entwicklern*, die die Gelatine unlöslich machen, durch Sekundärbilder, die nicht aus Silber bestehen, auftreten. Diese Sekundärbilder bestehen wahrscheinlich aus chinonartigen Oxydationsprodd. des Entwicklers. Die Farbe dieser Bilder hängt von der Art des Entwicklers u. des verwandten Alkalis ab. Die Intensität des Sekundärbildes ist insbesondere vom Na_2SO_4 -Geh. abhängig. Der einzige untersuchte Entwickler, bei dem unter keinerlei Bedingungen ein Sekundärbild auftritt, ist Glycin. Das Sekundärbild wirkt als Beizmittel für bas. Farbstoffe u. kann durch diese verstärkt werden. (Rev. Française Photographie 9. 75—78.) LESZYNSKI.

C. de Santeul, *Bromöl-Übertragung auf lithographischen Stein und auf Zink*. (Rev. Française Photographie 9. 91—93.) LESZYNSKI.

F. J. Tritton, *Dreifarben-Carbro*. Es wird über eine systemat. Unters. über die Herst. von Dreifarbenbildern nach dem *Carbroprozess* berichtet. (Photographic Journ. 68. 159—61.) LESZYNSKI.

A. H. Meursing und E. J. Gratama, Amsterdam, *Herstellung eines lichtempfindlichen Papiers*. (D. R. P. 458 076 Kl. 57b vom 8/7. 1926, ausg. 29/3. 1928. — C. 1927. II. 2376.) KÜHLING.

E. Taeschner, *Chemisch-Pharmazeutische Fabrik, Berlin*, übert. von: **Paul Plagwitz**, Berlin-Steglitz, *Abschwächen von Silberbildern*. (A. P. 1 656 235 vom 6/5. 1926, ausg. 17/1. 1928. — C. 1927. I. 1111 [E. P. 260 892].) KÜHLING.

Mario Michels, Basel, *Herstellung einer Farbe zum Einfärben photographischer Papierbilder*, dad. gek., daß man eine mit bas. Farbstoffen locker gefärbte, fein zerteilte M., z. B. Stärke, nach Anteigen mit einem Verdickungsmittel in W. mit HCl, Salzsäurebildnern oder HCl bildenden Gemischen ansäuert. — Die Erzeugnisse dienen vorzugsweise zum Einfärben kupfergetonter Papierbilder. (D. R. P. 458 989 Kl. 57 b vom 7/8. 1926, ausg. 23/4. 1928.) KÜHLING.

Heinrich Spoerl, Düsseldorf, *Photographisches Leuchtstreichholz* unter Verwendung von Al oder Mg, dad. gek., daß Mg oder Al als Band oder Folie an oder in der Brennmasse des Streichholzes angeordnet ist. (D. R. P. 455 989 Kl. 78 d vom 24/2. 1927, ausg. 13/2. 1928.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Anbringen von Inschriften auf photographischen Filmen*. Rohes Filmmaterial wird an der Rückseite in regelmäßigen Abständen außerhalb der Bildräume mit sichtbaren, reproduzierbaren Inschriften durch eine Lsg. eines Farbstoffs in einem langsam verdampfenden Lösungsm. (Glykolacetate) bedruckt. (E. P. 287 124 vom 24/8. 1927, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 16/3. 1927.) KAUSCH.

