

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 3.

18. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Werner Schulemann, *Johannes Gadamer*. Nachruf. (Ztschr. angew. Chem. 41. 487—88.) MICHEEL.

Walter Frankenburger, *Die Pflege der chemischen und physikalisch-chemischen Wissenschaft in den Vereinigten Staaten*. Reiseeindrücke. (Ztschr. Elektrochem. 34. 269—74. Ludwigshafen.) LESZYNSKI.

Fred Y. Herron, *Vorlesungsversuch über Radioaktivität*. In ein Reagensglas, dessen Innenfläche mit HF angeätzt ist, bringt man in wenig Kollodium aufgeschlämmte Sidotblende u. verteilt die Fl. durch Neigen u. Drehen des Glases auf dessen Innenfläche, worauf man den Rest des Kollodiums ausgießt. Zerbricht man nach dem Verdunsten des A.-Ä.-Gemisches in dem Reagensglas eine Röhre, die eine radioakt. Substanz enthält, so leuchtet sofort die Innenfläche des Reagensglases auf. Eine einfache, aus einem Korkbohrer herzustellende Vorr. zum Zerbrechen der Röhre wird beschrieben. (Journ. chem. Education 5. 598—99. Pittsburgh [Pennsylvania], Univ.) BÖTTGER.

H. C. Kremers, *Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des osmotischen Drucks*. In einer großen Mohr-, Runkel-, Steckkrübe, einem Rettich oder einer ähnlichen Pflanzenwurzel wird an der Insertionsstelle der Blätter mittels eines Locheisens von 1 Zoll Durchmesser eine zylindr. Vertiefung von etwa 2 Zoll Tiefe erzeugt, die mit Tafelsirup oder Melasse gefüllt u. mittels eines Pfropfens verschlossen wird, durch dessen Durchbohrung ein Glasrohr geführt ist. Die ganze Vorr. wird in ein Gefäß mit W. getaucht, worauf die Fl. in der Glasröhre bis zu 8 Fuß u. mehr emporsteigt. (Journ. chem. Education 5. 530. Urbana [Illinois] Univ.) BÖTTGER.

C. di Capua und A. Bertoni, *Das reziproke Paar: $2\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 = 2\text{NaClO}_3 + \text{BaCl}_2$* . Zuerst wurden bei 20° die folgenden Systeme untersucht: $\text{NaClO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ u. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$. — Aus den Löslichkeiten der vier Salze bei 20° findet man für das Salzpaar $\text{NaClO}_3\text{-BaCl}_2$ 194,4 u. für das Paar $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl}$ 42,80; bei 20° sollte also $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl}$ das stabile Salzpaar sein. In der quaternären Lsg. würden demnach folgende Komponenten als Bodenkörper stabil sein: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{NaCl} + \text{NaClO}_3$ u. $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{NaCl} + \text{BaCl}_2$. Aus den Verss. ergab sich folgendes: 1. Für die Lsg., die mit $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl-NaClO}_3$ im Gleichgewicht war, wurde gefunden: Zus. d. Lsg. 8,41% Cl', 25,21% ClO_3' , 2,28% Ba'' , 8,22% Na', 55,87% H_2O , Zus. des W.: 25,05% Cl', 45,12% ClO_3' , 4,08% Ba'' , 14,71% Na'. 2. Für die Lsg., die mit $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl-BaCl}_2$ im Gleichgewicht war die folgenden Zahlen in Prozent in obiger Reihenfolge: 5,07, 16,2, 15,65, 4,68, 58,32 u. 8,69, 27,91, 26,83, 8,02. — Die gefundenen Werte sind in einem Diagramm zusammengestellt, aus dem alle weiteren Angaben entnommen werden können. (Gazz. chim. Ital. 58. 249 bis 253.) GOTTFRIED.

G. Malquori, *Über die Ursachen, welche die Löslichkeit zwischen Bleinitrat und den Alkalinitraten beeinflussen*. Bei der Unters. des Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ hatte sich ergeben, daß die Löslichkeit des Bleinitrats durch die Ggw. von NH_4NO_3 erhöht wird, u. daß ferner das Ansteigen der Löslichkeit mit steigender Temp. sich vermindert. Zur weiteren Unters. dieser Beobachtung werden in der vorliegenden Arbeit die Systeme $\text{LiNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ u. $\text{CsNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25° untersucht. Diese u. frühere Verss. ergaben, daß die Alkalinitrate in der nachfolgenden Weise erhöhend auf die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ einwirken: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$. In dieser Reihenfolge ändern sich bekanntlich auch die Ionenradien der Alkalimetalle. Wie ferner bekannt ist, ist die Hydratation der Alkalitionen beträchtlich; deswegen vermindert sich auch in Lösungsgemischen der Alkalinitrate u. des Bleinitrats mit dem Anwachsen der von jedem Ion festgehaltenen Wassermengen die des gel. Bleinitrats progressiv. Das Li-Ion als das hydratreichste sollte demnach am wenigsten auf das Ansteigen der Löslichkeit des

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wirken, was durch die Verss. auch bestätigt gefunden wurde. Auch das Sinken der Löslichkeit mit steigender Temp. hat darin seinen Grund, daß die Stabilität der so gebildeten Komplexe mit steigender Temp. geringer wird. Die Tendenz zur Bldg. stabilerer Komplexe steigt ebenfalls vom Li zum Cs. (Gazz. chim. Ital. 58. 203 bis 208.)

GOTTFRIED.

G. Malquori, *Über die Hydrate des Cadmium-, Zink- und Magnesiumnitrats.* Untersucht wurden die folgenden Systeme bei 20°: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ wurden zwei Hydrate festgestellt, eines mit 4 H_2O u. eines mit 2 H_2O , die im Gleichgewicht sind mit der Lsg. mit einem Geh. bis 52,95 bzw. 60,01% HNO_3 ; von Zn existieren ebenfalls zwei Hydrate mit 6 bzw. 4 H_2O , im Gleichgewicht mit der Lsg. bei einem Geh. bis zu 34,45 bzw. 59,21% HNO_3 . Von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ endlich konnte nur das Hexahydrat nachgewiesen werden, das sich im Gleichgewicht befindet in einer Lsg. bis zu einem Geh. von 49,12% HNO_3 . Durch weiteren Zusatz von HNO_3 über diese Punkte hinaus, ließ sich das Tetrahydrat des $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ vollständig entwässern, das Hexahydrat des Zinknitrats verliert nur 2 Mol H_2O , während das Hydrat des Magnesiumsalzes unverändert bleibt. Diese Beobachtungen finden in der einfachen Struktur des Metallion ihren Grund, nämlich, daß bei gleicher Ladung u. gleicher Struktur des Anions das von dem Kation festgehaltene W. um so stärker gebunden ist, je geringer der Ionenradius des Metallions ist. (Mg 0,65 Å, Zn 0,74 Å, Cd 0,97 Å.) (Gazz. chim. Ital. 58. 209—16.)

GOTTFRIED.

G. Malquori, *Thermische Dissoziation des Cadmiumnitrats.* Experimentell gefundene Erhitzungskurven zeigten einen einzigen deutlichen endothermen Effekt bei 325° an; der Rückstand war reines CdO. Das Auftreten bas. Salze des Cadmiumnitrats konnte nicht beobachtet werden. Hieran anschließend wurden Tensionsmessungen nach der stat. u. dynam. Methode gemacht unter Zugrundelegung des Gleichgewichtes $2 \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2 \text{CdO} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Durch graph. Extrapolation wurde gefunden, daß bei 318° der Druck von 1 Atm. herrscht. Ferner wurde festgestellt, daß bas. Salze nicht auftreten, daß in dem System nur die beiden Phasen $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ u. CdO im Gleichgewicht sind. Mittels der NERNSTschen Formel berechnet sich Q zu 55881 cal. — Die Rk. nach obiger Gleichung ist vollkommen reversibel. (Gazz. chim. Ital. 58. 217 bis 222.)

GOTTFRIED.

A. v. Kiss und I. Bossányi, *Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen.* *Über den Temperaturkoeffizienten der Neutralsalzwirkung.* (Vgl. C. 1928. II. 122.) Vff. untersuchen die Rk. zwischen $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ u. J^- in einem Temp.-Gebiet, wo die Selbstzers. des Persulfats noch nicht stört. Die Rk. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{J}^- = \text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{J}^{2-}$ ist im ganzen Gebiet bimolekular; der Aktivitätskoeffizient ist in verd. Lsgg. von der Temp. unabhängig. Der Temp.-Koeffizient der bimolekularen Konstanten nimmt in allen Konz. in gleicher Weise mit steigender Temp. erst langsam, dann schwächer ab (im Mittel ist $\log k = -2767/T + 10,489$). — Der Einfluß von Neutralsalzen wird im Gebiet von 0,05—2,0-n. u. von 0—50° bestimmt. Auch in Ggw. von Neutralsalzen nimmt der Temp.-Koeffizient der Rk. mit steigender Temp. ab, er wird durch das Neutralsalz kaum beeinflusst. Die Konstanten der VAN'T HOFFschen Formel (s. o.) schwanken bei Ggw. von Na_2SO_4 , KNO_3 , LiCl u. MgSO_4 nur zwischen 2734 u. 3033 bzw. 10,36 u. 12,30. Der (schwache) beschleunigende Einfluß der Kationen ist in seiner Reihenfolge bei gleicher Konz., aber wechselnder Temp. konstant, ändert sich aber etwas mit der Salzkonz. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 619—26. Szeged, II. chem. Inst. Univ.)

W. A. ROTH.

Hans Handovsky, *Über die oxydationskatalytische Wirkung des Eisens.* Vff. prüfte die Oxydation von Aminosäuren in Ggw. von verschiedenen Formen von Fe, indem $\frac{1}{2}$ - u. 1%lg. wss. Lsgg. der Aminosäuren mit CO_2 -freiem O oder Luft bei 37° geschüttelt u. gleichzeitig der O-Verbrauch, NH_3 - u. CO_2 -Bldg. gemessen wurden. Die Oxydation von *Leucin*lsgg. bleibt aus nach Zusatz von FeSO_4 , magnet. Eisenoxydhydrat, welches die Toluidin- u. H_2O_2 -Rk. in 2 bzw. $\frac{1}{2}$ Sde. gab, kolloiden Eisenoxydsolen, Adsorbaten von FeSO_4 auf Tonerdegele, verglühtem Fe-Oxalat. Mit H_2 reduziertes Fe_2O_3 vermochte *Leucin* oxydativ abzubauen. Als Oxydationsprodd. ließen sich Isovaleraldehyd, CO_2 u. NH_3 nachweisen. *Glykokoll*, *Alanin*, *Valin*, *Tyrosin*, *Histidin*, *Formylleucin*, *Glycylleucin* bilden mit reduziertem Fe ebenfalls Stoffe, die eine positive Fuchsin-schweflige-säure-Rk. gaben. Der O-Verbrauch entsprach bestenfalls 19% der für die gesamte Verbrennung erforderlichen Menge. Von NH_3 wurden durchschnittlich 7—10% gefunden. Die O-Aufnahme war nach 5—6 Stdn. beendet u. nahm auch bis 24 Stdn. nur wenig mehr zu. Die Oxydation des *Leucins* durch das Fe-Pulver ließ sich durch *HCN* hemmen.

Läßt man das mit H reduzierte Fe im N-Strom erkalten, so verliert es seine oxydierende Fähigkeit gewinnt sie jedoch bei erneutem Erhitzen im H-Strom wieder. Es wird daher angenommen, daß in den wirksamen Fe-Präparaten in den Oberflächen der Krystalle H in aktivierter Form vorhanden ist, der mit dem im Überschuß vorhandenen O H₂O bildet, das an den Fe-Oberflächen katalyt. gespalten wird u. hierbei die Oxydation der Aminosäuren einleitet. Leitet man O in eine Suspension von im H-Strom erkaltem Fe in einer wss. TiOSO₄-Lsg., so färbt sich die Lsg. zuerst indigoblau, dann gelb, indem der aus dem Fe freierwirdende H zuerst Titanosalz bildet, das von entstandenem H₂O₂ über farbloses Titanisalz zu gelbem Peritanat oxydiert wird. Dieser Vers. gelingt nicht mit dem im N-Strom erkaltem Fe u. mit dem aus Ferrooxalat erhaltenen. Auch die von WARBURG beschriebene Oxydation von Aminosäuren an Tierkohle, wahrscheinlich durch Eisencarbid bedingt, verschwindet, wenn man die geglühte Kohle im N-Strom erkalten läßt, u. läßt sich durch Glühen u. Erkalten im H-Strom wieder reaktivieren. Die TiOSO₄-Rk. fiel mit der wirksamen Tierkohle stets negativ aus. Die Annahme einer bestimmten akt. Fe-Verb. in der Leucin oxydierenden Tierkohle erscheint erst dann berechtigt, wenn angenommen werden kann, daß akt. Gase an diesen Oxydationen nicht beteiligt sind. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 79—88. Göttingen, Univ.) GUGGENHEIM.

Frederick H. Getman, Outlines of theoretical chemistry. 4th ed. London: Chapman & Hall 1928. 8°. 18 s. 6 d. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Sommerfeld, *Zur Elektronentheorie der Metalle nach der wellenmechanischen Statistik, insbesondere zur Frage des Voltaeffektes*. Zusammenfassender Vortrag über die Theorie des Vi. (vgl. C. 1928. 294. 1834). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1171 bis 1180.) E. JOSEPHY.

Gunnar Hägg, *Röntgenstrahlenuntersuchungen der „Nitride“ des Eisens*. Vi. hat das System Fe-N mit Hilfe von Röntgenstrahlen untersucht u. gefunden, daß die „Nitride“ keine definierten chem. Verb. darstellen, sondern feste Lsgg. von N in Fe. Reines Fe wurde in einem elektr. geheizten Porzellanrohr mit reinem NH₃ behandelt. Die Röntgenanalyse wurde nach der Pulvermethode ausgeführt. Die Struktur der „Nitride“ hängt nur von dem N-Geh. u. nicht von den Bildungsbedingungen (Temp., Dauer der NH₃-Behandlung usw.) ab. Wie die Röntgenaufnahmen zeigen, sind zwischen 0,2 u. 5,7% N-Geh. die N-Atome in den Zwischenräumen des kub. dicht gepackten Gitters des γ -Fe unregelmäßig verteilt. Zwischen 5,7 u. 6,1% N treten neue Linien auf, die zu einer hexagonalen, dicht gepackten Phase gehören, in der die N-Atome unregelmäßig in den Zwischenräumen der Fe-Atome verteilt sind. Zwischen 7,5% u. 8% N verschwindet die kub. Phase, so daß von da ab bis zu dem erreichten Maximalgeh. von 11,3% N die hexagonale Phase allein besteht. Daß die Phasengrenzen gerade den stöchiometr. Verhältnissen zwischen Fe u. N sehr nahe kommen, ist wohl Zufall. Die katalyt. Wrkg. des Fe beim HABERSchen NH₃-Prozeß erklärt Vi. auf Grund des Befundes, daß die Fe-„Nitride“ feste Lsgg. von N in Fe sind, folgendermaßen: Der Katalysator wird durch Red. mit NH₃ dargestellt, besteht also zum größten Teil aus Nitrid, das den N wahrscheinlich einatomig u. somit besonders reaktionsfähig gegen H₂ enthält. (Nature 121. 826—27. Stockholm, Univ.) E. JOS.

G. Natta, *Röntgenanalyse und Kristallstruktur der Metallegierungen. Konstitution der Legierungen Cadmium-Magnesium*. (Vgl. C. 1928. I. 2048.) Im ersten Teil der Arbeit wird die besondere Eignung der Röntgenanalyse zur Unters. metall. Legierungen hervorgehoben u. ferner kurz die wichtigsten bisher röntgenograph. untersuchten Metallsysteme besprochen. Im zweiten Teil der Arbeit werden eigene röntgenograph. Unters. über das System Cd-Mg mitgeteilt. Das zur Unters. verwandte Material wurde durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten unter geschmolzenem LiCl u. KCl hergestellt. Die Schmelzen wurden in Glascapillaren gegossen u. durch Eintauchen in kaltes W. abgeschreckt. Zum Teil wurden die Proben hierauf längere Zeit (bis zu 60 Stdn.) wieder bis zu 250° erhitzt u. langsam erkalten gelassen. Von den Legierungen wurden Pulveraufnahmen u. von einzelnen auch Laueaufnahmen hergestellt. Untersucht wurden Legierungen mit einem Geh. von 5, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 70 u. 85% Mg. Für das Cd ergab sich ein Achsenverhältnis von 1,89 u. als Kantenlänge des Elementarkörpers 2,98 Å, für das Mg 1,624 bzw. 3,20 Å. Zwei

Haupttypen wurden festgestellt: feste Lsgg. von Mg in Cd u. feste Lsgg. von Cd in Mg. Die Existenzbereiche beschränken sich nicht auf ein definiertes Intervall, sondern erstrecken sich auf ein langes Stück. In dem Intervall von 50—100% Cd herrschen feste Lsgg. von Mg in Cd, in dem Intervall 0—50% Cd solche von Cd-Mg vor. Bei 50% sind beide Typen annähernd in derselben Menge in der Legierung vorhanden. Die Existenz einer Verb. MgCd konnte nicht nachgewiesen werden. Das Achsenverhältnis der Kristalle der festen Lsgg. von Mg in Cd verändert sich von 1,89 bis 1,775 gleichmäßig mit der Veränderung der Zus. der Legierung von 100—40% Cd; die Kantenlänge nimmt dementsprechend von 2,98 auf 3,01 Å zu. Die Änderung der Gitterkonstanten folgt nicht dem bekannten Additivitätsgesetz von VEGARD, während dennoch die Atomvoll. für Cd u. Mg nur wenig voneinander verschieden sind. In ähnlicher Weise ändert sich das Gitter des Mg durch den Eintritt des Cd: Bis zu einem Geh. von 15% Cd verkleinert sich die Kantenlänge von 3,22 auf 3,155 Å; weiterer Cd-Zusatz verändert diesen Wert nicht mehr sehr, wie auch das Achsenverhältnis nicht merkbar verändert wird. — Nach der LAUE-Methode wurden Legierungen mit einem Geh. nicht über 50% Cd hinaus untersucht. Bis fast zu einem Geh. von 30% Cd wurden ideale feste Lsgg. festgestellt; darüber hinaus sind es feste Lsgg. mit regelmäßiger Verteilung der Atome; die Elementarzellen sind sehr viel größer, so z. B. bei der Legierung mit 60% Mg bzw. 40% Cd Kantenlänge $a = 13,9 \text{ \AA}$, Achsenverhältnis $c/a = 0,813$ gleich dem halben des Magnesiums; im Elementarbereich sind 216 Atome enthalten. Wie die LAUE-Aufnahmen u. die Pulverdiagramme weiter zeigen, bewirkt die Wärmebehandlung eine Zers. der festen Lsgg. in solche, die weniger Geh. an gel. Metall besitzen; die Löslichkeit des einen Metalls in dem anderen im festen Zustand vermindert sich demnach mit steigender Temp. (Annali Chim. appl. 18. 135—87.) GOTTFRIED.

R. O. Herzog, *Über den Zusammenhang zwischen der Struktur der organischen Fasern mit den elastischen Eigenschaften.* Nach Röntgenstrahlenunterss. sind die Naturfasern aus Kryställchen (Krystalliten) aufgebaut, die mit einer Krystallachse in der Faserachse oder einem je nach der biol. Herkunft charakterist. Winkel zu ihr liegen. Man denkt sich die Fasern durch gerichtete Koagulation aus dem faserbildenden Sol entstanden. Die durch Dispergierung der Fasern entstandenen Sole zeigen fast stets elast. Eigg., die auf Aggregation der Primärteilchen, auf die Ggw. von Sekundärteilchen hinweisen. Von einer Reihe von trockenen Fasern wurden die Elastizitätsmoduln bestimmt. Die Verss. an Viscoseseide weisen darauf hin, daß dem besseren Richtungseffekt des Röntgendiagramms der kleinere Torsionsmodul entspricht. An techn. Filmen von Cellulose u. Gelatine, die durch Gießen zwischen zwei Walzen hergestellt waren, ergab sich in der Walzrichtung stets ein kleinerer Modul als senkrecht dazu. Daß der Kunstseidefaden aus der reiferen, d. i. weitergehend koagulierten Viscose schlechter fließt, als derjenige aus junger Viscose, die hauptsächlich aus Primärteilchen besteht, weist darauf hin, daß für die elast. Eigg. der organ. Fasern vorzugsweise die Sekundärteilchen in Frage kommen. (Naturwiss. 16. 420—21. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) E. JOSEPHY.

Jean-J. Trillat, *Die Untersuchungen über die Cellulose und ihre Derivate mittels Röntgenstrahlenspektroskopie.* Vorliegende Arbeit ist der erste Teil einer zusammenfassenden Abhandlung über die bisher mittels der Röntgenanalyse bei der Cellulose u. ihren Deriv. erhaltenen Ergebnissen. (Rev. gén. Colloides 6. 57—68.) GOTTFRIED.

Max Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke, *Röntgenspektrographische Untersuchungen eines Cellobioseanhydrids.* Die Röntgenunters. des von BERGMANN u. KNEHE (C. 1926. I. 350) beschriebenen *Cellobioseanhydrids* ergab ein Diagramm, das mit dem der Hydratcellulose in jeder Hinsicht ident. ist. Das Röntgendiagramm des *Hexaacetylcellobioseanhydrids* erwies sich als ident. mit dem des bekannten *Cellulosetriacetats*. Die Diagramme des Cellobioseanhydrids u. seines Hexaacetats sind auffallend klar. (Naturwiss. 16. 464. Dresden u. Dahlem.) E. JOSEPHY.

H. Alterthum, M. Reger und R. Seeliger, *Untersuchungen über die Zündspannung der Glimmladung.* Es wird eine zusammenfassende Darst. der bisher vorliegenden Arbeiten über die *Zündspannung* gegeben und es wird von eigenen Verss. an *Glühlampen* mit Restgasen u. von einer systemat. Unters. des Einflusses von Verunreinigungen auf die *Zündspannung* berichtet. Es wird die Erscheinung des „elektr. Atmens“ von *Vakuumglühlampen* beschrieben u. auf das Verschwinden von Verunreinigungen u. die dadurch bewirkte Erhöhung der *Zündspannung* der Restgase zurückgeführt. Die mit H_2 , Ne , N_2 u. Ar durchgeführten Verss. über den Einfluß definierter Zusätze

führen zu Beiträgen zur Theorie der Zündspannung. Eine quantitative Theorie läßt sich noch nicht entwickeln. (Ztschr. techn. Physik 9. 161—72. Studienges. f. elektr. Beleucht.)

LESZYNSKI.

G. P. Thomson, *Der Zerfall des Radium E vom Standpunkt der Wellenmechanik.* Nach der kürzlich referierten Arbeit von ELLIS u. WOOSTER (C. 1928. I. 2781) müßte man annehmen, daß beim Zerfall des RaE tatsächlich die primären β -Teilchen den Kern mit einer kontinuierlich verteilten Geschwindigkeit verlassen. Dieser Befund ist schwer mit unseren sonstigen Vorstellungen in der Radioaktivität zu vereinen. Vf. versucht daher, ihn auf Grund der neuen Wellenmechanik anschaulich zu machen, indem er unter der Annahme einer explosionsartigen Aussendung der primären β -Teilchen beim Zerfall des RaE nach DE BROGLIE das fortfliegende Elektron als Wellengruppe darstellt u. die Ausdehnung dieser Wellengruppe abschätzt. (Nature 121. 615—16.)

PHILIPP.

J. Stuart Foster und M. Laura Chalk, *Beobachtete relative Intensitäten der Starkkomponenten von H α .* Vf. haben neue Aufnahmen der Starkkomponenten von H α gemacht, die mit den Berechnungen von SCHROEDINGER im Einklang stehen. (Nature 121. 830—31. Montreal [Can.], Mc Gill- Univ.)

E. JOSEPHY.

Joseph Kaplan, *Die Entstehung von aktivem Stickstoff.* Vf. untersucht das Spektrum des Nachleuchtens von akt. Stickstoff in Luft enthaltenden Entladungsröhren. Außer den α -Banden von N₂ u. den früher im Nachleuchten beobachteten β - u. γ -Banden von NO wurden einige neue β - u. γ -Banden, sekundäre positive Banden des N₂ bei 2815, 2953 u. 3341 Å. u. einige neue Glieder der 4. positiven Gruppe des N₂ identifiziert. Von Übergängen zum n. Zustand der Mol. herrührende Banden fehlen. Der Unterschied zwischen kondensierter u. nicht kondensierter Entladung ist bei niedrigen Spannungen im wesentlichen der gleiche wie bei hohen Spannungen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 258—60. Princeton, Univ.)

KRÜGER.

Gerhard Herzberg, *Resonanzfluoreszenz des Cyans?* Das Auftreten der CN-Banden im Nachleuchten des Stickstoffs wird darauf zurückgeführt, daß analog wie bei der Jodresonanzfluoreszenz die Anregung mit den ultravioletten Banden erfolgt, die im Nachleuchten zu erwarten sind, u. nicht durch Anregung mit Linien aus Linienspektren. Dafür spricht auch, daß die erregenden Linien oder Banden nicht beobachtet wurden, wenn der Endzustand bei der Emission der violetten CN-Banden der Grundzustand ist. Der Grundzustand muß, wenn die Vermutung des Vf. richtig ist, wesentlich tiefer liegen als der Endzustand. (Naturwiss. 16. 464—65. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

E. JOSEPHY.

V. Kondratjew und A. Leipunsky, *Das Wiedervereinigungsleuchten des Jods.* Das beim Erhitzen des Jods auf 600—700° auftretende Leuchten wurde spektroskop. untersucht. Am schärfsten sind die Banden im Rot u. Gelb. Im Grün sind die Banden diffuser, u. bei noch kürzeren Wellenlängen ist keine Bandenstruktur mehr zu erkennen. Das Leuchten wird als Wiedervereinigungsleuchten der bei hoher Temp. erzeugten Jodatome zu J₂-Moll. angesehen. Dafür, daß das Spektrum dem J₂-Moll. angehört, spricht die starke Absorption des Leuchtens durch Joddampf. (Naturwiss. 16. 463—64. Leningrad, Röntgeninst.)

E. JOSEPHY.

Harold D. Babcock, *Die Wirkung des Druckes auf das Spektrum des Eisenbogens.* Der Druckeffekt wird an 130 Linien des Bogenspektrums von Fe zwischen λ 3895 u. λ 6678 für Drucke unter 1 at. gemessen. Mit wachsendem Druck werden die Linien aller Gruppen nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Die Glieder eines Multipletts verhalten sich unter der Wrkg. des Druckes gleich, woraus hervorgeht, daß der Term, von dem die Linien abhängen, durch den Druck beeinflusst wird, u. zwar ist die Verschiebung bei denjenigen Multipletts am größten, die den höchsten Atomniveaus zuzuordnen sind. Diese Befunde werden in eine Formel zusammengefaßt, die den Druckeffekt sowohl für Terme als auch für Linien berechnen läßt. Zwischen den Termverschiebungen u. den azimuthalen oder inneren Quantenzahlen wird kein Zusammenhang gefunden. Die Ergebnisse von GALE u. ADAMS (Astrophysical Journ. 35 [1912]. 10) über den Druckeffekt im Fe- u. Ti-Spektrum stimmen qualitativ mit denen des Vf. überein. — Der Übergang von einer Temp.-Klasse in den Spektren von Fe, Ti, Sc u. Ba (vgl. KING, Astrophysical Journ. 35 [1912] 183) zur nächsten entspricht einer Energieänderung von 0,70 V. im Termniveau, bei Ca 0,35 V. (Astrophysical Journ. 67. 240—61. Carnegie Inst. of Washington.)

E. JOSEPHY.

M. A. Easley, L. Fenner und B. J. Spence, *Die infraroten Absorptionsspektren der Halogenderivate von Methan.* Die infraroten Absorptionsspektren von CH₃J,

CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2JBr , CH_2J_2 , $CHCl_3$, $CHBr_3$, CCl_4 , CBr_4 u. $CBrCl_3$ wurden zwischen $0,8 \mu$ u. 3μ mit einem Gitter von hoher Auflösung untersucht. Eine große Anzahl neuer Banden wurde gefunden. Für diejenigen Halogenverbb., die kein H mehr im Mol. haben, existieren in dem untersuchten Gebiet keine Banden. Die Spektren der anderen, H enthaltenden Verbb. weisen untereinander Ähnlichkeit auf. Die Banden lassen sich nicht in eine, sondern wahrscheinlich in 4 Serien einordnen, die auf Grund der 4 Fundamentalschwingungsfrequenzen des C erklärt werden können. — Für CHJ_2 konnten nur ungenaue Messungen gemacht werden, weil die Lsgg. in CCl_4 nicht beständig sind. (Astrophysical Journ. 67. 185—94.) E. JOSEPHY.

Otto Warburg und Erwin Negelein, *Über die photochemische Spaltung einer Eisen-carbonylverbindung und das photochemische Äquivalentgesetz*. Nach Verss. von W. CREMER nimmt 1 Atom Fe des komplexen Ferrocysteins in wss. Lsg. bei Zimmertemp. 2 Moll. CO auf unter Bldg. einer orangefarbenen Verb., die bei Belichtung ihrer wss. Lsg. wieder in Ferrocystein u. CO gespalten wird. Diese photochem. Rk. wurde von den Vff. quantitativ untersucht. Es wurde gefunden, daß in jedem Spektralbezirk (6 Linien der Hg-Dampflampe) durch 1 absorbiertes Lichtquant gleichviel, nämlich 4 Moll. CO, abgespalten werden: $2 [Fe(CO)_2] + 1 h\nu = 2 Fe + 4 CO$. Es gilt also das photochem. Äquivalentgesetz, u. wenn sehr dünne Schichten der Lsg. mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt werden, verhalten sich die photochem. Wrkgg. wie die Absorptionskoeffizienten multipliziert mit den Quantenintensitäten $i \times \lambda$, d. h. aus den photochem. Wrkgg. läßt sich das Absorptionsspektrum der CO-Verb. berechnen. Das ist die Methode, die bei der Best. des Absorptionsspektrums des Atmungsermentes (vgl. C. 1928. I. 3082) angewandt wurde. (Naturwiss. 16. 387. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) E. JOSEPHY.

Satyendra Ray, *Über Photophorese in Flüssigkeiten*. Vf. gibt kurz eine Übersicht über die bestehenden Theorien der positiven u. negativen *Photophorese* u. berichtet von ultramkr. Beobachtungen an S-Suspensionen u. Emulsionen von Öl in W. u. von W. in Ö. Die Richtung der Strömung war parallel der des Lichts. Im Gegensatz zu dem Verh. von Partikeln in Luft war die Geschwindigkeit der meisten Teilchen prakt. gleich. Da aber auch Teilchen beobachtet wurden, die sich mit beträchtlich verschiedenen Geschwindigkeiten von der der Strömung u. sogar in entgegengesetzter Richtung bewegten, kann es sich nicht um einen Konvektionseffekt handeln. Die Unters. wurde noch nicht an einzelnen isolierten Teilchen ausgeführt. (Kolloid-Ztschr. 45. 7—9. Lucknow, Univ.) LESZYNSKI.

Sander und Nitsche, *Die lichtelektrische langwellige Empfindlichkeitsgrenze des Ammoniumamalgams*. Als Beitrag zur Frage der Einordnung des NH_4 in die Reihe der Alkalimetalle wird die langwellige lichtelektr. Empfindlichkeitsgrenze des NH_4 -Amalgams relativ zu der des K- u. Na-Amalgams bestimmt. Es ergibt sich die Reihenfolge NH_4 , Na, K. (Ztschr. Elektrochem. 34. 244—46. Halle, Lab. f. angew. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

William Rule, *Über die Veränderung der elektromotorischen Kraft in einer einen fluoreszierenden Elektrolyten enthaltenden photoaktiven Zelle mit der Belichtungsintensität*. Vf. untersucht die EK. mit alkal. *Fluorescein*lsg. gefüllter photoakt. Zellen, die so konstruiert sind, daß Diffusionswrkgg. weitgehend eliminiert sind. Bei Belichtung nimmt die EK. erst einen kleinen positiven Wert an, wird rasch wieder 0 u. dann stark negativ, wobei mit der Zeit ein Grenzwert erreicht wird. Nach Aufhören der Belichtung steigt die EK. erst etwas an u. fällt dann sehr langsam. Die photochem. Umwandlung scheint danach ganz langsam reversibel zu sein. Mit wachsender Intensität tritt eine Sättigung in der Größe des photochem. Effekts ein. Bei einer gegebenen Lichtintensität ist die zeitliche Veränderung der negativen EK. der Veränderung dieser EK. mit der Intensität bei gegebener Belichtungszeit ähnlich. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die EK. hauptsächlich von photochem. Veränderungen des fluoreszierenden Elektrolyten herühren. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 272—78. Cornell Univ.) KRÜGER.

A₂, Elektrochemie. Thermochemie.

C. J. Brockman, *Der Ursprung der Voltaelektrizität: Die Kontakttheorie im Kampf mit der chemischen Theorie vor Entwicklung des Begriffs der elektromotorischen Kraft*. Histor. Skizze, in der besonders die Ansichten von VOLTA u. von FARADAY über die Entstehung der galvan. Elektrizität wiedergegeben werden. (Journ. chem. Education 5. 549—55. Athens [Georgia], Univ.) BÖTTGER.

Yogoro Kato und Toru Murakami, *Eine Theorie zur Deutung der elektrolytischen Fällung von Chrom aus Chromsäurelösung*. Die Stromausbeute bei der elektrolyt. Fällung von Cr aus CrO_3 -Lsg. ist niedrig (meist unter 30%) u. steigt mit der Stromdichte an. Vff. gehen von der Auffassung aus, daß die Überspannung durch das Zusammentreten von einatomigem H bedingt ist u. berechnen nach der NERNST'schen Formel für Konz.-Ketten aus den Überspannungswerten die Konz. des einatomigen H bei verschiedenen Stromdichten. Die Kurven für die H-Konz. u. für die Menge des niedergeschlagenen Cr in Abhängigkeit von der Stromdichte laufen nahezu parallel. Vff. nehmen daher an, daß die Fällung des Cr nicht direkt durch Entladung von $\text{CrO}_4^{''}$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ vor sich geht, sondern indirekt durch Red. einer primär an der Kathode sich bildenden Schicht von Chromoxyden durch den atomaren H. Die Erniedrigung der Stromausbeute einerseits durch Überlagerung eines Wechselstroms, andererseits durch Erhöhung der Temp., steht in Einklang mit dieser Anschauung. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 36.) LESZYNSKI.

Yogoro Kato, Toru Murakami und Sintaro Saito, *Herstellung von Chromierungs-bädern. Physikochemische Studien über die Bäder. Deutung der Erscheinungen während der Elektrolyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. empfehlen den Zusatz unl. organ. Kolloide zu CrO_3 -Bädern. Bei der galvan. Niederschlagung bildet sich zunächst auf der Kathode eine Schicht von $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$. Diese Schicht bildet sich, wenn das durch Red. des CrO_3 entstehende $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sich in der Nähe der Kathode angereichert hat. Aus Ultrafiltrations- u. Diffusionsverss. folgt, daß die $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ -Lsg. nicht kolloidal ist. Messungen der Gefrierpunktserniedrigung u. Leitfähigkeit ergeben ein den $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsgg. ähnliches Verh. Die Verss. bestätigen, daß das galvan. Verh. der Lsgg. elektrolyt. u. nicht kataphoret. zu erklären ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 37.) LESZYNSKI.

Toru Murakami, *Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit chromierter Metalle gegen die Einwirkung chemischer Reagentien*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Chrombelägen ist einerseits die Zeit seit der Niederschlagung der Beläge, andererseits das Vorhandensein von Poren im Belag zu berücksichtigen. In einer frisch niedergeschlagenen Schicht befindet sich das Cr im akt. Zustand, nach einiger Zeit wird es aber passiv. Die Ggw. von Poren gestattet Säuren den Zutritt zum Grundmetall, u. da in Berührung mit Zn, Fe u. einigen anderen Metallen passives Cr akt. wird, werden Poren enthaltende Beläge von Säuren angegriffen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 37—38.) LESZYNSKI.

William Blum, *Kolloide bei der galvanischen Abscheidung von Metallen*. (Vgl. BLUM u. RAWDON, C. 1924. I. 14.) Der Einfluß von Zusatzstoffen, insbesondere von Kolloiden auf Struktur, Zus. u. Gleichförmigkeit der Metallndd., auf kathod. Polarisation, Leitfähigkeit u. Ausbeute wird besprochen. Die Wrkg. von Kolloiden auf die Kristallstruktur beruht wahrscheinlich hauptsächlich auf der von ihnen hervorgerufenen Erhöhung der kathod. Polarisation. Diese Erhöhung kommt vielleicht dadurch zustande, daß die schon durch kleine Kolloidkonz. verursachten Änderungen der Viscosität u. Oberflächenspannung die Bldg. von Konvektionsströmen herabsetzen u. damit der Ergänzung der Metallionen in der Umgebung der Kathode entgegenwirken; dieser Effekt ist unabhängig davon, ob das Kolloid die Kathodenoberfläche erreicht oder nicht. Wenn das Kolloid in relativ hoher Konz. die Kathodenoberfläche erreicht, kann es 1. durch gleichzeitige Entladung von Kolloidteilchen u. Metallionen, 2. durch Entladung von Komplexionen aus Metall u. Kolloid, 3. durch Adsorption an der Oberfläche des Metallndd., 4. durch mechan. Einschließung in den Kathodendnd. gelangen; die relativen Wahrscheinlichkeiten dieser Vorgänge lassen sich noch nicht beurteilen. Die Tendenz mancher Kolloide, charakterist. Wachstumsstrukturen hervorzurufen, hängt vielleicht mit ihrer selektiven Adsorption auf verschiedenen Kristallflächen zusammen. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 301—12. Washington, U. S. Bur. of Standards.) KRÜGER.

A. Broido, *Der Widerstand von Kupfer*. Vf. gibt eine histor. Übersicht über die Bemühungen, einen Standardwert für die elektr. Leitfähigkeit bzw. den Widerstand des Cu festzulegen, die zu der Annahme des „Internationalen Normalwertes“ (17,24 Ohm für einen Draht von 1 km Länge u. 1 qmm Querschnitt bei 20°) geführt haben. (Ztschr. techn. Physik 9. 194—97.) LESZYNSKI.

A. Meissner und R. Bechmann, *Untersuchung und Theorie der Pyroelektrizität*. Vff. bestimmen an Turmalin- u. Quarzplatten das pyroelektr. Moment durch Auflegen, Erden, Abheben u. Wiederauflegen einer mit einem Elektrometer verbundenen Elek-

trode. Die pyroelektr. Konstante von Quarz ist 100—1000-mal kleiner als die des Turmalins. Der Wert der Konstante unterscheidet sich bei verschiedenen Quarzplatten oft um den Faktor 30. Die Pyroelektrizität des Quarzes wird aus seiner Struktur in der Art erklärt, daß bei der Erwärmung die Verschiebung der Mittellage der Si-Atome größer ist als diejenige der O-Atome, aber kleiner als das Doppelte derjenigen der O-Atome. Die Unterscheidung zwischen wahrer u. falscher Pyroelektrizität erweist sich als überflüssig. (Ztschr. techn. Physik 9. 175—86.) LESZYNSKI.

W. A. Roth und O. Schwartz, *Ordnungszahl und Wärmetönung*. Die Atomrefraktionen der Elemente der IV. Gruppe ergeben keinen klaren Zusammenhang mit der Ordnungszahl (C. 1926. II. 1958), ebenso wenig die Mol.-Voll. Bei den Wärmetönungen stört Allotropie weniger, da deren therm. Effekt klein ist gegen die meisten Bildungswärmen. Die Bildungswärmen streng vergleichbarer („homologer“) Verb. als Funktion der Ordnungszahl darzustellen, ist noch nicht versucht worden. Die Kurven für die Oxyde der ersten Gruppe, für die Oxyde, Chloride u. deren verd. Lsgg. in der zweiten Gruppe u. für die Oxyde u. Tetrachloride in der vierten Gruppe werden abgebildet. Die anorgan. Thermochemie zeigt viel Lücken u. manche Unsicherheit. Die Bildungswärme von Au_2O wird aus der ersten Kurve extrapoliert. Es soll geprüft werden, ob Voraussage u. Befund zusammengehen. Li_2O , Na_2O , Cu_2O , Ag_2O bilden einen regelmäßigen Kurvenzug, an den sich K_2O , Rb_2O , Cs_2O im Winkel ansetzen. In der zweiten Kurve verläuft die Kurve für die Chloride der Nebengruppe bei $CdCl_2$ stark geschwungen (wegen Autokomplexität?), die Hauptgruppe hat bei CaO u. $CaCl_2$ aq ein deutliches Maximum. Die Daten für Ra lassen sich extrapolieren (Lösungswärme von $RaCl_2$ schwach negativ). Die Daten für die dritte Gruppe sind sehr spärlich. In der vierten liegt genügend Material vor; als neue Zahlen die Bildungswärme von $SiCl_4 + 138,0$ u. *Hydrosylierungswärme von $GeCl_4$ zu $4 HCl$ aq + GeO_2 , aq + 25 kcal*. Die Kurven für die Nebengruppe setzen deutlich beim Si, nicht beim C an. Ein in der Literatur vorliegender Wert für ZrO_2 fällt ganz heraus u. muß nachgeprüft werden. Für HfO_2 , $HfCl_4$, GeO_2 u. $GeCl_4$ lassen sich die Bildungswärmen interpolieren. Die aus letzteren beiden Daten berechnete Hydrosylierungswärme stimmt mit dem experimentellen Befund gut überein. Die Bildungswärme von $PbCl_4$ aus $PbCl_2 + Cl_2$ muß stark negativ sein. Jedenfalls erlauben die Kurven in manchen Fällen ein Voraussetzen von Daten u. geben Anregungen zu neuen Unters. (Ztschr. physikal. Chem. 134. 456—66. Braunschweig, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

P. E. Verkade und J. Coops jr., *Eine Untersuchung über die Genauigkeit von Stohmanns thermochemischen Zahlen*. Die Vff. haben mehr als 40 Substanzen verbrannt, für die auch Zahlen von STOHMANN u. Mitarbeiter vorliegen; dabei sind die frühesten u. spätesten Daten von STOHMANN, für die kein Vergleichsmaterial vorliegt, weggelassen. Das Verhältnis zwischen STOHMANN'S Werten u. denen der Vff. ist nicht konstant (0,9892—1,0031, meist 0,994—1,002), so daß sich kein Korrektionsfaktor berechnen läßt (vgl. SWIETOSLAWSKI u. Mitarbeiter). STOHMANN'S Zahlen sind inhomogener als meist angenommen wird. SWIETOSLAWSKIS Prinzip, den Korrektionsfaktor aus wenigen Daten abzuleiten (vgl. C. 1927. II. 24. 2591. 2740), wird scharf kritisiert; in Übereinstimmung mit ROTH (C. 1926. II. 2544). Auch SWIETOSLAWSKIS Einteilung von STOHMANN'S Werten in zwei Gruppen (C. 1927. II. 24) läßt sich nicht aufrecht erhalten; denn für eine dritte große Gruppe ist der Umrechnungsfaktor $1,000 \pm 0,001$. Aber das Vorhandensein scharf begrenzter Gruppen ist aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich. Außer einem systemat. Fehler scheinen wechselnde zufällige Fehler die Streuung zu bedingen, u. alle älteren Werte müssen neu bestimmt statt umgerechnet werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 606—18. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

A. Eucken und F. Hauck, *Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs.* Das elektr. beheizte Stahlgefäß für das komprimierte Gas hängt in einem dickwandigen Cu-Mantel, dieser in einem Metallmantel. Der Cu-Mantel wird auf bestimmte Temp. gebracht, die Temp.-Differenz gegen das Vers.-Gefäß gemessen. Die Menge der untersuchten Substanz wird hinterher bestimmt. Die Gase werden sehr sorgfältig fraktioniert, doch war C_2H_4 u. CH_3Cl nicht ganz rein zu erhalten. Die Unsicherheit aller Messungen wird auf 0,5—1% geschätzt, bei c_p -Messungen für höhere Temp. ist sie etwas größer. Ist der Dampfdruck etwa 1 at., so kann die spezif. Wärme des zweiphasigen Systems gleich der bei der Sättigung u. fast gleich c_p gesetzt werden. Bei Abwesenheit von Fl. mißt man c_p . Untersucht werden [c_p] Kohlensäure (fest u. fl.), Stickoxydul fest,

Äthylen (fest u. fl.), Chlormethyl (fest u. fl.) u. Argon (fl.), [c_p] bei Äthan, Luft, Argon u. Kohlensäure, bei letzteren drei Stoffen bis ins hyperkrit. Gebiet. c_p nimmt bei Äthan mit steigender Temp. nur wenig zu (c_p bei 110° abs. = 11,2, bei 260° abs. = 11,8), für CO₂ stärker (c_p bei 223,2° abs. = 10,30, bei 293,2° abs. = 12,70), bei Luft u. Argon wird eine erhebliche Abnahme nachgewiesen, die bereits in einiger Entfernung unterhalb der krit. Temp. einsetzt. Die Ergebnisse werden tabellar. u. in Kurven wiedergegeben. Meist wird ein guter Anschluß an zuverlässige ältere Werte erreicht. Bei CO₂ ist die Übereinstimmung der beobachteten u. der thermodynam. berechneten Werte von c_p/c_v — 1 gut. Daß c_p für fl. u. gasförmiges CO₂ nahe beim krit. Punkt negativ wird (BENNEWITZ u. SPLITTGERBER, C. 1927. I. 863), was theoret. schwer verständlich ist, wird nicht bestätigt: Es tritt beim krit. Punkt keine Abnormalität auf. — Folgende Schmelzwärmen werden gefunden: Argon bei 83,55° abs. 0,2652; Kohlendioxyd bei 215,6° abs. 1,9003. Äthylen bei 103,6° abs. 0,699,0 kcal pro Mol. (Ztschr. physikal. Chem. 134. 161—77. Breslau, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

A. Eucken und H. Seekamp, Zur Theorie der spezifischen Wärme c_p einatomiger Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen. Für Quecksilber u. für Argon (vgl. vorst. Ref.) ergeben sich in der Nähe des F. Mol.-Wärmen von etwa 3 R (Ar: 90—110° abs. 5,50, Hg bei —37° C 6,45), die mit steigender Temp. deutlich abnehmen. Neben $3/2 RT$ an kinet. Energie ist also noch fast ebensoviel potentielle Energie vorhanden. Außer Assoziation muß noch ein weiterer kinet. Anteil vorhanden sein. Eine theoret. Berechnung wird durchgeführt in der Annahme, daß die Atome in der Fl. Schwingungsbewegungen, aber nicht harmon. Art, ausführen. Bei tiefer Temp. wird sie sinusähnlich sein ($C_p \sim 3 R$), bei hoher Temp. zickzackförmig ($C_p \sim 3/2 R$). Eine ähnliche Änderung der Schwingungsform scheint nach den Ergebnissen der vorst. Arbeit auch für zweiatomige Fl. (Luft) vorzuliegen. Ein mathemat. Vers., die Abstoßungskraft der elast. Atomhüllen durch ein Potentialgesetz darzustellen, führt wohl qualitativ zu einer Abnahme der Mol.-Wärme mit steigender Temp., ergibt aber nicht die Möglichkeit, die Beobachtungsergebnisse quantitativ darzustellen. (Ztschr. physikal. Chem. 134. 178—89. Breslau, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. R. Kruyt, Einheit in der Theorie der Kolloide. Vf. gelangt auf Grund eigener Arbeiten u. Arbeiten seiner Schüler zu dem Schluß, daß lyophile u. lyophile Sole unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet werden müssen. Beide bestehen aus polymolekularen Teilchen, u. bei beiden ist der elektr. Charakter derselbe (elektrocappillar, elektrokinet.). In dieser Hinsicht sind die Sole von ionendispersen Systemen durchaus verschieden, u. die Theorien, die lyophile Kolloide mit ionendispersen Lsgg. identifizieren wollen, sind abzulehnen. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 7—18. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

KRÜGER.

Eugene C. Bingham, Kolloidtypen. Vf. bespricht verschiedene Typen des plast. Fließens (nicht polare Kolloide, Emulsionen, polare Kolloide, Fließen kristalliner Stoffe). — Viscositätsmessungen von Samuel Ellis (Dissertation Lafayette Coll.) an Lsgg. von Nitrocellulose in Dibutylphthalat u. von WIGGAM an Lsgg. von Nitrocellulose in einer größeren Zahl von Lösungsm. lassen sich gut durch eine von WILLIAMSON vorgeschlagene Gleichung $v = aF + b \cdot F^n$ (F = scherende Kraft in Dyn/qcm, v = Geschwindigkeit, n fast genau 2) darstellen. Wegen der vorhandenen Struktur-elasticität ist die scheinbare Viscosität von Nitrocelluloselsgg. kein geeignetes Maß für die „Löslichkeit“ der Nitrocellulose in dem betreffenden Lösungsm. Nach Verss. von MOORE scheinen Nitrocellulose u. Butylacetat in allen Verhältnissen mischbar, Nitrocellulose u. Toluol ineinander unl. zu sein; schon sehr kleine Mengen Nitrocellulose genügen, um die Mischbarkeit von Butylacetat u. Toluol aufzuheben. Die zur vollständigen Auflösung der Nitrocellulose erforderliche Butylacetatkonz. in 100 g eines Butylacetat-Toluol-Gemisches ist von der Nitrocellulosemenge fast unabhängig. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 219—28. Easton [Pa.], Lafayette Coll.) KRÜGER.

Elmer O. Kraemer, Einige ungelöste Probleme in dem molekularkinetischen Verhalten kolloider Suspensionen. Krit. Besprechung der bisherigen Arbeiten über spontane Konz.-Schwankungen, über BROWNSche Bewegung unter dem Einfluß einer konstanten äußeren Kraft u. über Diffusion ergibt, daß sich kolloide Suspensionen in dem gewöhnlichen Bereich von Konz. u. Teilchengröße innerhalb der Fehlergrenzen ideal verhalten. Die von BURTON, PORTER u. a. beim Sedimentationsgleichgewicht beobachteten

oder *Oleinsäure* auf die Dispergierung u. Gelatinierung von reinem wasserfreien *Na-Stearat*, *K-Stearat*, *Na-Oleat*, *K-Oleat* u. *Ca-Stearat* in *Terpentin*, *Paraffinöl* oder *Bzl.* untersucht. Die Gelatinierfähigkeit von *Na-Stearat-Terpentin*gemischen steigt, diejenige von *Na-Oleat-Terpentin*gemischen fällt mit steigendem *W.-Zusatz* u. hört in Ggw. von 0,03 ccm *W.* auf 0,05 g *Oleat* prakt. auf. Mit *Na-Stearat* konnten Gele gewonnen werden, die nur 0,14% (0,05 g) *Seife* in 35,5 ccm *Terpentin* u. 0,04 ccm *W.* enthielten. *K-Stearat* liefert mit reinem *Terpentin* in keiner Konz. Gele; in Ggw. von 0,01—0,02 ccm *W.* auf 0,05 g *K-Stearat* entstehen Gele mit ausgesprochener Neigung zur *Synärese* u. viel geringerer *Lebensdauer* als bei den *Na-Seifen*. *Langsames Erhitzen* ist günstig. *K-Oleat* wird durch *h. Terpentin* nur sehr unvollständig dispergiert; *Spuren W.* erleichtern die Dispergierung. Bei genügender *Oleatkonz.* u. *Abkühlung* auf 0° entstehen gelbliche, transparente, einige Tage beständige Gele. Größere *W.-Mengen* (0,03 ccm auf 0,05 g *Oleat*) verhindern die Gelatinierung fast ganz. — Das Gelbildungsvermögen von *Na-Oleat* u. *Na-Stearat* in *Terpentin* geht mit steigendem *Zusatz* von *Ölsäure* durch ein *Maximum*. Bei *K-Stearat* in *Terpentin* findet in Ggw. von *Ölsäure* geringe *Quellung*, aber weder Dispergierung, noch Gelatinierung statt. Wenig *Stearinsäure* im *Na-Stearat-Terpentin*gemisch wirkt schon ungünstig, größere *Mengen* verhindern die Gelbbldg. vollkommen. — *Na-Stearat* wird durch *Paraffin* (D.²⁰ 0,8499) bei 200° leicht dispergiert; beim *Abkühlen* entstehen schöne, klare Gele. *Spuren* von *Oleinsäure* verringern die Fähigkeit der *Seife*, *Paraffin* festzuhalten, erheblich, größere *Mengen* verhindern die Gelbbldg. vollkommen. Ggw. von *Stearinsäure* beeinflusst das *Paraffinbindungsvermögen* nicht, aber die *Stabilität* der Gele nimmt erheblich ab. *Paraffinölgele* von *Na-Oleat* wurden nur bei hoher *Seifenkonz.* erhalten; die Dispergierung war bei 200° unvollständig; kleine *Mengen Stearinsäure* waren ohne Einfluß. *Ca-Stearat* scheint bei 250° vollständig dispergiert zu werden, beim *Abkühlen* scheidet sich aber prakt. alle *Seife* ab; gute Gelbbldg. bei keiner Konz. *W.* verzögert die Dispergierung u. verhindert die Gelbbldg. Relativ kleine *Zusätze* von *Ölsäure* oder *Stearinsäure* führten zu *Gelen*; *Lebensdauer* ca. 36 Stdn., bei höheren Konz. undurchsichtig, bei niederen Konz. durchsichtig. Weitere *Mengen Ölsäure* sind ohne Einfluß, steigende *Stearinsäurekonz.* erhöhen das *Paraffinbindungsvermögen* des *Ca-Stearats* stark, aber die *Lebensdauer* der Gele sinkt auf wenige Stdn. — Relativ kleine *Mengen Ölsäure* unterstützen die Dispergierung u. Gelatinierung von *Na-Stearat* in *h. Bzl.* In *Abwesenheit* von *Ölsäure* war die Dispergierung unvollständig, u. bei keiner Konz. entstanden einigermaßen feste Gele. Gelbbldg. Auch in Ggw. nicht zu großer *Mengen Stearinsäure* wurden *Na-Stearat-Bzl.-Gele* erhalten. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 287—300. Oberlin [Ohio], Oberlin Coll.; Univ. of Kentucky [Lexington].) KRÜGER.

A. Fodor und **A. Reifenberg**, *Vergleichende Untersuchungen von Solen, die durch Peptisation verschiedener Sauerstoffverbindungen des Eisens mit Hilfe kolloiden Kieselsäuresols als Peptisator gebildet wurden.* (Vgl. C. 1927. II. 393.) Es wird gezeigt, daß kolloide *Kieselsäure* wie auf *geglühtes Fe₂O₃* u. *W.-haltiges Fe(OH)₃* auch auf *FeO* peptisierend einwirkt. Die tief grasgrün gefärbten *Oxydul-Kieselsäure-Sole* gehen an der *Luft* allmählich, bei *Hinzufügen* von *H₂O* spontan unter *Farbänderung* in *Oxyd-Kieselsäure-Sole* über. Analog diesen *Peptisationsvorgängen* ist auch eine *Peptisation* von kolloidem *Fe(OH)₃* durch *SiO₂* feststellbar. *Vergleichende Unters.* (spektrophotometr. Messung, Best. des maximalen *Laugebindungsvermögens*, *Unters.* der *Koagulation* durch *Elektrolyte*, der *kataphorete. Wanderung* in *An- u. Abwesenheit* von *Elektrolyten*, *viscosimetr. Messungen* sowie *Auszählungen* im *Ultramikroskop* zur Best. der *Teilchengröße*) ergeben, daß kolloide *Lsgg.* von *Fe₂O₃* bzw. *Fe(OH)₃* bzw. *FeO* in *SiO₂* sehr unterschiedliche kolloide Systeme darstellen können, je nachdem die kolloide *SiO₂* primär auf *FeO* oder *Fe₂O₃*, oder auf bereits gebildetes kolloides *Fe(OH)₃* eingewirkt hat. Die *Bindung* des *Fe₂O₃* an die *SiO₂* in dem aus *Fe₂O₃* dargestellten *Sol* entspricht dem *Charakter* einer *Lyosorption*, während in dem aus *FeO* dargestellten *Sol* vielleicht chem. *Affinitäten* vorhanden sind, die eher auf eine *Chemosorption* deuten. (Kolloid-Ztschr. 45. 22—31. Jerusalem, Inst. für Bio- u. Kolloidchem. d. Hebr. Univ.) LESZYNSKI.

Satyendra Ray, *Über eine kolloide Theorie der Oberflächenspannung.* Ausgehend von der *Ablehnung* der elektr. *Neutralität* der *Materie* wird eine *Theorie* der *Oberflächenspannung* entwickelt, nach der die *zusammenhaltenden Kräfte*, ähnlich wie bei der *BRAGGSchen* *Krystalstruktur*, auf *entgegengesetzte Ladungen* zurückgeführt werden. Die *Annahme* einer solchen kolloiden oder gleichsam *krystallinen* *Struktur* der *Fl.* erlaubt die *Deutung* der *Eigg.* der *Oberflächenschichten*. *Vf.* führt aus, wie

durch derartige elektr. Erscheinungen das Aufsteigen von Fl. in Capillaren u. die Wirkungsweise des Capillarelektrometers erklärt werden kann. (Kolloid-Ztschr. 45. 9—12. Lucknow, Univ.)

LESZYNSKI.

Alfred J. Stamm, *Einfluß von Elektrolyten auf die Elektroendosmose durch Holzmembranen*. (Vgl. Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 246.) Die Geschwindigkeit der *Elektroendosmose* durch quer zur Faser geschnittene Holzmembranen wächst linear mit der p_H (NaOH- u. HCl-Lsgg.). Verd. NaOH ruft keine dauernden Veränderungen des Holzes hervor, während mit verd. HCl behandelte Membranen auch nach dem Auswaschen der HCl eine bleibende Verminderung der elektroendosmot. Geschwindigkeit (wahrscheinlich infolge Bldg. hydrolyt. Abbauprod. mit kleinerem Kontaktpotential gegen W.) zeigen. Konz. Lsgg. von Säuren (HCl, HNO₃, Essigsäure) u. Basen (NaOH, NH₄OH) setzen die Geschwindigkeit der Elektroendosmose dauernd herab. Salzlsgg. (NaCl, KCl, K₂SO₄, K₃PO₄, BaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, Th(NO₃)₄) geben die bei negativ geladenen Membranen n. Erscheinungen. 3- u. 4-wertige Kationen kehren Strömungsrichtung u. Vorzeichen des Kontaktpotentials um, mehrwertige Anionen erhöhen die Strömungsgeschwindigkeit u. das negative Kontaktpotential. 2- bzw. 3-wertige Kationen verursachen bei niedrigeren Konz. ein Maximum der Strömungsgeschwindigkeit als 1- bzw. 4-wertige Kationen, bei 4-wertigen Kationen findet die Umkehrung der Strömungsrichtung bei kleineren Konz. statt als bei 3-wertigen Kationen. Nach dem Auswaschen der Salze zeigen die Membranen wieder die ursprünglichen Geschwindigkeiten. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 361—68. Madison [Wisconsin], Forest Products Lab.)

KRÜGER.

L. Michaelis, *Untersuchungen über molekulare Siebmembranen*. Ein Teil der Arbeit ist bereits referiert worden (vgl. MICHAELIS u. WEECH C. 1928. I. 1157.) — Bei Membranen, die die maximale Potentialdifferenz für KCl-Lsgg. zeigen oder dieses Maximum wenigstens annähernd erreichen, sind die Potentialdifferenzen zwischen 2 Lsgg. desselben Elektrolyten im Konz.-Verhältnis 10 : 1 (HCl, KCl, KJ, KBr, KNO₃, K₂SO₄, K₂CO₃, K-Oxalat, K-Ferrocyanid, LiCl, RbCl, NH₄Cl) immer gleich u. unabhängig vom Anion, wenn das Kation einwertig ist. Bei 2-wertigen Kationen sind die Potentialdifferenzen sehr unsicher; bei Salzen 3-wertiger Kationen stellen sich die Potentialdifferenzen viel deutlicher ein, hängen aber nicht von der Konz. der 3-wertigen Kationen, sondern von der Konz. der hydrolyt. gebildeten H⁺ ab. — Die Potentialdifferenzen zwischen gleich konz. Lsgg. ($\frac{1}{10}$ -n.) verschiedener Elektrolyte — HCl gegen RbCl, NaCl bzw. LiCl, KCl gegen HCl, RbCl, NH₄Cl, NaCl, LiCl — ist in Ggw. einer trennenden Membran viel größer. Die Membranen mit der höchsten Potentialdifferenz zwischen $\frac{1}{10}$ - u. $\frac{1}{100}$ -n. KCl-Lsgg. geben auch die höchsten Potentialdifferenzen zwischen Lsgg. verschiedener Salze. Für diese EKK. gilt die Potentialreihe. Elektrolyte mit verschiedenem Anion — KCl gegen KBr, KJ, K₂SO₄, K-Oxalat, K₃Fe(CN)₆, KOH — geben keine merklichen Potentialdifferenzen. Diese werden offenbar hauptsächlich durch die verschiedene Beweglichkeit der Kationen hervorgerufen. Relativ kleine Unterschiede in den Beweglichkeiten in wss. Lsg. sind mit der Membran stark vergrößert. Das Verhältnis der Beweglichkeiten von H⁺ u. Li⁺ beträgt z. B. in der Membran fast 1000 : 1. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 135—48. Baltimore [Maryland], Johns Hopkins Hospital.)

KRÜGER.

A. L. Ferguson, *Die Chemie der Körpervorgänge. Die Natur der Reaktion zwischen Gelatine und Elektrolyten*. Best. der Diffusionspotentiale der Zelle Kalomelektrode | 0,1-n. HCl | 0,1-n. HCl + xNaOH bzw. Gelatine | 0,01-n. HCl + y·NaOH bzw. Gelatine | 0,01-n. HCl | Kalomelektrode ergab in beiden Fällen analoge Kurven. Gelatine verhält sich also ebenso wie NaOH; aus den auftretenden 4 Kurvenknickpunkten berechnet sich für das Verb.-Gew. der Gelatine der gleiche Wert (1090). Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Kurven für das Gelatine-Säure-System mit den nach der HENDERSONSchen Diffusionsformel berechneten weist darauf hin, daß die Potentiale von gewöhnlicher Diffusion u. nicht von DONNAN-Gleichgewichten (LOEB) herrühren. — Vf. begründet seinen Standpunkt, daß die Unterscheidung zwischen wahren u. kolloiden Lsgg. willkürlich ist. Alle Rkk. im Körper, zwischen Kolloiden oder anderen Stoffen, sind als chem. Rkk. zu betrachten, die sich denselben Gesetzen u. Prinzipien unterwerfen lassen wie die Rkk. der klass. Chemie. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 159—78. Ann Arbor [Michigan], Univ. of Michigan.) KRÜGER.

Wilder D. Baneroff und **R. L. Nugent**, *Synthetische Nieren*. Direkte Filtration spielt bei den tatsächlich beobachteten Konz.-Änderungen im Urin eine geringe oder gar keine Rolle, u. diese Konz.-Änderungen entsprechen nicht Gleichgewichts-

beziehungen. Aussalzen, negative Osmose, der anfängliche osmot. Strom u. die besondere Natur der Membran sind wahrscheinlich wichtige Faktoren. Insofern als negativ Osmose ein elektr. Phänomen ist, scheint sie das DONNAN-Gleichgewicht einzubeziehen. — Das spontane Fließen einer Komponente von einer Stelle niedriger zu einer Stelle höherer Konz. läßt sich durch eine Kautschukmembran zwischen 2 ursprünglich gleichen wss. Acetonlsg., von denen die eine $MnSO_4$ enthält, verwirklichen; das Aceton fließt durch die Membran auf die Mn-freie Seite, wobei Konz.-Änderungen von über 1000% erreichbar sein dürften. — Durch eine aussalzende Wrkg. läßt sich eine verschiedene relative Konz.-Änderung von 2 Salzen, die beide durch eine Membran gehen — analog den Beobachtungen bei Valonia (HÖBER, Physikalische Chemie der Zelle u. der Gewebe [1926], S. 455) verständig machen. Bei einem für W. u. 2 Salze permeablen, aber für eine 4. Komponente impermeablen Diaphragma wird eine relative Zunahme der Konz. von Salz A auf der anderen Seite des Diaphragmas eintreten, wenn die 4. Komponente eine stärkere ausfallende Wrkg. gegenüber A als gegenüber B besitzt. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 149—58. Ithaca New York, Cornell Univ.) KRÜGER.

William D. Harkins, *Die Stabilität von Emulsionen, monomolekulare und polymolekulare Filme, Dicke des Wasserfilms auf Salzlösungen und das Ausbreiten von Flüssigkeiten*. Gemeinsam mit **J. W. Morgan** wurde mittels einer Filmwage direkt die zur Kompression eines unl. nichtflüchtigen Films erforderliche Kraft F an monomolekularen Filmen von Stearinsäure auf W. u. von Phenylidibiphenylmethylamin, Phenanthrol u. symmetr. Di- β -triphenyläthylharnstoff auf 40%ig. wss. $CaCl_2$ -Lsg. u. polymolekularen Filmen von Di- β -naphthylamin u. symmetr. Di- β -triphenyläthylharnstoff auf W. u. von 9,10-Dibromanthracen, Triphenylmethylcyanid, Phenanthren, Hexachlorbenzol u. α -Bromnaphthalin auf $CaCl_2$ -Lsg. gemessen. Während monomolekulare Filme vor dem Zusammenfallen selten eine scheinbare mittlere Dicke über 40 Å erreichen, wurden bei polymolekularen Filmen Dicken bis 400 Å beobachtet. Bei ganz geringen, auf der Wage nicht meßbaren Drucken schwankten die niedrigsten mittleren Dicken zwischen 45 Å für Hexachlorbenzol u. 187 Å für α -Bromnaphthalin. Diese polymolekularen Filme sind schwächer als die gewöhnlich gemessenen monomolekularen Filme u. zeigen wie diese unter Kompression bei hohen Drucken im allgemeinen eine lineare Beziehung zwischen Kompressionskraft u. Molekülfläche. Der Dibromanthracenfilm ist in starkem, zur Oberfläche fast parallelem Licht sichtbar u. anscheinend kristallin, wobei viele Punkte sich weit über das allgemeine Niveau erheben; das gleiche gilt für Di- β -naphthylamin auf W. u. Anthracen auf $CaCl_2$ -Lsg. Der YOUNGSCHE Modul beträgt für den Stearinsäurefilm auf W. 39 (auf $CaCl_2$ -Lsg. ist er geringer), für den Dibromanthracenfilm weniger als 2. Das Gemisch von 2 Stoffen, z. B. Stearinsäure + Cetylalkohol oder Myricylalkohol, die einzeln monomolekulare Filme bilden, liefert einen monomolekularen Film, Stearinsäure + Phenanthren einen polymolekularen Film. In dem Bereich der Proportionalität zwischen Kompressionskraft u. Fläche ist fast alles Phenanthren über der Stearinsäure aufgehäuft, die als monomolekulare Schicht darunter liegt. Der Film aus 1 Mol. Phenanthren + 2,58 Moll. Stearinsäure ist mindestens ebenso stark wie der reine Stearinsäurefilm, bei erheblich größerem Phenanthreneh. wird er jedoch schwächer. — Gemeinsam mit **Norvil Beeman** wurde die Stabilität von wss. Stanolax- u. Octanemulsionen durch Best. der Größenverteilung der Tröpfchen in frisch bereiteten u. gealterten Emulsionen untersucht. Mit Zusatz von Na-Oleat oder Cs-Oleat als Emulgierungsmittel konnten hochkonz. Octanemulsionen unter Bldg. stark verd. monomolekularer Seifen Filme erhalten werden, auch wenn der Film nur $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ der in einem dichtgepackten monomolekularen Seifenfilm enthaltenen Moll. enthielt. Eine solche Emulsion ist jedoch nicht stabil, sondern die Größenverteilung ändert sich derart, daß die mittlere Tropfengröße zunimmt, bis die Fläche pro Seifenmol. etwa so groß wird wie in einem gewöhnlichen dichtgepackten monomolekularen Film. Die Größenverteilungskurve von Octanemulsionen war in Ggw. von 0,1-mol. Na-Oleat, K-Oleat u. Cs-Oleat, Na-Stearat, Na-Blaidat u. Na-Cerotat dieselbe; die konz. Emulsion mit Na-Cerotat zeigte Geleigg. Bei Stanolaxemulsionen mit K-Chaulmugrat war die Zahl der sichtbaren Tröpfchen mit Durchmessern zwischen 0 u. 1 μ doppelt so groß als von Tröpfchen zwischen 1 u. 2 μ , während bei den anderen Anionen die Anzahl Tröpfchen zwischen 1 u. 2 μ etwas größer ist, u. die Stabilität war viel geringer. Emulgierung von gleichen Voll. W. u. Stanolax + Mg- bzw. Al-Oleat gab W.-in-Öl-Emulsionen mit Größenverteilungen vom gleichen Typus wie für Öl-in-W.-Emulsionen. Eine durch Zusatz von Al-Nitrat während des Schlagens umgekehrte Stanolaxemulsion mit Na-Oleat war von demselben allgemeinen Typus; mit Mg-Nitrat entstand gleichfalls eine

umgekehrte Emulsion, anscheinend mit der gewöhnlichen Größenverteilung, doch waren die Tröpfchen nicht sphär., sondern unregelmäßig u. scheinbar in festen Häuten eingeschlossen. Diese W.-in-Ölemulsionen waren wenig stabil. Eine große Menge Na-Oleat, unter Erwärmen in Stanolax gel., erstarrte beim Abkühlen zu Gelkonsistenz; bei Zusatz von W. unter Schlagen entstand eine wenig stabile W.-in-Ölemulsion. Beim Verühren gleicher Voll. von W. u. Stanolax ohne Emulgierungsmittel liegt in der Ölschicht eine W.-in-Ölemulsion, in der Wasserschicht eine Öl-in-W.-Emulsion vor, wobei in der letzteren die Tropfenkonz. ca. 10-mal größer ist. Trotz der viel größeren Viscosität von Stanolax liegt die Spitze der Größenverteilungskurven der Emulsionen in Stanolax u. Octan bei demselben Durchmesser (1,5 μ); daß noch andere Faktoren außer der Viscosität eine Rolle spielen, geht auch daraus hervor, daß eine Bzl.-in-W.-Emulsion trotz der etwas höheren Viscosität des Bzl. mehr kleine Tropfen (Spitze ca. 0,5 μ) enthält als eine Octanemulsion. Äußerst verd. Emulsionen ohne Emulgierungsmittel zeigen den gewöhnlichen Verteilungstypus. Die Größenverteilung durch Seifen stabilisierter Emulsionen wird durch Zusatz mäßiger Mengen Ölsäure oder der entsprechenden Base nur wenig geändert, 0,1-mol. NaOH erhöht dagegen die Zahl kleiner Tropfen beträchtlich. Die Stabilität wird durch die Zusätze gewöhnlich erheblich erniedrigt. Die Herstellungsmethode ist einer der die Verteilung bestimmenden Faktoren, doch war die Verschiebung des Anzahl-Maximums bei verschiedenen Rührmethoden sehr gering. — Eine gemeinsam mit **T. F. Young** an Hand der Daten der International Critical Tables für KCl-, NaCl-, CaCl₂- u. LiCl-Lsgg. ausgeführte Rechnung ergibt, daß bei NaCl-Lsgg. die Oberflächenspannungs- $(\Delta\gamma = \gamma_{Lsg.} - \gamma_w)$ -Molalitätskurve sehr nahe linear ist. Unter Annahme einer genauen Linearität in verd. Lsgg. folgt für die größte mittlere Dicke des W.-Films auf der Lsg. 3,3 Å. Wahrscheinlich ist jedoch die Beziehung zwischen der scheinbaren Dicke u. der Molalität linear, u. die Oberflächenspannungsmolalitätskurve weicht etwas von der Linearität ab; unter dieser Annahme folgt für die NaCl-Konz. 0 eine Dicke des W.-Films von 3,8 Å, d. h. ein im wesentlichen monomolekularer Film. — Nach Verss. mit **B. Ginsberg** wird NaCl an der Grenze W.-Bzl. negativ adsorbiert; in konzentrierteren Lsgg. ist die Dicke des W.-Films zwischen Salzlg. u. Bzl. fast genau ebenso groß wie zwischen Salzlg. u. Dampf, bei verd. Lsgg. im ersteren System etwas größer. — Gemeinsam mit **D. M. Gans** wurde in einer Modifikation des DONNANSchen App. (DONNAN u. BARKER, Proceed. Roy. Soc., London Serie A. 85. 557 [1911]) die Adsorption von *Nonylsäure* gemessen u. 90% des aus Oberflächenspannungsmessungen u. unter Benutzung der ungenauen Form der GIBBSschen Gleichung $\mu = 1/i R T \times \partial r / \partial \ln c$ berechneten Adsorption gefunden. Berechnungen mit der exakten Form der Gleichung $\mu = 1/R T \times \partial r / \partial \ln(m\alpha)$ (α = Aktivitätskoeffizient, m = Konz. in Mol. pro 1000 g W.) lassen schließen, daß bei verd. *Butylalkohollsgg.* der Film weniger dicht gepackt ist als in den kondensierten monomolekularen Filmen von Stearinsäure, während nach gemeinsamen Rechnungen mit **Wampler** der Film in konzentrierteren Lsgg. z. B. von *Methylalkohol* oder *A.* etwas dicker als monomolekular ist. — Nach der ANTONOWschen Regel müßte der Gleichgewichtswert des „Ausbreitungskoeffizient“ $S' = \gamma'_A - (\gamma'_B + \gamma_{AB})$ gegenseitig gesätt. Fl. stets 0 sein. Verss. mit **B. Ginsberg** u. **H. F. Jordan** an Bzl.-Filmen auf W. ergaben, daß diese Beziehung nicht streng erfüllt ist. Auch bei CS_2 u. anderen sich nicht ausbreitenden Fl. gilt die ANTONOWsche Regel nicht. — Zusammen mit **B. B. Freud** wurde die Form hängender u. in ein Öl von gleicher D. fallender W.-Tropfen kinematograph. aufgenommen. Reproduktionen im Original. — Die „Gebietsregel“ (reginal rule): Vf. bezeichnet die dünne Zwischenschicht zwischen 2 Phasen mit anderer Zus. u. Eigg. als die Phasen selbst als „Grenzflächegebiet“ (interfacial region); jede Phase ohne die begleitenden Oberflächengebiete stellt ebenfalls ein Gebiet (region) dar. Für jede als Gebiet betrachtete Grenzfläche tritt in die Phasenregel eine neue Variable ein; die maximale Zahl der Gebiete ist:

$$R = C^2 + 5C/2 - CF - 5F/2 + F^2 + 3,$$

die minimale Zahl: $R = 2C - 2F + 3$ (C = Anzahl der Komponenten, F = Zahl der Freiheitsgrade). (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 19—48. Univ. of Chicago.)

KRÜGER.

M. N. Chakravarti und **N. R. Dhar**, *Die Anwendbarkeit unserer Adsorptionsgleichung*. Es wird gezeigt, daß die *Adsorptionsgleichung* der Vf. (C. 1928. I. 891) in zufriedenstellender Weise anwendbar ist auf die vorliegenden Messungen für die Adsorption von: Ag-Salzen durch AgJ, Säuren u. Alkalien durch Humussäuren, Säuren u. Arsenition durch Eisenhydroxyd, HCl durch Hautpulver, Essigsäure durch

Kohle, Jod in verschiedenen Lösungsm. durch Holzkohle, Salzen von verschiedenen Wertigkeiten durch $BaSO_4$ u. Holzkohle. Die Gleichung erweist sich als der allgemeinen Adsorptionsgleichung überlegen. Die Ergebnisse für $BaSO_4$ bestätigen die Annahme monomolekularer Adsorptionsschichten. Die nach der Gleichung der Vff. zu erwartende maximale Adsorption (A) wird bestätigt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Werte für den Aufnahmekoeffizienten α (den Bruchteil der auftretenden Moll., der an der Oberfläche festgehalten wird) u. für die Konstante K (vgl. l. c.) nur von der chem. Natur des Adsorbenten abhängen u. unabhängig sind von dessen Darst.-Methode u. Alter. Dagegen hängt A von der Darst.-Methode u. von der Anzahl akt. Punkte ab, die beim Altern erheblich abnimmt. (Kolloid-Ztschr. 45. 12—21. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

LESZYNSKI.

Elroy J. Miller, *Adsorption aus Lösung durch aschefreie Adsorptionskohle*. (Vgl. C. 1927. II. 2441.) Zusammenfassender Bericht über die früheren Arbeiten des Vfs. — Reine Kohle u. Blutkohle, bei der die organ. Stoffe u. die adsorbierten Säuren durch Erhitzen entfernt worden sind, setzen nach Verss. von Miller und Bandemer die pH alkal. Phosphatpufferlsgg. nicht herab, wohl aber die reine Kohle mit adsorbierter Säure. Bei reiner Kohle findet also nur eine Pufferung durch Säureadsorption (vielleicht in manchen Fällen auch Salzadsorption) in den Säure-Salzmischungen u. durch hydrolyt. Säureadsorption in den Alkali-Salzmischungen geringer Alkalität statt; die Alkali-Salzmischungen werden, je nach der pH , alkalischer oder verändern ihre pH überhaupt nicht. Ein „isoelekt. Punkt“ von reiner Kohle oder Blutkohle existiert nicht; das Verh. ungereinigter Kohle hängt von der Menge akt. Kohle u. vom Säuregeh. ab. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 55—80. East Lansing [Mich.], Michigan Agricultural Experiment Station.)

KRÜGER.

Charles H. Saylor, *Adsorption und Krystallform*. Wenn ein Ion die Krystallform eines aus einer Lsg. oder Schmelze krystallisierenden Stoffes verändert, so kann man voraussagen, daß eine ganze Gruppe von Ionen dieselbe Wrkg. haben wird. Die Ionen werden an dem Habitus, dessen Erscheinen sie begünstigen, adsorbiert. Wenn z. B. die weniger stabile Form in alkal. Lsgg. auftritt, so ist zu erwarten, daß alle stark adsorbierbaren Anionen denselben Effekt hervorbringen u. daß stark adsorbierbare Kationen u. Stoffe, wie A., die die Anionenadsorption herabsetzen, den Anioneneffekt schwächen. Sehr starke Adsorption an der unter gewöhnlichen Umständen stabilen Krystallmodifikation führt zu ihrer Peptisierung unter Vernichtung der Krystallisationszentren; wenn der Stoff noch in einer metastabilen, nicht peptisierten Form existiert, so besteht die Möglichkeit, daß letztere auskrystallisiert. Vf. zeigt an zahlreichen Beispielen der Literatur die Richtigkeit seiner Deutung. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 49—54. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.)

KRÜGER.

F. E. Bartell und H. J. Osterhof, *Die Messung der Adhäsionsspannung zwischen festen und flüssigen Phasen*. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 113—34. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan. — C. 1928. I. 1374.)

KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

A. Hantzsch und Kurt Berger, *Über die Nitronium- oder Nitracidiumsalze und die kationische Wanderung der Salpetersäure*. (Vgl. C. 1925. II. 257.) Auf einen Vorschlag von SCHOLL werden die aus Säuren durch Zutritt eines H-Atoms entstehenden Kationen als *Acidiumkationen* u. die betreffenden Salze generell als *Acidiumsalze* bezeichnet. Die Namen solcher Kationen werden durch Voranstellen des entsprechenden Adjektivums der pharmazeut. Bezeichnungen für die betreffenden Säuren gebildet. Aus „acidum nitricum“ wird so *Nitracidium*, aus „acidum aceticum“ *Acetacidum* gebildet. Entstehen durch Anlagerung weiterer H-Atome mehrwertige Kationen, so werden diese durch Zusatz von „Hydro“ unterschieden. Demnach sind die vom Vf. früher (l. c.) beschriebenen Nitroniummono- u. Nitroniumdiperchlorat genannten Verbb. $ClO_4[H_2O_3N]$ u. $(ClO_4)_2[H_3O_3N]$ künftig als Nitracidium- u. Hydro-nitracidiumperchlorat zu bezeichnen. — Die Acidiumionen entsprechen den Formeln $[X(OH)_2]^+$ bzw. $[OX(OH)_2]^+$, was opt. dadurch bewiesen wird, daß die Kationen viel schwächer absorbieren als die zugehörigen Säuren. Chem. folgt diese Konst. daraus, daß sich mit der Salpetersäure $O_2N \cdot OH$ diese Addition von H-Atomen durch Perchlorsäure zweimal ausführen läßt, d. h. daß die Salpetersäure nacheinander in die Kationen $[ON(OH)_2]^+$ u. $[N(OH)_3]^+$ übergeht. Daß diese Additionsprodd. wirklich Salze sind, wird durch Leitfähigkeitsmessungen in einem neutralen Lösungsm. gezeigt.

wonach das Nitracidiumperchlorat tatsächlich ein binärer u. das Hydronitracidiumperchlorat ein ternärer Elektrolyt ist. Als indifferentes Lösungsm. für die Leitfähigkeitsmessungen eignet sich nur absolut wasserfreies Nitromethan, mit dem sich wasserfreie HNO_3 u. HClO_4 in jedem Verhältnis mischen, aber worin sich die Nitracidiumperchlorate nur langsam u. wenig lösen. Das Nitromethan wurde von seinen Verunreinigungen HCN u. H_2O durch Dest. über wenig Quecksilberoxyd unter Zusatz von frisch sublimiertem P_2O_5 befreit. Die Größe bzw. das Minimum des spezif. Leitvermögens ist als bestes Kriterium für die Reinheit anzusehen. Die Grenzleitfähigkeit μ_{100} ergab sich für Nitracidiumperchlorat zu 135, für Hydronitracidiumperchlorat zu 200, diese Werte, die infolge des zersetzenden Einflusses der Luftfeuchtigkeit wahrscheinlich noch etwas zu hoch sind, stimmen der Größenordnung nach mit den Werten für binäre bzw. ternäre Elektrolyte überein. Die Salznatur dieser Prodd. ließ sich ferner durch die kation. Wanderung der Salpetersäure als Nitracidium, u. zwar ebenfalls in einer Lsg. des Nitracidiumperchlorats in völlig reinem Nitromethan nachweisen. Die Analysen der Elektrodenfl. im LUNGESCHEN Nitrometer zeigen eine Zunahme des NO -Geh. an der Kathode, die nur von einer Anreicherung an HNO_3 herühren kann. Daß die Salpetersäure durch die Perchlorsäure zu einem Kation wird, kann nur so erklärt werden, daß die Stärke der Säuren durch ihre Tendenz zur Salzbdg. bestimmt u. gemessen werden kann. Danach ist HClO_4 die stärkere Säure, da ihr Salzbildungsvermögen viel größer ist als das der HNO_3 , das z. B. schon durch A . inaktiviert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1328—34.) E. JOSEPHY.

Laurence L. Quill, *Illinium*. Das Element von der Ordnungszahl 61. Geschichte der Entdeckung des Elementes 61 u. Erörterung einiger damit in Zusammenhang stehender Fragen. (Journ. chem. Education 5. 561—68. Urbana [Illinois], Univ.) BÖ.

Ernesto Puzeddu, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxyde und Metallsalze. Über Bleisuboxyd*. II. (I. vgl. C. 1916. I. 883.) In Ergänzung seiner früheren Arbeiten über die Red. der Bleioxyde mit Phenylhydrazin zu Bleisuboxyd legt Vf. die quantitativen Bedingungen für das Zustandekommen der Rk. fest. Bei *Bleiglätte* u. *Mennige* ist ein bedeutender Überschuß an Red.-Mitteln erforderlich. Die Rk. setzt bei 80° ein u. wird allmählich bis 150° gesteigert. Die dem Pb_2O -Nd. anhaftenden organ. Bestandteile können nur durch mehrmaliges Waschen mit A . u. dann mit A . entfernt werden. *Bleisuperoxyd* dagegen wird von reinem Phenylhydrazin unter heftiger Rk. zu metall. Blei reduziert. Die Red. zu Bleisuboxyd gelingt nur in äth. Lsg. bei sofortigem Erwärmen u. allmählicher Steigerung der Temp. bis 150° . Überläßt man die äth. Lsg. des mit Phenylhydrazin versetzten Bleisuperoxyds in der Kälte einen Tag sich selbst, so entsteht *Bleiglätte*. Die aus den Endprodd. der drei genannten Redd. erhaltenen Bleiwerte (bestimmt als PbSO_4) stimmen gut mit dem für das Suboxyd errechneten ($\text{Pb} = 96,28$) überein. — Die beiden Hg-Chloride, *Sublimat* u. *Kalomel*, werden von Phenylhydrazin ($15'$ auf 80° erwärmen) zu metall. Hg reduziert. Der erhaltene Nd. wird mit angesäuertem W., dann mit A . u. schließlich mit A . gewaschen. Die Methode kann zur quantitativen Best. des Hg dienen. Verdünnt man die mit Phenylhydrazin versetzte Sublimatlg. mit A ., so entsteht ein weißer Nd., der nach Ansicht des Vf. ein Zwischenprod. von der Konst. $\text{Hg}(\text{NH}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl})_2$ darstellt. (Gazz. chim. Ital. 58. 224—31. Cagliari, Univ.) BENCKISER.

D. Organische Chemie.

N. Prjanischnikow, *Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf die Kohlenwasserstoffe der Äthylreihe*. Das früher (vgl. DEMJANOW u. PRJANISCHNIKOW, C. 1927. I. 53) bei der Einw. der stillen elektr. Entladung auf *Isobutylen* erhaltene gelbliche Öl wird näher untersucht. D_4^{20} 0,807; $n_D^{20} = 1,4486$; mittleres Mol.-Gew. 182; Jodzahl (WIJS) 130; bis 150° gehen bei 740 mm 22,8% über, bei 8 mm weitere 46,2%. Fraktion Kp._{740} 32—52° besteht zu 20—30% aus C_7H_{14} u. zu 70—80% aus $\text{C}_7\text{H}_{14,2}$ -Verb. u. enthält wahrscheinlich 2,2-Dimethylbutan u. 2,2-Dimethylbuten; Fraktion Kp._{740} 75—85° enthält wahrscheinlich 2,4-Dimethylpentan u. -pentene u. 2,2,3-Trimethylbutan u. -buten. Die höheren Fraktionen bestehen nach der Behandlung mit Chromsäuregemisch, wobei Ameisensäure, Essigsäure u. höhere Säuren auftreten, aus 60% C_7H_{14} (größtenteils *Naphthene*) u. 40% $\text{C}_7\text{H}_{14,2}$ -Verb. Aus *Propylen* wurde ein Polymerisationsprod. erhalten vom mittleren Mol.-Gew. 233; D_4^{20} 0,827; $n_D^{20} = 1,4578$. — *Pseudobutylen* gibt ein Prod. mit 85,46% C u. 14,60% H, vom mittleren

Mol.-Gew. 202; D_{20}^{20} , 0,831; $n_D^{20} = 1,4483$; Jodzahl (WIJS) 156; bis 150° unter 740 mm dest. 30% .

Die Polymerisation der KW-stoffe der Äthylenreihe unter dem Einfluß der stillen elektr. Entladung erinnert stark an die Polymerisation bei hohen Temp. u. Drucken (IPATJEW, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 43. 1420; Ber. Dtsch. chem. Ges. 44. 2978). Die Ausbeute nimmt bei Verstärkung der Spannung von 12 000 auf 20—25 000 V um ein Mehrfaches zu. Längere Versuchsdauer erhöht den Anteil der hochpolymerisierten Stoffe. Die Polymerisation des Cyclopropans verläuft fast doppelt so langsam, wie die des Propylens. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1358—63. Moskau, Landwirtschaftl. TIMIRJASEWSche Akad.)

RADT.

P. A. Levene und A. Walti, *Über Waldensche Umkehrung. IX. Über den Mechanismus der Hydrolyse von optisch aktivem Propylenoxyd.* (VIII. C. 1927. I. 3377.) In Berichtigung der Vers. von ABDERHALDEN u. EICHWALD (C. 1918. II. 800) wird gefunden, daß der Drehungssinn des bei der Hydrolyse von *d*-Propylenoxyd entstehenden Glykols von der $[H]$ des Mediums abhängig ist, indem durch Säuren aus dem rechtsdrehenden Oxyd ein rechtsdrehendes Glykol, durch Laugen jedoch ein linksdrehendes Glykol entsteht. Da 1-1-Chlor-2-oxypropan konfiguratv zu 1-Propylen-glykol u. dieses also zu *d*-Propylenoxyd gehört, folgt, daß die alkal. Hydrolyse ohne WALDENSche Umkehrung, die saure Hydrolyse unter Umkehrung vor sich geht. — In einer Diskussion der WALDENSchen Umkehrung wird die Anschauung entwickelt, daß bei Substitutionsrkk. eines asym. C-Atoms nicht nur die höher polaren Gruppen, die „Gruppen 1. Ordnung“, sondern auch infolge Komplexbildg. (von Zwischenprodd.) bei der Substitution im Sinne KEKULÉS, durch Verschiebung der Tetraederform die Möglichkeit gegeben ist, daß die niedriger polaren Gruppen, die „Gruppen 2. Ordnung“, zur Rk. kommen. Wenn die Rk.-Geschwindigkeit der Gruppen 1. Ordnung höher ist als die der 2., tritt keine Umkehrung, anderenfalls eine Umkehrung oder Razemisierung oder beide Rkk. ein.

Versuche. Da unter den Rk.-Prodd. auch Kondensationsprodd. u. Ester gebildet werden, wurde das Glykol stets in Substanz geprüft. — Das Propylenoxyd wurde z. T. direkt aus dem rohen Propylenbromhydrin ohne vorhergehende Dest. durch sofortigen Umsatz mit NaOH erhalten. $[\alpha]_D^{25} = +8,51^\circ$. — *d*-Propylen-glykol aus *d*-Propylenoxyd durch Hydrolyse mit Weinsäure. Kp. $13,92^\circ$; $[\alpha]_D$ ohne Lösungsm. = $+4,11^\circ$. Di-(phenylurethan), $C_{17}H_{18}O_4N_2$; F. $145-146^\circ$; $[\alpha]_D^{21}$ in abs. A. = $-4,75^\circ$. — Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure war $[\alpha]_D^{20}$ des *d*-Propylen-glykols in W. = $+3,02, 3,10$ u. $3,60^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ des letzteren Präparats ohne Lösungsm. = $+3,25^\circ$. Als Nebenprod. wurde eine geringe Menge anscheinend des Oxalesters des Propylen-glykols erhalten. — Bei der Hydrolyse mit HCl lag im Rk.-Gemisch *l*-Propylenchlorhydrin vor, das nach Eindunsten u. Aufnehmen mit W. die Rechtsdrehung des Glykols zeigte. Di-(phenylurethan), F. $145-146^\circ$. — Bei der alkal. Hydrolyse in 1-n. NaOH zeigte das Glykol eine $[\alpha]_D^{20}$ in W. von $22,55^\circ$. F. des Di-(phenylurethans) $145-146^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ in abs. A. = $+11,94^\circ$. Als Nebenprod. wurde eine Verb. $C_6H_{14}O_3$ vom Kp. $105-110^\circ$ erhalten; $[\alpha]_D^{20}$ in W. = $-38,62^\circ$. — Bei der Hydrolyse des Propylenoxyds mit anhydr. Ameisensäure wurde ein *d*-Propylen-glykol mit höherer Rechtsdrehung isoliert, $[\alpha]_D^{20}$ in W. = $+11,2^\circ$, ohne Lösungsm. ungefähr $+8^\circ$. Das hieraus dargestellte *d*-Propylen-glykol-bromhydrin hatte eine $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. von $+5,42^\circ$, in Bzn. von $+3,99^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$ des *l*-Propylen-glykolbromhydrins, C_3H_7OBr (aus *d*-Propylenoxyd + HBr), in Chlf. = $-8,10^\circ$, in Bzn. = $-5,83^\circ$, ohne Lösungsm. = $-1,45^\circ$. (Journ. biol. Chemistry 73 [1927]. 263—74. New York, Rockefeller-Inst. f. Med. Res.)

LOHMANN.

Herbert Ben Watson, *Die Reaktion von Brom mit aliphatischen Säuren. II. Die relativen Geschwindigkeiten der Bromierung von Acetylbromid und Acetylchlorid.* (I. vgl. C. 1926. I. 345.) Wird Acetylbromid bei 25° unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bromiert, so erhält man Gleichgewichtskonstanten nur dann, wenn man für die Festlegung von Br in dem Gleichgewicht $HBr + Br_2 \rightleftharpoons HBr_2$ eine Korrektur anbringt. Die Geschwindigkeit ist der Konz. des Br proportional in Übereinstimmung mit der Annahme von ORTON, WATSON u. HUGHES (C. 1928. I. 29), daß auf eine rasche Enolisierung eine verhältnismäßig langsame Rk. mit Br folgt. Zusätze von $FeCl_3$ oder H_2SO_4 beschleunigen die Rk. nicht, wohl aber Jodbromid. Auf Acetylchlorid wirkt Br langsamer ein. Die Geschwindigkeit ist anfangs der Br-Konz. proportional, sie nimmt zu, wenn erhebliche Mengen CH_3COBr vorhanden sind. Die langsame Bromierung des CH_3COCl erklärt seine geringe Wrkg. als Katalysator für die Bromierung von Säuren u. Anhydriden (vgl. I. Mitt.). — Bei der Dest. molekularer

Mengen von *Bromacetyl*bromid u. *Essigsäure* geht zuerst bei 76—78° *Acetyl*bromid über; bei 25° hat in einem Gemisch von $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{COBr}$ u. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ der größere Teil des Bromids nach 1 Stde. mit der Säure reagiert; Nachweis durch Gefrierpunktsbestzt. — Bei der Bromierung der Carbonsäuren dürfte die Bromierung über die Enolform vor der Anwesenheit von Säurebromid nur in geringem Umfang stattfinden; wenn durch Einw. von HBr Säurebromid entstanden ist, ändert sich das Verhältnis. Der Unterschied in der Bromierungsgeschwindigkeit der Säuren u. Anhydride ist im Einfluß des Mediums auf die Bromierungsgeschwindigkeit des Bromids begründet. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1137—41. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) OSTR.

P. A. Levene und H. L. Haller, *Die konfigurations Beziehungen von 2-Oxybuttersäure und Milchsäure*. (Vgl. C. 1927. II. 1016.) Es wird die konfigurative Beziehung von 2-Oxybuttersäure zu Milchsäure u. Methyläthylcarbinol in derselben Weise wie früher die von 3-Oxybuttersäure untersucht. Hierzu wurde 1,1,2-Dioxybutan aus d-2-Oxybuttersäure u. d-1,2-Dioxybutan vom Chlormethyläthylketon ausgehend hergestellt, indem das letztere über die Oxyverb. zum d-1,2-Oxybutan reduziert wurde. Dieses Glykol wurde dann über das l-Chlorhydrin zum d-Äthylmethylcarbinol reduziert. Hieraus folgt, daß aus 1,1,2-Oxybutan der l-Äthylmethylcarbinol entstehen muß. So gehört d-2-Oxybuttersäure ebenso wie d-Milchsäure zur l-Serie der Oxyssäuren. — Ein entgegenstehendes Ergebnis von CLOUGH beruht darauf, daß nicht die Drehung der rechtsdrehenden freien 2-Oxybuttersäure, sondern nur die Linksdrehung ihres NH_4 -Salzes festgestellt war.

Versuche. l- u. d-2-Oxybuttersäuren, erhalten durch Zerlegung der inaktiven Säure mit Morphin. Das schwerer l. Morphinsalz gab ein Ba-Salz mit der $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ in W. = +7,7°, das Ba-Salz aus der Morphinsalzmutterlauge hatte eine $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in W. = -5,6°, die freie Säure des linksdrehenden Ba-Salzes eine $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ = +2,3°. — Äthyl-l-n-2-oxybutyrat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus dem linksdrehenden Ba-Salz; Kp.₂₆ 64—66°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ ohne Lösungsm. = -3,83°. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ des Esters aus dem rechtsdrehenden Ba-Salz = +8,59°. — 1,1,2-Dioxybutan, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, durch Red. des l-Esters mit Na + Eg.; Kp.₁₂ 94—96°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in absol. A. = -7,4°. — Di-(phenylurethan) des 1,1,2-Dioxybutans, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$; aus verd. A. F. 121—123°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in absol. A. = -19,8°. — Darst. des opt. aktiven 1,2-Dioxybutans aus Methyläthylketon: Chlormethyläthylketon (1-Chlorobutanon-2), $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$, Kp.₂₅ 138,8—139,2° (korr.). — Oxyethyläthylketon [Butanol-(1)-on-(2)]. Kp.₁₄ 50,5—51°. — d-1,2-Dioxybutan, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, erhalten bei der Hefefärgung des vorst. Ketons; Kp._{1-1,5} 75,0—75,5° bzw. Kp.₁₃ 91—91,5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in absol. A. = +12,4°. — Di-(phenylurethan) des d-1,2-Dioxybutans, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus verd. A. F. 125—127°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in absol. A. = +23,7°. — Umwandlung des opt.-akt. 1,2-Dioxybutans in sek. Butylalkohol: l-1-Brom-2-oxbutan, aus d-1,2-Dioxybutan; Kp.₁₂ 61—63°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ ohne Lösungsm. = -11,8°. — d-Äthylmethylcarbinol, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung; Kp. 98—99°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in A. = +13,0°. — Phenylurethan, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$, F. 61—63°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ = +26,5°. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 343—50. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

Erik Larsson, *Die Darstellung von Thioglykolsäure und Thiomilchsäure durch Elektroreduktion. Thioglykolsäure*. Als Ausgangsmaterial dient Dithioglykolsäure, dargestellt durch doppelte Umsetzung von Na-Monochloracetat u. Na-Disulfid, Ansäuern mit H_2SO_4 ; der Katolyt (100 ccm) ist eine Lsg. von 30 g Säure in 2-n. H_2SO_4 , die Elektroden sind aus Pb, die Stromdichte beträgt 0,02 Amp./qcm. Die gebildete Thioglykolsäure (80% der Theorie) wird mit Ä. extrahiert. — Thiomilchsäure. Eine 50%_{ig} wss. Lsg. einer 91%_{ig} Brenztraubensäure wird bei 60° mit H_2S gesätt. u. mit dem gleichen Vol. 4-n. H_2SO_4 verd. Die so entstandene, Trithiodilactylsäure enthaltende Mischung wird unter starkem Rühren elektrolysiert u. nach Zuführung von 30%_{ig} mehr als der berechneten Strommenge die Thiomilchsäure mit Ä. extrahiert; Ausbeute 70%_{ig}. (Svensk Kem. Tidskr. 40. 149—50. Lund, Kemiska Inst.) W. WOLFF.

Earl L. Whitford, *Die Zersetzung von Äpfelsäure durch Schwefelsäure*. Genau gewogene Mengen Äpfelsäure werden in 100%_{ig} H_2SO_4 getropft u. die Geschwindigkeit der Zers. der Äpfelsäure bei 40° u. Atmosphärendruck durch Messung der CO-Entw. bestimmt. Unter diesen Bedingungen ist die Rk. von 1. Ordnung, die Geschwindigkeitskonstante K beträgt im Mittel 106×10^{-3} . Die Geschwindigkeit wird durch die Natur der Gefäßwände (Bedeckung mit Paraffin) u. räumliche Anordnung im Mol. (Vers. mit d,l- u. l-Äpfelsäure) nicht beeinflusst. Der Temp.-Koeffizient ergibt sich zwischen 20 u. 50° zu 3,72. Das nach der ARRHENIUSschen Gleichung berechnete krit. Inkrement ändert sich nur wenig mit der Temp. Geringe Mengen W., Na_2SO_4 ,

K_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Essigsäure u. Dimethylpyron wirken stark verzögernd u. zwar wächst die Hemmung logarithm. mit der Molalität der Verzögerer wie bei der Zers. von Ameisensäure u. Oxalsäure. HCl hat keinen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit, kleine Mengen SO_3 auch nicht, größere SO_3 -Mengen vermindern die Geschwindigkeit. Der große Einfluß von Spuren von W. u. der Sulfate deuten darauf hin, daß die Rk. keine einfache Ddehydration ist. Vff. nehmen vielmehr folgenden Mechanismus an: $C_4H_6O_5 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_4H_6O_5 \cdot H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + CO + H_2O + C_3H_4O_3$. Die Geschwindigkeit der Zers. hängt danach von der Konz. der Mol.-Verb. $C_4H_6O_5 \cdot H_2SO_4$ ab. Der Einfluß der hemmenden Substanzen bestätigt die Voraussagen der TAYLORschen Theorie der negativen Katalyse. (Journ. Amer. chem. Soc. 47 [1925]. 953—68. Madison [Wisc.], Univ.) E. JOSEPHY.

F. Heckele, *Über inaktive Weinsäuren in der Weinsäureindustrie*. Der größte Teil der inakt. Weinsäuren wird während des Fabrikationsganges gebildet. Diese Bldg. erfolgt in der vorbereitenden Behandlung des Rohmaterials in den Kochern oder in den Röstapp., ferner durch den Kontakt der Weinsäure mit Mineralsäuren bei höherer Temp. Zur Ermittlung des Einflusses der Kochdauer wurden 60 g ungar. Trockenhefe mit 18,68%ig. Gesamtsäure mit 180 ccm H_2O 2—8 Stdn. bei 5 at gekocht. Es zeigte sich mit steigender Kochdauer eine Abnahme der Gesamtsäure. Weitere Verss. ergaben, daß H_2SO_4 einen viel geringeren Einfluß auf die Umwandlung ausübt als HCl. Will man die Bldg. von Mesoweinsäure möglichst vermeiden, so muß man durch Verwendung guter Hefen die Kochdauer u. den Druck möglichst herabsetzen u. die Zers. mit H_2SO_4 statt mit HCl vornehmen, wobei gleichfalls Temp. u. Berührungszeit der Hefe mit der Säure soweit als angängig zu vermindern sind. Bei Anwendung dieser Maßnahmen gelang es in der Praxis die Bldg. von Mesoweinsäure stark zu verringern. (Chem.-Ztg. 52. 405—07. Santa Teresa di Riva, Messina.) SIEB.

F. Fischer und **A. F. Lindner**, *Weiteres über Zuckerspaltung unter der Wirkung stark verdünnten Alkalis*. Bei der Dest. alkal. wss. Lsgg. von Fructose, Galaktose, Milchsücker u. Maltose konnten in Übereinstimmung mit den früheren Verss. beträchtliche Mengen $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ erhalten werden. Am geeignetsten erwies sich die Dest. im CO_2 -Strom bei Zusatz von Na_2SO_3 u. $1/25$ — $1/50$ Mol. $NaHCO_3$. Höhere Alkalkonz. — 1,25 Mol. $NaHCO_3$ bzw. 1 Mol. KOH — hemmen die Bldg. von Methylglyoxal, niedrigerer Konz. — $1/10$ Mol. KOH bis $1/100$ Mol. Na_2CO_3 — fördern sie. Beim Erhitzen einer 0,1%ig. Zuckerlsg. mit $1/100$ -, $1/10$ - u. $1/2$ -n. KOH zeigte sich eine mit steigender Alkalkonz. proportionale Abnahme des Reduktionsvermögens. Dioxyceton lagert sich bei starker Alkalkonz. rasch um. Die höchste Säurebildg. ergibt sich bei $1/10$ -n. KOH. Sie beträgt für 1 Mol. Zucker 1,35—2 Mol. Säure, was auf eine Aufspaltung der Hexosen in Triosen hindeutet. Dioxyceton verhält sich gleichartig. Die bei allen untersuchten Monosen u. Biosen festgestellte u. überall annähernd im gleichen Umfang auftretende Bldg. von Methylglyoxal, der ebenso auftretende nahezu gleich große Verlust von Reduktionsvermögen, die Bldg. nahezu gleicher Mengen von Säuren u. das ähnliche Verh. der bei der „Zuendestillation“ zurückbleibenden Fl., führen zum Schluß, daß sich bei der Alkalisplaltung der Zucker bei der gewählten Versuchsordnung gleichzeitig die nämlichen Rk.-Prodd. bilden. Da Dioxyceton ein ähnliches Verh. u. nur eine noch größere Labilität aufweist, ist es oder Glycerinaldehyd wahrscheinlich als erstes Prod. bei der alkal. Spaltung der Monosen u. Biosen anzusprechen. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 237—47. München, Univ.) GUGGENHEIM.

P. A. Levene und **Isaac Bencowitz**, *Die Drehungsdispersion der Pentaacetate von α - und β -Glucose und α - und β -Mannose*. (Vgl. C. 1927. II. 2053.) Die Drehung der Pentaacetate von α - u. β -Glucose sowie α - u. β -Mannose wurden in Chf., Aceton, Bzn. u. Pyridin bei verschiedenen Konz. u. bei 10 Wellenlängen (zwischen 670,8, Li-Rot, u. 435,9 μ , Hg-Violett) bestimmt u. die Konstanten nach einem Ausdruck der DRUDESchen Gleichung $[M] = \Sigma \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ berechnet u. ausgewertet. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 153—74. New York. Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

K. Lohmann, *Über die Isolierung verschiedener natürlicher Phosphorsäureverbindungen und die Frage ihrer Einheitlichkeit*. Ausführliche Beschreibung der Darst. von Hexosemonophosphorsäure (Embdenschem Ester), $C_6H_{11}O_5 \cdot PO_3Ba$ (I) u. Kreatinphosphorsäure, $C_4H_8O_5N_3Pba$ (II) aus der quergestreiften Muskulatur von Fröschen u. Kaninchen. Die frische zerkleinerte Muskulatur wird eiskalt mit Trichloressigsäure extrahiert, das Zentrifugat mit Baryt neutralisiert, die unl. Ba-Salze abgetrennt u.

aus der Lsg. beide Verb. mit A. ausgefällt. Die Abtrennung der II von I beruht auf der etwas größeren Löslichkeit ihres Ba-Salzes in verd. A., wodurch eine Fraktionierung bis etwa 90% Reinheit erzielt wird. Völlige Abtrennung der Hexosephosphorsäure gelingt dann durch ihre Ausfällung mit erdalkal. $\text{Cu}(\text{OH})_2$. I wird aus den angereicherten, in verd. A. weniger l. Fraktionen des Ba-Salzes durch Zers. der noch vorhandenen II mit verd. Säure in der Kälte u. Ausfällung N-haltiger Begleitstoffe mit Hg-Acetat erhalten. — Eingehend untersucht wird die Kinetik der H_3PO_4 -Abspaltung bei der Säurehydrolyse (1-n. HCl im sd. Wasserbad) von *Hexosediphosphorsäure* (III), von I, der *Hexosemonophosphorsäure* aus Hefemazerationssaft (*Robison'scher Ester*) (IV), der *Hexosemonophosphorsäure* aus Hexosediphosphorsäure durch partielle Säurehydrolyse (*Neuberg'scher Ester*) (V), von einigen synthet. Estern, der Saccharosemonophosphorsäure u. der hieraus durch partielle Säurehydrolyse hergestellten Hexosemonophosphorsäure, sowie von II bei niedrigeren Temp. Von den biolog. Hexosemonophosphorsäuren ist aus dem Verlauf der Abspaltungsgeschwindigkeit sowie auf Grund früherer Befunde (vgl. MEYERHOF u. LOHMANN, C. 1927. II. 1047) anzunehmen, daß diese Ester aus 2 verschiedenen schwer hydrolysierbaren Anteilen bestehen, von denen die leichter hydrolysierbare eine Fructosekomponente, die schwerer hydrolysierbare eine Glucosekomponente ist. Und zwar ist in I u. IV eine geringe Menge desjenigen Esters enthalten, der die Hauptmenge von V ausmacht u. umgekehrt ist der schwer hydrolysierbare geringe Anteil von V der Hauptmenge der beiden anderen Ester ähnlich. Bei partieller Säurehydrolyse aller 3 Ester bleibt ein „Restester“ übrig. Die Säurehydrolyse von III verläuft in 2 Stufen, der schnellen Abspaltung der dem Carbonyl benachbarten H_3PO_4 -Gruppe unter Bldg. von V u. der langsameren Abspaltung aus V. Die synthet. Phosphorsäureester sind ebenfalls nicht als einheitlich anzusehen. Nach dem Verlauf der H_3PO_4 -Abspaltung ist II als einheitliche Verb. anzusehen; sowohl das isolierte Präparat wie das im Muskel vorhandene u. das im Frostmuskelextrakt bei alkal. Rk. synthetisierte II besitzen dieselbe Aufspaltungsgeschwindigkeitskonstante. Die Aufspaltung von II wird in saurer Lsg. durch Molybdat um das 15-fache gesteigert, während die Aufspaltung der aus Krebsmuskeln gewonnenen Argininphosphorsäure durch Molybdat um das 30-fache gehemmt wird. Die Aufspaltungsgeschwindigkeit von II wird bei Erhöhung der $[\text{H}^+]$ von $\frac{1}{10}$ -n. HCl auf 2-n. HCl um etwa das Doppelte erhöht. — Die große Verschiedenheit der Aufspaltungsgeschwindigkeiten von I u. IV einerseits u. III andererseits ermöglicht eine halbquantitative Schnellbest. dieser Verb. nebeneinander. (Biochem. Ztschr. 194. 306—27. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biologie.)

LOHMANN.

A. Aparé, *Über Metallkomplexe der Nitrocellulosen.* (Rev. gen. Colloides 6. 99 bis 73. — C. 1928. I. 1167.)

GOTTFRIED.

L. Kalb und Th. Lieser, *Zur Isolierung des Lignins.* Mitbearbeitet von R. Hahn, Fr. Nevely und H. Koch. Der Einfluß der Konz. u. Temp. der zum Aufschluß des Holzes verwendeten Säure, auf den Reinheitsgrad u. die Ausbeute des Lignins wird untersucht, wobei man eine genaue Kenntnis der dem Lignin bei nicht vollständigem Aufschluß anhaftenden Kohlenhydrate qualitativ u. quantitativ gewinnen mußte. Mit dem Chlordioxyd-Aufschluß-Verf. von E. SCHMIDT konnten die Kohlenhydrate in Substanz isoliert werden, u. zwar mit dem *Chlordioxyd-Natriumsulfid*verf. (I) der als „Skelettsubstanz“ bezeichnete Komplex von Cellulose, galaktosefreien Hemicellulosen u. polymerer Säure, u. mit dem *Chlordioxyd-Aceton*verf. (II) sämtliche Kohlenhydrate, also noch die galaktosehaltigen sog. Hemicellulosen der Inkrusten. Die Kohlenhydrate wurden durch Vergärung u. Hydrolyse charakterisiert u. zwar die nach I gewonnenen Polysaccharide einerseits mit *Saccharomyces cerevisiae*, andererseits durch *Schizosaccharomyces Pombe*, mit beiden wurde eine 67%ig. Vergärbarkeit festgestellt. Die nach II isolierten Kohlenhydrate wurden nur mit *Saccharomyces cerevisiae* vergoren, wobei festgestellt werden konnte, daß dieses Verf. mehr Kohlenhydrate liefert als I. Mit einem 3. Verf., der *Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak* (III) konnten die Kohlenhydrate ohne Zerstörung der Ligninsubstanz isoliert werden. Der Methoxygehalt des Lignins stieg dabei z. B. von 12,2 auf 15,4%, während der Kohlehydratgeh. von 19,5 auf 0,23% sank. — Vff. wählen für ihre Unters. Verf. I, das zwar die Kohlenhydrate nicht vollständig erfaßt, aber reine farblose Polysaccharide in direkt wägbarer Form liefert. Den maximal wahrscheinlichen Geh. an Kohlenhydraten stellen sie nach der *hydrolyt. Methode* fest. Die Präparate wurden mit der 30-fachen Menge HCl (D. 1,21) 48 Stdn. bei Zimmertemp. behandelt; verdünnt, filtriert u. im mit Soda neutralisierten Filtrat der Zuckergeh. nach BERTRAND be-

stimmt. — Mit I wurde Fichtenholz systemat. untersucht, um bei möglichster Milderung der Säureeinw. ein prakt. kohlenhydratfreies Prod. zu erhalten. In einer sogen. „Haupthydrolyse“ (4-std. Behandlung des Holzes mit hochkonz. HCl D. 1,21) wird die Cellulose aufgelöst u. Lignin freigelegt, während in der „Nachhydrolyse“ (18-std. Behandlung mit verdünnter Säure auch bei Zimmertemp.) der Abbau der Polysaccharide so weit geführt wird, daß eine glatte Filtration möglich ist. Es ergibt sich, daß nach der Vorschrift von WILLSTÄTTER u. KALB ein prakt. kohlenhydratfreies Lignin entsteht. Bei einer anderen Versuchsreihe fiel die „Nachhydrolyse“ fort, das Holz wurde dabei mit HCl (D. 1,22) bei 0° behandelt, variiert wurde die Dauer der Hydrolyse. Zur Aufarbeitung wurde in W. eingegossen u. mit *Kupferoxyd-Ammoniak* extrahiert. Zwischen den kohlenhydrathaltigen Präparaten, die bei unvollständigem Aufschluß einerseits nach WILLSTÄTTER u. KALB, andererseits nach der Salzsäure-Kupferammin-Methode entstehen, besteht ein Unterschied. In den Präparaten dieser Art liegen die Kohlenhydrate anscheinend noch in physikal. u. chem. Bindung mit dem Lignin vor, während im anderen Falle (selbst bei unvollständigem Aufschluß) durch die Wrkg. der Nachhydrolyse die chem. Bindung gel. wird.

Versuche. (Mitarbeit von Fr. Kucher.) *Chlordioxyd-Natriumsulfiterf. I.* 2 g Ligninpräparat werden im Dunkeln mit 150 ccm 1%ig. Chlordioxydsg. 2 Tage bei Zimmertemp. behandelt. Überschüssiges Chlordioxyd wird durch festes Natriumsulfid zerstört, dann noch 3 g davon zugegeben, mit Soda neutralisiert u. auf dem W.-Bade erwärmt. Nach dem Erkalten abfiltriert, mit wenig W. gewaschen. Behandlung wird wiederholt, aber mit weniger Chlordioxydsg. u. Sulfid bei 1-tägiger Dauer. Bei 100° die farblosen Polysaccharide zur Gewichtskonstanz getrocknet, 19,6% Polysaccharide erhält man u. ein Ligninpräparat mit 12,5% Methoxyl. Die Polysaccharide jetzt mit Schwefelsäure hydrolysiert u. einerseits mit Saccharomyces cerevisiae, andererseits mit Schizosaccharomyces Pombe vergoren, wobei 66,4 (68,2) % Hexosan, bezogen auf die angewandten Polysaccharide oder 13,0 (13,4) % Hexosan, bezogen auf das angewandte Ligninpräparat, gefunden wurden. — *Chlordioxyd-Acetonverf. II* Präparate 7 Tage mit 200-facher Menge 0,6%ig. Chlordioxydsg. behandelt. Ungel. Rückstand abfiltriert, bei 60° getrocknet, Filtrat durch Luftstrom von Chlordioxyd befreit, im Vakuum bei 50–60° eingengt u. im FAUST-HEIM-Fönapp. zur Trockne gebracht. Beide Rückstände zusammen am Rückflußkühler mit absol. Aceton ausgekocht. Die ungel., rohen Kohlenhydrate unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt u. getrocknet, 20,6 (16,8) % rohe graubraune Kohlenhydrate. Bei der Hydrolyse mit H₂SO₄ hinterblieben 40 (25) % Unhydrolysierbares. Durch Vergärung mit Saccharomyces cerevisiae wurden 45,3 (64,6) % Hexosan, bezogen auf die rohen Kohlenhydrate, oder 9,3 (10,9) % Hexosan, bezogen auf die angewandten Ligninpräparate, gefunden. — III. Ligninpräparate wurden mit der 20-fachen Menge Kupferoxyd-Ammoniak (k. gesätt. Auflösung von Kupfercarbonat in 25%ig. Ammoniak) in Pulverflaschen über Nacht stehen gelassen u. 4 Stdn. geschüttelt, abzentrifugiert u. aus dem Extrakt die gel. Kohlenhydrate durch Ansäuern mit HCl unter Eiskühlung gefällt u. gründlich gereinigt. Bei der Hydrolyse u. nachfolgender Vergärung erhält man 76,9 (76,2) % Hexosan, bezogen auf die gereinigten Kohlenhydrate, u. auf Lignin bezogen 12,2 bzw. 12,1% Hexosan. Methylierung nach URBAN mit der 30-fachen Menge Dimethylsulfat u. Kalilauge in der Kälte. — Beim etwas abgeänderten Aufschlußverf. nach WILLSTÄTTER u. KALB wird astfreies, gesiebtes Fichtenholzsägemehl nach UNGAR mit W. u. Aceton in der Kälte entharzt. Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Das so gewonnene Lignin war wenig dunkler als das angewendete Holz. Ausbeute 25%, Kohlenhydrate nach I 0,17% Polysaccharide, nach der hydrolyt. Methode 0,63% Glucose (bei 48-std. Hydrolyse), 0,94% (bei 5-tägiger Hydrolyse), Pentosanbest. ergab 5% eines schmutzig rotbraunen Nd. — Der Aufschluß von Fichtenholz durch Salzsäurehydrolyse u. anschließende Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak ist ebenfalls in einer Tabelle zusammengestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1007–22. München.) MICHEEL.

P. Wawentig, *Über das Verhalten von Lignin und Chlorlignin bei der Herstellung von Zellstoff mittels Chlor.* I. Mitt. Vf. hat versucht, für das Chlorverf. die in Betracht kommenden chem. Wechselwrkkg. zwischen den Inkrusten u. den Aufschließungsmitteln weiter klarzustellen, den Chemikalienverbrauch einzuschränken u. die Abfallstoffe in möglichst verwertbarer Form zu gewinnen. Bei einem vollen Chloraufschluß reagieren rund 1,4 Teile Chlor mit 1 Teil Lignin; bei unseren Nadelhölzern (mit rund 29% Lignin) sind also für 100 kg trockenes Holz 40,6 kg Chlor nötig, davon treten 28,4 kg in Form

von Salzsäure auf. Die Wärmetönung für die Chlorierung bei gewöhnlicher Temp. beträgt für 1 kg Holz 175 Cal., für 1 kg Getreidestroh 120 Cal. Die Chloraufnahme hängt von der Chlorierungstemp. u. der Chloreinwirkungsdauer ab, ist jedoch unabhängig von der Art der Chlorzuführung. Bei gleichen Versuchsbedingungen beobachtet man annähernd dieselbe Wärmetw. u. dieselbe Salzsäureldg., ob man das Chlor als Chlorwasser dem Fasergut zuführt oder es mit dem feuchten Material gasförmig reagieren läßt. Die Ausbeute an Cellulose wird dadurch nicht beeinflusst. — Vf. nimmt in diesem Zusammenhang scharf Stellung zu der von H. WENZL veröffentlichten Abhandlung: Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor. — Die Chlorierungsdauer ist abhängig vom Zerkleinerungsgrad u. der D. des Fasermaterials, man muß daher die mechan. Aufteilung so weit durchführen, als es ohne mechan. Beeinträchtigung der mittleren Faserlänge möglich ist. Als Rk.- u. Diffusionsbeschleuniger stehen beim Chlorierungsprozeß nur Drucksteigerung, gute Durchmischung u. die Anwendung guter Lösungsm. für Chlor zur Verfügung. Kann man nicht mit diesen Hilfsmitteln arbeiten, so arbeitet man am besten mit Getreidestroh, Flachs, Hanf, Alfagas oder mit den heimischen Laubböhlzern, die kurze Fasern besitzen. — Der Chlorverbrauch nimmt mit steigender Chlorierungsdauer u. steigender Temp. zu, aber da die HCl-Bldg. in gleichem Maße größer wird, so bleibt das Verhältnis von aufgenommenem Chlor zur gebildeten HCl konstant. Verkohlt man das Holz mit NaOH zur Entfernung eines Teiles des Lignins u. drückt dadurch den Chlorverbrauch herab, so ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Die Chlorierung erfolgt nur bei Ggw. von Feuchtigkeit. Je geringer der Wassergeh. des Holzes, um so mehr steigt die Temp. für die Gewichtseinheit aufgenommenes Chlor. Da nun relativ wenig von der erzeugten Wärme abgeleitet wird, so muß man bei Faserarten mit mehr als 10% Chlorverbrauch ein Kühlmittel anwenden. Ist dies eine Fl., so kann man sie als Chlorträger benutzen, worauf der Wert der Chlorwasserchlorierung beruht. — Aus beigefügten Mikrophotogrammen erkennt man die Wrkg., die eine für die Chlorierung nötige u. in der Technik mögliche Holzzerkleinerung im Vergleich zu der bis jetzt angewendeten Zerkleinerung auf die Länge der Fasern des aus diesem Holz hergestellten Zellstoffs ausübt. (Ztschr. angew. Chem. 41. 493—98. Dresden.) MICHEEL.

Riccardo Ciusa, *Über einige dem Graphit ähnliche Substanzen*. II. (I. vgl. C. 1926. I. 90.) Analog der Bildungsweise von Pyrrol-, Thiophen- u. Furangraphit entsteht aus Hexajodbenzol *Benzolgraphit*, dessen Leitfähigkeit derjenigen des Ceylongraphits nahezu gleichkommt. Das bei 120° im Ofen getrocknete Hexajodbenzol wird im evakuierten, geschlossenen Glasrohre $\frac{1}{2}$ Stde. zunächst auf 400° erhitzt. Jodfrei wird die Substanz erhalten beim Erwärmen auf 540°, 650° u. 770° im offenen Rohre unter Durchleiten eines N-Stromes. Benzolgraphit bei 770° Widerstand = 0,15, $d = 2,0$, Ceylongraphit Widerstand = 0,11, $d = 2,25$. (Gazz. chim. Ital. 58. 222 bis 223. Bari, Univ.)

BENCKISER.

William Davies und Edna Swallow Wood, *Vergleich der Einflüsse der Nitro-, Carboxyl- und Sulfonsäuregruppe auf die Hydrolyse von Arylhalogeniden*. Vf. untersuchen die Hydrolyse von Chlorbenzol, das in 4 (Typ I), 2,4 (Typ II) oder 2,4,6 (Typ III) durch NO_2 , SO_3H oder CO_2H oder in 2 durch NO_2 u. in 4 durch NO_2 , SO_3H oder CO_2H (Typ IV) substituiert ist, durch KOH in sd. wss.-alkoh. Lsg. (60% A.). Die Reihenfolge für die Mobilisierung des Cl ist $\text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{CO}_2\text{H}$; die Wrkg. der 3 Gruppen ist von sehr verschiedener Größenordnung; bei Typ II verhält sich annähernd $\text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 70\,000 : 1$, $\text{NO}_2 : \text{CO}_2\text{H} = 200\,000 : 1$; die Rk.-Fähigkeit der Nitroverb. ist in Wirklichkeit noch erheblich größer. In *p*-Chlorbenzolsulfinsäure zeigt SO_3H eine etwas stärkere Wrkg. als SO_3H ; das Resultat ist aber nicht eindeutig, weil unter den Vers.-Bedingungen Zers. der Chlorbenzolsulfinsäure (in *p*-Chlorphenyldisulfoxyd) nicht ausgeschlossen ist. Bei Typ IV verhält sich $\text{SO}_3\text{H} : \text{CO}_2\text{H} : \text{H}$ (für *o*-Chlornitrobenzol) ungefähr wie 16 : 4,4 : 1; es liegt hier eine Beeinflussung des SO_3H bzw. CO_2H in 4 durch das 2-ständige NO_2 vor. — Die Spaltungsverss. wurden je nach Rk.-Geschwindigkeit bei Wasserbadtemp. (Kp. der alkoh. KOH ca. 82°) oder bei 100—170° vorgenommen. Ermittlung des Umsatzes durch Mikrobest. des ionogenen Cl. — *o*-Chlornitrobenzol, F. 32°; *p*-Chlornitrobenzol, F. 83°. — *p*-Chlorbenzolsulfonsäure. Bei der Sulfonierung von Chlorbenzol nach BAXTER u. CHATTAWAY (C. 1916. I. 418) tritt stets etwas Sulfon auf. Chlorid, F. 53°. — Chlorbenzol-2,4-disulfonsäure. Phenol wird mit 96%ig. H_2SO_4 4 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt, dann nach Zusatz von rauchender H_2SO_4 (10% SO_3) 5 Stdn. bei 101—103° (Innentemp.; außen Salzbad) gehalten. Die Sulfonsäuren werden über Ca- u. Na-Salze mit PCl_5 bei 140—150° in die Chloride übergeführt, diese mit h. W. gewaschen, im Vakuum getrocknet u.

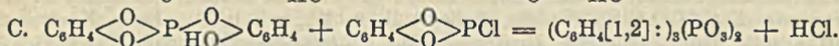
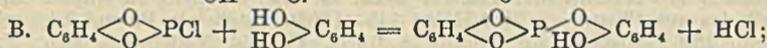
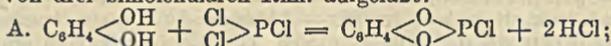
unter 1 mm Druck fraktioniert. *Dichlorid*, Kp.₁ 180—190°, Nadeln aus PAc, F. 89°. *K-Salz*, $K_2C_6H_3O_6ClS_2$, Prismen, sll. in k. W., wl. in A. *Diamid*, $C_6H_7O_2N_2ClS_2$, Nadeln, F. 206—207°, wl. in k., ll. in h. A. u. W. — *Chlorbenzol-2,4,6-trisulfonsäure*. Das Verf. von POLLAK, v. FIEDLER u. ROTH (C. 1918. II. 619) ist nicht zu empfehlen. Man behandelt das aus Phenol u. $ClSO_3H$ bei 145—155° entstehende Phenol-2,4,6-trisulfochlorid mit PCl_5 ; Ausbeute an Chlorid ca. 10%. *Chlorid*, Nadeln aus Bzn., F. 170°. *Kaliumsalz*, $K_3C_6H_2O_6ClS_3$, Nadeln, äußerst ll. in W., wl. in A. Beim Kochen des Chlorids mit Anilin entsteht *Diphenylamin-2,4,6-trisulfonsäureanilid*, $C_{20}H_{20}O_6N_4S_3$, graue, beim Aufbewahren dunkel werdende Nadeln, F. 227° (Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Na eine violette Färbung. — *1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure*. Aus Chlorbenzol-p-sulfochlorid mit HNO_3 (D. 1,50) u. konz. H_2SO_4 erst bei 35°, dann bei 25—30°. Das Chlorid hat F. 39—40° (aus PAc.). $KC_6H_4O_5NCIS$, Nadeln, zll. in k., ll. in h. W. — *Chlorbenzol-p-sulfinsäure*. Aus Chlorbenzol-p-sulfochlorid u. Na_2S nach D. R. P. 224 019; Reinigung über das Fe-Salz. F. 100—102°. $NH_4C_6H_4O_2ClS + H_2O$, glänzende Tafeln, zl. — *p-Chlorbenzoesäure*. Reindarst. am besten aus p-Chlor-toluol. F. 243° im zugeschmolzenen Rohr. — *4-Chlor-3-nitrobenzoesäure*, F. 182°. — *4-Chlorisophthalsäure*. Aus 4-Chlor-m-xylol mit $KMnO_4$ in viel W. F. 295°. — *Chlortrimesinsäure*. Mesitylen wird in Ggw. von $SbCl_5$ bei 10—30° chloriert u. die bei 204 bis 206° sd. Fraktion mit $KMnO_4$ in viel W. oxydiert. F. 285°. Entgegen OST (Journ. prakt. Chem. [2] 15 [1877]. 308) sll. in k. W. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1122—31. Melbourne, Univ.)

OSTERTAG.

Emil Fromm, Regine Kapeller und I. Taubmann, *Über schwefelhaltige Abkömmlinge des Glycerins*. Der *Chlormethylsulfithionsäure* kommt nicht die bisher angenommene Formel einer Glycerinchlorhydrinsulfonsäure, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, zu. Da der Schwefel durch $NaOH$ sehr leicht abgespalten wird unter Bldg. von Na-Sulfit u. Epichlorhydrin, wird die Chlormethylsulfithionsäure als *Glycerinmonochlorhydrinschwefligsäureester*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2H$, aufgefaßt. Aus Epichlorhydrin entsteht also mit saurem Alkalisulfit ein Schwefligsäureester, mit neutralem Sulfit dagegen eine echte Sulfonsäure, die *Glycerindisulfonsäure*, $SO_3H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, welche über das Na-Salz in das *Ba-Salz*, $Ba \cdot C_3H_5O_7S_2$, übergeführt u. als solches analysiert wurde. — *S,S'-Dibenzyl- α,α' -dithioglycerin*, $C_{17}H_{20}OS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus Benzylmercaptan u. Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin in alkoh. $NaOH$. Aus A. F. 59°. — *S,S'-Dibenzyl- α,α' -dithioglycerin- β -acetat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot OC \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ fällt als dunkles Öl aus bei Zusatz von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat zur vorigen Verb. — *β,β' -Dibenzylsulfonisopropylalkohol*, $C_{17}H_{20}O_5S_2 + 1 H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 1 H_2O$, aus Dibenzylidithioglycerin mit $KMnO_4$. Aus A. F. 215°. Mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat entsteht *β,β' -Dibenzylsulfonisopropylalkoholacetat*, $C_{19}H_{22}O_6S_2$. (Dieselbe Substanz entsteht aus dem vorher erwähnten öligen Dibenzylidithioglycerinacetat mit $KMnO_4$.) Aus A. F. 159—160°. — Aus dem Acetylprod. wird durch starke Säuren der wasserfreie Alkohol, $C_{17}H_{20}O_5S_2$, gewonnen. Aus A. oder Eg. F. 206—208°. Eine Überführung des Alkohols in das Keton gelang auf diese Weise, auch mit Chromsäure, nicht. — *α,α' -Dibenzylidithioacetone*, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2)_2CO$, aus α,α' -Dichloracetone u. Benzylmercaptan. Ölig. — *α,α' -Dibenzylidisulfonacetone*, $C_{17}H_{18}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ durch Oxydation des vorigen mit $KMnO_4$. Aus A. F. 182°. — Durch Spaltung mit alkoh. $NaOH$ entsteht *Benzylsulfinsäure*, die als *Dibenzylsulfon* nachgewiesen wurde, wenn die Alkalisplaltung in Ggw. von Benzylchlorid vorgenommen wurde. Den üblichen Ketonreagenzien gegenüber versagt das Dibenzylidisulfonacetone, doch läßt sich die Ketongruppe durch Mercaptoibldg. nachweisen. Durch Behandlung mit Benzylmercaptan u. HCl -Gas entsteht das ölige Dibenzylmercaptol, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2) \cdot (C \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, welches durch Oxydation mit $KMnO_4$ in das Sulfonal, das *$\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetrabenzylsulfonpropan* (*Dibenzylsulfonal des α,α' -Dibenzylsulfonacetons*), $C_{31}H_{32}O_8S_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2)_2C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, übergeht. Dasselbe Tetrasulfon wird aus Benzylmercaptan u. α,α' -Dichloracetone u. Umsetzung des Prod. mit Na-Benzylmercaptid, sowie Oxydation des entstandenen Sulfids zum Sulfon erhalten. Aus A. F. 198°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1353—58. Wien, Univ.) FIEDLER.

Ludwig Anschütz und Walter Broeker, *Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid*. Die Umsetzung zwischen Brenzcatechin u. PCl_3 , die zuerst von W. KNAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2569) u. fast gleichzeitig von R. ANSCHÜTZ u. W. POSTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894].

2751) untersucht wurde, wird jetzt auf Grund experimentellen Materials als Aufeinanderfolge von drei bimolekularen Rkk. aufgefaßt:



Es gelang, das als Zwischenprod. auftretende *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit zu isolieren (vgl. B) u. das *Brenzcatechylphosphormonochlorid* in besserer Ausbeute als bisher aus *o*-Phenylenphosphit mit PCl_3 zu gewinnen.

Versuche. Brenzcatechin, in Bzl. suspendiert, wird mit PCl_3 versetzt u. zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten der filtrierten Lsg. scheidet sich *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit, $C_{12}H_{10}O_3P$, in farblosen Nadeln aus. F. 112—113°, Kp.₁₂ 155°. Die Verb. ist sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. — Aus der abfiltrierten Rk.-Fl. werden *Brenzcatechylphosphormonochlorid* u. *o*-Phenylenphosphit mit den von KNAUER (l. c.) u. R. ANSCHÜTZ u. W. POSTH (l. c.) angegebenen Eigg. isoliert. — *o*-Phenylenphosphit, $C_6H_4O_2P$, aus *o*-Phenylen-*o*-oxyphenylphosphit u. Brenzcatechylphosphormonochlorid (vgl. C). Die farblose, stark lichtbrechende Fl. ist gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. — *Brenzcatechylphosphormonochlorid*, $C_6H_4O_2ClP$, aus *o*-Phenylenphosphit u. PCl_3 . Unter 10 mm Druck geht die Verb. bei 80° als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, das zu feinen nadelförmigen Kristallen erstarrt. F. 30°. — *Brenzcatechylphosphorthiochlorid*, $C_6H_4O_2ClSP$, durch Erhitzen der vorigen Verb. mit Schwefel auf 195°. Farbloses Öl, Kp.₁ 106°. Beim Abkühlen erstarrt das Öl. Aus A. feine weiße Nadelchen, F. 49—50°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1264—67. Marburg, Univ.) FIED.

Harry Gordon Poole, *Trennung von Phthalsäure und Homophthalsäure*. Zur Abtrennung von Homophthalsäure aus viel Phthalsäure enthaltenden Gemischen benutzt man den Unterschied in der Löslichkeit der Cu-Salze in W. (Phthalat bei 30° ca. 1:30, Homophthalat bei 25° < 0,02%, bei 100° < 0,01%). Man neutralisiert mit NaOH, verd. u. fügt in der Kalte $CuSO_4$ -Lsg. zu, filtriert nach 12 Stdn. den flockigen Nd. ab, wäscht u. kocht mit konz. HCl u. W. bis zur Lsg. Aus einem Gemisch von 2 Tln. Phthalsäure u. 1 Tl. Homophthalsäure wurden 90% der letzteren auf diese Weise gewonnen. *Kupferhomophthalat* $CuC_8H_6O_4$. Grünlichblaue, mkr. Kristalle. Wird beim Reiben leicht elektr. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1378—79. Melbourne, Univ.) OST.

A. Ullrich, *Der synthetische Campher*. Nach Besprechung von Terpentingöl, Pinenchlorhydrat u. Camphen werden die ausl. Patentschriften von Camphen u. die in- u. ausl. Patentschriften von Isoborneol u. Campher auszugsweise wiedergegeben. (Metallbörse 18. 1013—14. 1069—70. Berlin.) WILKE.

H. Funk und K. Niederländer, *Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1415.) $NbCl_5$ u. $TaCl_5$ reagieren mit arom. KW-stoffen unter HCl-Abspaltung u. Bldg. intensiv gefärbter Substanzen. Im Gegensatz zu den Phenolen (vgl. I.) tritt bei den KW-stoffen Kernsubstitution ein. — Verb. $C_6H_5 \cdot TaCl_4$, aus Bzl. u. $TaCl_5$, gelbe Substanz mit einem Stich ins Rötliche, sehr feuchtigkeitsempfindlich. — Aus Bzl. u. $NbCl_5$ entstehen Verb. $C_6H_5 \cdot 3NbCl_5$ u. scheinbar Verb. $C_6H_5 \cdot NbCl_5$ u. Verb. $C_6H_5 \cdot 2NbCl_5$. — Die Einw. von $TaCl_5$ auf Naphthalin gibt einen Einblick in das Wesen der Rk. Beim Eintragen von $TaCl_5$ in geschmolzenes Naphthalin, Abgießen der entstehenden orangefarbenen Lsg. u. Entfernen des überschüssigen Naphthalins mit CCl_4 entsteht die *Anlagerungsverb.* $C_{10}H_8 \cdot TaCl_5$. Wird nach der Behandlung mit CCl_4 nicht gleich filtriert, sondern der Nd. mit der überschüssigen Naphthalinlsg. stehen gelassen, so wird der vorher gelbe Nd. rotbraun; es entsteht Verb. $C_{10}H_8 \cdot TaCl_4$. — Bei noch intensiverer Einw. schließlich, beim Kochen von Naphthalin mit $TaCl_5$ (etwa 6 Stdn.) entsteht eine schwarze Substanz, Verb. $(C_{10}H_8)_2TaCl_3$. — Die Einw. von $NbCl_5$ auf Naphthalin verläuft wie beim $TaCl_5$, nur konnte die Anlagerungsverb. nicht gefaßt werden. — Tetralin u. $TaCl_5$ reagieren leichter als Naphthalin. Man erhält Verb. $C_{10}H_{11} \cdot TaCl_4$ u. Verb. $(C_{10}H_{11})_2TaCl_3$, beide gelb. — Beim Anthracen lassen sich wieder 3 Verbb. fassen: Verb. $C_{14}H_{10} \cdot TaCl_5$, Verb. $C_{14}H_8 \cdot TaCl_4$ u. Verb. $(C_{14}H_8)_2TaCl_3$. — Verb. $C_{14}H_8 \cdot NbCl_4$ fällt sofort als intensiv gelber Nd. aus bei Einw. von $NbCl_5$ auf Anthracen. Wegen der großen Ähnlichkeit dieser Verbb. mit den in der I. Mitt. (l. c.) beschriebenen Anthranolprodd. kommt Vf. zu der Überzeugung, daß entgegen der früheren Anschauung nicht die Enolform (Anthranol), sondern die Ketoform (Anthron) reagiert



hat, u. daß auch die Anthronverb. Ta-C-Bindungen aufweisen. — Die Einw. von wss. NH_3 auf die beschriebenen Verb. bewirkt bei den Anlagerungsverb. völlige Zers. Die Substitutionsprodd. liefern gefärbte Rückstände, die heller sind als das Ausgangsmaterial. Vf. glaubt vorläufig, daß die chlorhaltigen Prodd. mit NH_3 zunächst hydrolysiert werden u. die entstehenden O-haltigen Substanzen als schwache Säuren Ammoniumsalze bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1385—88. München, Techn. Hochschule.)

FIEDLER.

Hans Schmidt, *Über Perjodkalisalze mit organischen Neutralteilen*. Die bei der Umwandlung der 3-Aryl-3-bromocumarone in die entsprechenden Radikale, bzw. deren Assoziationsprodd., die Bis-[2-oxo-3-arylcumaranyle-3,3'] mittels NaJ in Aceton. Lsg. erhaltenen Zwischenprodd. (vgl. LÖWENBEIN u. SCHMIDT, C. 1927. II. 2302) werden näher untersucht. Ihre Abscheidung darf nicht durch Zusatz von Pae. vorgenommen werden, weil unter diesen Bedingungen schon aus Lsgg. von Jod u. NaJ in Aceton lange grüne Nadeln der Zus. $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2(\text{NaJ})_3$ ausfallen; diese Verb. ist stabiler als die Jodverb. der Cumaranylradikale, wird an der Luft grünlichgrau, ll. in W. mit brauner Farbe. Die Cumaranylperjodnatriumsalze werden erhalten durch Versetzen der in Aceton gel. 3-Aryl-3-bromocumarone mit konz., aceton., etwa 15%ig. NaJ -Lsg., Abtrennen des sofort ausfallenden NaBr u. Absaugen des Acetons im Vakuum-Exsikkator bis auf einen kleinen Rest, in dem das oben beschriebene Acetonjodnatriumjodidsalz gel. bleibt. Die so gewonnenen Verb. der Zus. 2(R·J)(NaJ)_n sind an der Luft sehr leicht zersetzlich u. lassen sich nicht trocknen, kristallisieren in haardünnen dunkelgrünen, metall. glänzenden Nadeln vom Zers.-Punkt ca. 65°. Beim Erhitzen an der Luft entweichen Joddämpfe. Unl. in Pae. u. Lg., maßig l. in Bz., ll. in O-haltigen Lösungsm. mit orangeroter Farbe unter allmählicher Zers. Beim Schütteln der benzol. Lsgg. mit wss. Thiosulfatlsg. oder mit Kupferbronze, molekularem Ag oder Hg oder beim Kochen der aceton. Lsgg. mit Zinkwolle werden die Bis-[2-oxo-3-arylcumaranyle]-3,3' erhalten. Die tiefe, den Alkaliperjodiden ähnliche Farbe, der Metallglanz, die leichte Löslichkeit in ionisierenden Medien zeigen an, daß es sich um echte Salze handelt, die von Alkalipenta- u. -enneajodiden abzuleiten sind; Anion ist der Komplex [(R·J)_xJ], Kation Na. Ähnliche Komplexe — die sich übrigens alle von O-haltigen Verb. ableiten — bilden unter anderem Cumarin u. seine Derivv. (vgl. SIMONIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 1137). Dargestellt wurden: 2-Oxo-3-phenylcumaranylperjodnatrium, $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{J})_3(\text{NaJ})_2$, aus 3-Phenyl-3-bromocumaranon; 2-Oxo-3-phenyl-5-methylcumaranylperjodnatrium, $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J})_2(\text{NaJ})_3$, aus 3-Phenyl-3-brom-5-methylcumaranon; 2-Oxo-3-p-anisyl-5-methylcumaranylperjodnatrium, $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{J})(\text{NaJ})_2$, analog; 2-Oxo-3-phenyl-[4,5-benzocumaranyl]-perjodnatrium, $(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J})(\text{NaJ})_2$, analog; 2-Oxo-3-p-anisyl-[4,5-benzocumaranyl]-perjodnatrium, $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{J})_2(\text{NaJ})_3$ u. $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J})(\text{NaJ})_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1347—53. Berlin, Techn. Hochschule.)

RADT.

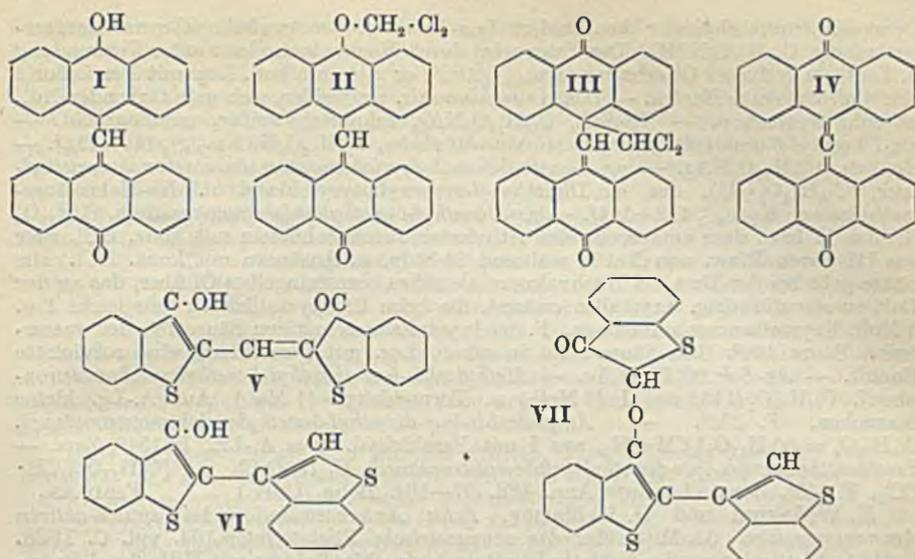
G. Stadnikow u. L. Kaschtanow, *Über Alkylierung und Acylierung in Gegenwart von Titanetrachlorid*. Benzyläthyläther zerfällt in Bzl.-Lsg. in Ggw. von TiCl_4 unter Bldg. von Benzylchlorid, welches dann weiter mit Bzl. reagiert. Aus dem auf dem Wasserbade erwärmten Rk.-Gemisch wurden isoliert: Diphenylmethan, m-Dibenzylbenzol u. p-Dibenzylbenzol. Fertiges Benzylchlorid reagiert mit Bzl. in Ggw. von TiCl_4 ganz analog. Die Einführung des Benzoylrestes in den Benzolkern gelang in Ggw. von TiCl_4 nicht, hingegen wurde aus Thiophen u. Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. in Ggw. von TiCl_4 Benzothienon (F. 55—56°) erhalten (vgl. COMEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 790; VOLHARD, LIEBIGS Ann. 267 [1892]. 180). Die guten Ausbeuten ermöglichen es, die Rk. zur quantitativen Best. von Thiophen in rohem Bzl. zu verwenden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1389—91. Moskau, Labor. für Kohlenforschung.)

FIEDLER.

F. Krollpfeiffer, *Über Umwandlungsprodukte des Anthranols und Oxythionaphthens*. Die früher (C. 1924. I. 420) behandelte anomale Spaltung der 10-Methoxyanthryl-9-ketimide ist durch leichte Abspaltbarkeit des Acylrestes der entstandenen Ketone bedingt, wobei die Natur des Acylrestes keinen Einfluß hat. Jedoch hat die Natur des angewandten Nitrils für die Darst. der Ketimide eine Bedeutung. So reagieren z. B. von den arom. Nitrilen solche mit negativen Substituenten am besten; von den Tolunitrilen reagiert das o-Deriv. überhaupt nicht, während das p-Chlorbenzonitril gute Ausbeuten gibt. — Es wurden folgende Ketimide nach der früher (l. c.) gegebenen Vorschrift dargestellt: Mol.-Verb. des 10-Methoxy-9-anthrylphenylketimidhydrochlorids mit Benzonitril, $[\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{HCl}] \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$, aus alkoh.-wss. HCl große, rote Nadeln. —

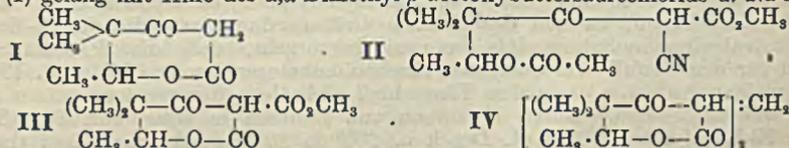
Acetylverb. des 10-Methoxyanthrylphenylketimids, $C_{21}H_{19}O_2N$, aus Eg. blaßgelbe Nadeln, F. 204—205°. — *Benzoylverb.*, F. 206—207°. — *10-Methoxy-9-anthryl-p-tolylketimid*, $C_{25}H_{19}ON$, aus A. grünelige Krystalle, F. 150°. — *Acetylverb.*, schwach gelbes Krystallpulver, F. 147°. — *10-Methoxy-9-anthryl-m-tolylketimid*, $C_{25}H_{19}ON$, aus A. derbe, gelbliche Krystalle, F. 127°. — *10-Methoxy-9-anthrylbenzylketimid*, $C_{23}H_{19}ON$, aus Aceton + W. gelbe Nadelchen, F. 202—203°. — *Acetylverb.*, $C_{25}H_{21}O_2N$, aus Methylalkohol schwach grünelige Nadeln, F. 199—200°. — *10-Methoxy-9-anthryläthylketimid*, wurde nur als *Hydrochlorid* isoliert, $C_{13}H_{18}ONCl$, schwach gelbliche Blättchen. — *Acetylverb.*, büschelförmig angeordnete, farblose Krystalle von schwach bläulicher Fluorescenz, F. 201 bis 202°. — *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenylketimid*, $C_{22}H_{16}ONCl$, aus A. schwach grünliche Blättchen, F. 147—148°. — *Hydrochlorid*, bichromatfarbige Krystalle. — *Mol.-Verb. mit Benzonitril*, $C_{22}H_{17}ONCl \cdot C_6H_5 \cdot CN$. — *Acetylverb. des 10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenylketimids*, $C_{24}H_{13}O_2NCl$, aus A. schwach gelbe Krystalle, F. 176—177°. Bei Spaltungsvers. mit *10-Methoxy-9-anthryl-p-chlorphenylketimid* ergab sich in der Einw. von k., konz. H_2SO_4 das Mittel, die Verseifung der Iminogruppe ohne gleichzeitige Abspaltung des Acylrestes zu bewirken. Es entstand unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxygruppe *10-Oxy-9-anthryl-p-chlorphenylketon* (*p-Chlorbenzoylanthranol*), welches sich beim Umkrystallisieren umlagerte in *p-Chlorbenzoylanthron*, $C_{21}H_{13}O_2Cl$. Aus Eg. büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 206—208°. Beim Ansäuern der tiefblauroten alkoh.-alkal. Lsg. des *p-Chlorbenzoylanthrons* unter Eiskühling mit verd. H_2SO_4 fällt das *p-Chlorbenzoylanthranol* als schwefelgelber Nd. aus. — Es wurde dann der Verlauf der Spaltung des *10-Methoxy-9-anthrylphenylketimids* unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 untersucht. Die Verb. löst sich in H_2SO_4 zunächst unter Bldg. des Sulfats, welches beim Stehen unter Verseifung der Methoxygruppe in das *Sulfat des 10-Oxy-9-anthrylphenylketimids*, $C_{21}H_{15}ON, H_2SO_4$, übergeht, das beim Aufgießen auf Eis als roter Nd. ausfällt. Die Verb. geht bei Isolierungsvers. bereits in das Keton über. — *Diacetylverb. des 10-Oxy-9-anthrylphenylketimids*, $C_{25}H_{19}O_3N$, aus dem Sulfat mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, aus A. schwach gelbliche Nadelchen, F. 206 bis 207°. — Die Verseifung des Ketimids geschieht durch Stehenlassen des mit Eis zers. Ansatzes, wobei die Farbe des roten Nd. in Gelb umschlägt. Der gelbe Nd. ist *Benzoylanthranol*. Beim Umkrystallisieren aus A. scheidet sich ein Gemisch von derben Krystallen aus, die sich durch ihre verschiedene Farbe unterscheiden. Die schwach gelben Krystalle sind *Benzoylanthron*, $C_{21}H_{14}O_2$, aus Bzl. F. 155—157°. — Reines *Benzoylanthranol* erhält man aus der alkoh.-alkal. Lsg. von *Benzoylanthron* mit verd. H_2SO_4 unter Eiszusatz. Beim Vers., es umzukrystallisieren, schied sich stets ein Gemisch der Desmotropen aus. *Benzoylanthranol* hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es sintert von ca. 125° an, ist bei 145° geschmolzen, bei schnellem Erhitzen bei ca. 140°. — *Methyläther des Benzoylanthranols*, durch Methylieren von frisch gefälltem *Benzoylanthranol* mit Dimethylsulfat. Aus Methylalkohol verfilzte, grünliche Nadeln, F. 175 bis 177°, Zers. — *Acetylverb. des Benzoylanthranols*, aus A. F. ca. 194°. — *Benzoylanthranol* u. *Benzoylanthron* liefern bei der Spaltung mit konz. HCl *Benzoesäure* u. *Anthron*. — *10-Methoxy-9-anthracenaldehyd*, $C_{16}H_{12}O_2$, aus Anthranolmethyläther u. wasserfreier Blausäure + $AlCl_3$. Große, stark goldglänzende Nadeln, F. 165°. Bei der Oxydation entsteht *Anthrachinon*. Bei der Spaltung mit HCl wurden nachgewiesen: *Anthron*, *Dianthron*, *Anthrachinon* u. *Ameisensäure*. — *Phenylhydrazon des 10-Methoxy-9-anthracenaldehyds*, $C_{22}H_{18}ON_2$, aus A. glänzende, gelbe Blättchen, F. 138—139°. — *Oxim*, $C_{16}H_{13}O_2N$, aus A. glänzende Blättchen, F. 142—143°. — *10-Athoxy-9-anthracenaldehyd*, $C_{17}H_{14}O_2$, aus A. grünstichig gelbe Nadeln, F. 93—94°. — *10-Oxyanthrylmethylenanthron-9* (I) entsteht bei der Einw. von Chloroform u. Alkali auf Anthron nach PADOVA (Ann. Chim. [8] 19 [1910]. 409), dessen Formel beim Nacharbeiten bestätigt wurde. Es wurde ein Nebenprod. $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$ isoliert, aus Aceton blaßgrüne, würfelförmige Krystalle, F. 226—227°. Für die Konst. kommen die Formeln II u. III in Betracht. — *Methyläther des 10-Oxyanthrylmethylenanthrons-9*, $C_{30}H_{20}O_2$, aus I mit Dimethylsulfat. Aus Eg. mikrokrystallines orangefarbenes Pulver, F. 221—222°. — *Dianthronylidenmethan*, $C_{20}H_{16}O_2$ (IV), durch Oxydation von 10-Oxyanthrylmethylenanthron-9 mit sd. Nitrobenzol. Aus Pyridin, fast farblose Krystalle, F. 360°. Durch vorsichtige Red. läßt sich die Verb. in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Die Acetylverb. des 10-Oxyanthrylmethylenanthrons-9 wird beim Kochen mit Nitrobenzol nicht oxydiert.

3-Oxythionaphthen-2-aldehydthioindogen (V) geht beim Behandeln mit sd. Nitrobenzol in eine Verb. über, deren Konst. noch nicht aufgeklärt ist, die aus bronze-



schillernden, violetten Blättchen besteht. — Acetylverb. des 3-Oxythionaphthen-2-aldehydthioindogens, $C_{16}H_{12}O_3S_2$, aus Essigsäureanhydrid F. 220° unter Dunkelfärbung. Diese Acetylverb. wird durch sd. Nitrobenzol in dieselbe Verb. überführt wie V. 3-Oxythionaphthen-2-aldimid wird aus Oxythionaphthen u. wasserfreier Blausäure erhalten; es geht beim Erhitzen sehr leicht in das rote 3-Oxythionaphthen-2-aldehydthioindogen (V) über. Mischt man vor dem Erwärmen mit Natriumacetat, so erhält man *N*-Acetyl-3-oxythionaphthen-2-aldimid, $C_{11}H_9O_2NS$, aus A. citronengelbe Blättchen, F. 198°. — 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd, beim Kochen der wss. Lsg. des salzsauren Aldimids. — 3-Methoxythionaphthen-2-aldehyd, $C_{10}H_8O_2S$, aus 3-Methoxythionaphthen u. wasserfreier Blausäure über das Imid. Aus Methylalkohol farblose Blättchen, Kp.₁₄ 185°, F. 84—85°. — Phenylhydrizon, aus A. Schüppchen, F. 117—118°. — Die Methylierung des Oxythionaphthaldehyds mit Dimethylsulfat gelingt nicht, u. bei der Einw. von Methyljodid im Bombenrohr entsteht 3-Methoxythionaphthen-2-aldehyd-2'-thioindogen, $C_{18}H_{12}O_2S_2$, aus Eg. orangefarbene Blättchen, F. 218—220° (Zers.). — 3-Oxy-2,3'-dithionaphthen, $C_{16}H_{10}OS_2$ (VI), aus 3-Oxythionaphthen u. trockenem HCl. Aus Chlf. farblose derbe Prismen, F. 132—133° (vgl. BARTHOLOMÄUS, Diss. Marburg [1911]). — 3-Methoxy-2,3'-dithionaphthen, $C_{17}H_{12}OS_2$, durch Methylieren mit Dimethylsulfat, aus A. farblose, federartige Krystalle, F. 96—97°. — 3-Oxythionaphthenyl-2-äther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphthens, $C_{21}H_{14}O_2S_3$ (VII), aus Oxythionaphthen mit Brom in CS_2 . Aus Bzl. + A. gelbe prismat. Nadeln, F. 198—199°. Die Verb. entsteht auch aus 2-Brom-3-oxythionaphthen u. 3-Oxy-2,3'-dithionaphthen. (LIEBIGS Ann. 462. 46—72. Marburg, Univ.) FIEDLER.

Richard Anschütz und Harry Quitmann, Kernsynthese der γ,γ -Dimethyl- δ -methylcyclohomotetronsäure. Die Kernsynthese der γ,γ -Dimethyl- δ -methylcyclohomotetronsäure (I) gelang mit Hilfe des α,α -Dimethyl- β -acetoxybuttersäurechlorids u. Na-Malon-



säuremethylsters. α,α -Dimethyl- β -oxybuttersäure wurde nach WÖGRING (Monatsh. Chem. 24 [1903]. 248) aus dem durch Methylieren von Acetessigester mit Dimethylsulfat gewonnenen α,α -Dimethylacetessigester durch Red. u. gleichzeitige Verseifung erhalten. Die Säure schm. bei 30,5°, Kp.₁₂₋₁₃ 143°. α,α -Dimethyl- β -acetoxybuttersäure, Kp.₁₂₋₁₃ 158°, gibt, mit Thionylchlorid behandelt, α,α -Dimethyl- β -acetoxybutyrylchlorid, $C_8H_{13}O_2Cl$, ein schwach gelbliches Öl, Kp. 101°. Diese Verb. liefert mit Na-

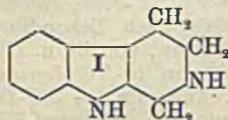
Cyanessigsäuremethylester kondensiert [α,α -Dimethyl- β -acetoxybutyryl]-cyanessigsäuremethylester, $C_{12}H_{17}O_5N$ (II). Der Ester wird durch Hochvakuumdest. unter Verwendung fl. Luft als farbloses Öl erhalten, Kp._{0,5-1} 108°; er gibt in alkoh. Lsg. mit Ferrichlorid eine tiefviolette Enolrk. — Das Ammoniumsalz, ein weißer, sich gelb färbender Nd., ist sehr hyroskop. — *Ag-Salz*, $C_{12}H_{16}O_5NAg$, schmutzig-weißer, mehligter Nd. — α,α -Dimethyl- β -acetoxybutyrylcyanessigsäureäthylester, $C_{13}H_{19}O_5N$, Kp._{0,5-1} 110—112°. — *Ag-Salz*, $C_{13}H_{18}O_5N$. — γ,γ -Dimethyl- δ -methylcyclohomotetransäurecarbonsäuremethylester, $C_{10}H_{14}O_5$ (III), aus α,α -Dimethyl- β -acetoxybutyrylchlorid u. Na-Malonsäuremethylester. Kp._{0,5-1} 112—114°. — γ,γ -Dimethyl- δ -methylcyclohomotetransäure, $C_8H_{12}O_3$ (I), aus II bzw. dem entsprechenden Äthylester durch Schütteln mit konz. HCl, oder aus III durch Einw. von NaOH während 24 Stdn. u. Ansäuern mit konz. HCl. Die Säure geht bei der Dest. im Hochvakuum als zähes bernsteingelbes Öl über, das an der Luft zu sternförmigen Krystallen erstarrt, die beim Umkrystallisieren sehr leicht 1 u. 2 Moll. Krystallwasser aufnehmen. F. der krystallwasserhaltigen Säure 78°, der wasserfreien Säure 106°. Die Säure zeigt in alkoh. Lsg. mit Ferrichlorid eine rotviolette Enolrk. — *Ag-Salz*, $C_8H_{11}O_3Ag$. — *Methylenbis*-[γ,γ -dimethyl- δ -methylcyclohomotetransäure], $C_{17}H_{24}O_6$ (IV), aus I (2 Moll.) u. Formaldehyd (1 Mol.) Aus A.-Lg. kleine Sternchen, F. 191°. — *Athylidenbis*-[γ,γ -dimethyl- δ -methylcyclohomotetransäure], $C_{18}H_{26}O_6 = [C_8H_{11}O_3]_2CH \cdot CH_3$, aus I mit Paraldehyd. Aus A.-Lg., F. 154°, Zers. — *Trichloräthylidenbis*-[γ,γ -dimethylcyclohomotetransäure], $C_{18}H_{23}O_6Cl_3 = [C_8H_{11}O_3]_2CH \cdot CCl_3$, F. 143°, Zers. (LIEBIGS Ann. 462. 97—104. Bonn, Univ.) FIEDLER.

E. Weдекind und G. L. Maiser, *Echte Autoracemisation bei optisch-aktiven Ammoniumsalzen*. 55. Mitt. *über das asymmetrische Stickstoffatom*. (54. vgl. C. 1928. I. 348.) Die Zerlegung des N-Methylallyltetrahydrochinoliniums mit Hilfe des d-Bromcamphersulfonats in Fraktionen von unterschiedlichem Drehungsvermögen (vgl. E. u. O. WEDEKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 4450) konnte für das linksdrehende Salz bis zu einer Molekulardrehung des akt. Kations $[M]_D = -160^\circ$ getrieben werden. Bei der Überführung in die akt. Jodide läßt sich durch Anwendung von NaJ in aceton. Lsg. jede Racemisierung vermeiden; wegen der zu großen Löslichkeit der Jodide in Aceton wird jedoch die Umsetzung in kalter wss. Lsg. vorgenommen. Die höchsten erreichten Drehungen waren $[M]_D = +28^\circ$ bzw. -27° . Die Drehung der Jodide bleibt in Aceton konstant u. nimmt in Chloroform allmählich ab (k der monomolekularen Rk. bei $25^\circ = 0,00131 - 0,00198$) bei gleichzeitiger Abnahme des Leitvermögens: In Chlf. findet also Zerfall statt, wie bei den früher studierten Ammoniumsalzen. In W. u. A. nimmt die Drehung sehr rasch ab. Die Geschwindigkeitskonstante der Inaktivierung zeigt keinen Gang (k in wss. Lsg. bei $20^\circ = 0,00543$; in alkoh. Lsg. 0,00643), das elektr. Leitvermögen bleibt konstant, der Temp.-Koeff. der Geschwindigkeit der Drehungsabnahme in alkoh. Lsg. im Intervall 20—30° ist 2,06, also wesentlich kleiner als bei Zerfallsrkk. (3,6—4,1; vgl. E. WEDEKIND u. PASCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 1410); auch die Tatsache, daß das inakt. Jodid nach längerem Verweilen in A. auf Zusatz von Ä. quantitativ wieder ausfällt, spricht dafür, daß es sich hier nicht um einen therm. Zerfall handelt (wobei die Spaltprodd. in Lsg. geblieben wären). Es liegt vielmehr echte Autoracemisierung der Jodide in wss. u. in alkoh. Lsg. vor, der 1. Fall in der Reihe des asymm. N. Notwendig dafür scheint die Anwesenheit von Halogen als Anion zu sein; denn weder die Bromcamphersulfonate selbst noch ihre mit Alkalisulfat oder -nitrat versetzten wss. Lsgg. zeigen Drehungsabnahme, während solche durch Zusatz von KJ, weniger von KBr, noch weniger von KCl, hervorgerufen wird. — Die Geschwindigkeitskonstante der Leitfähigkeitsabnahme des Propylmethylallylphenylammoniumjodids, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_3)J$, ist von der gleichen Größenordnung wie die des N-Methyl-N-allyltetrahydrochinoliniumjodids, woraus hervorgeht, daß die PASCHKESchen Regeln für den Zerfall von quartären Ammoniumhalogeniden in Chlf. (vgl. WEDEKIND u. PASCHKE, l. c.) von dem Ringschluß nicht betroffen werden.

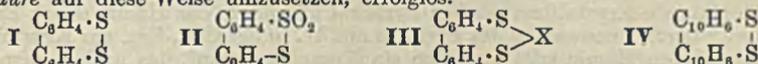
Tetrahydrochinolin. Durch Hydrieren von Chinolin in Ggw. von SCHRÖTER'schem Ni-Katalysator bei 30 at. Druck u. 200° in 20 Min.; Ausbeute fast theoret. Kp. 243°. *N-Methyltetrahydrochinolin*. Aus vorigem u. CH_3J . (Die Ausbeuten bei der Red. von Chinolinjodmethylat mit Sn u. HCl oder bei der Darst. aus Trimethylenbromid u. Dimethylanilin sind sehr gering.) Kp. 242—244°. — *N-Methyl-N-allyltetrahydrochinoliniumjodid*. Aus vorigem u. Allyljodid in wenig Ä. u. A. nach 2 Tagen. Hellgelbe, feine Nadeln aus Aceton. Zers.-Punkt 143°. — Die Spaltung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der mit bromcamphersulfonsaurem Ag aus dem Jodid

in einem Gemisch gleicher Teile Aceton u. Essigester beim Kochen erhaltenen Sulfonate, die ihrerseits mit NaJ in kalter wss. Lsg. die akt. Jodide liefern. — *N-Methyl-N-äthyltetrahydrochinoliniumjodid*, $C_{12}H_{18}NJ$. Analog. Krystalle aus Methanol. F. 174°. Leitfähigkeit in Chlf. (0,1080 g in 25 cem) bei 25°: $k = 0,0003609$ (konstant). — *N-Äthyltetrahydrochinolin*. Kp.₂₂ 140°. — *N-Äthyl-N-allyltetrahydrochinoliniumjodid*, $C_{14}H_{20}NJ$. Krystalle aus Methanol; Zers.-Punkt 118°; eine zweite, weniger l. Form vom Zers.-Punkt 136° wurde nur einmal erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1364 bis 1375. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) RADT.

Julius Nicholson Ashley und Robert Robinson, *3,4,5,6-Tetrahydro-4-carbolin*. Diese Verb. $C_{11}H_{12}N_2$ (*Tetrahydronorharman*, I) ist durch Red. von 3-Keto-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin mit Na in Butylalkohol leicht darzustellen. Prismen aus A. F. 204°. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 249—251°. Oxydation der Base mit CrO_3 gibt etwas Norharman (F. 198°). — β -3-Indolylpropionhydrazid hat F. 140—141°, 3-Keto-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin, F. 180 bis 185°, die von MANSKE u. ROBINSON (C. 1927. I. 2416) angegebenen FF. sind ca. 10° zu tief. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1376. Manchester, Univ.) OSTERTAG.



Harry James Barber und Samuel Smiles, *Vom Diphenyl abgeleitete cyclische Disulfide*. 4,4'- u. 3,3'-Dithioldiphenyl, $HS \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SH$, liefert bei der Einw. von Oxydationsmitteln unl., offenbar hochmolekulare Prodd. Im Gegensatz dazu geht 2,2'-Dithioldiphenyl glatt in das cycl. Disulfid (I) über. Diphenyl-2,2'-disulfinsäure ist nicht isolierbar; sie erfährt leicht Ringschluß zum cycl. Thiosulfonat (II); im Vergleich dazu ist die 4,4'-Disulfinsäure verhältnismäßig beständig. Das 2,2'-Dithiol bildet ferner Siebenringe (III) durch Kondensation mit $COCl_2$, Benzaldehyd, Aceton, Benzil; Verss. zum Aufbau eines Achtrings durch Einw. von Oxalychlorid waren erfolglos. Analog dem Diphenyl-2,2'-disulfid läßt sich auch das 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-disulfid (IV) darstellen. — Beim Erhitzen der Disulfide mit Cu erfolgt Ringverengung; aus I entsteht Dibenzothiophen, aus IV 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-sulfid (F. 202°), verschieden von dem Präparat (F. 250°) von LANFRY (Compt. rend. Acad. Sciences 152 [1911]. 1254), dessen Konst. damit unsicher wird. — Beim Verss. I aus o,o'-Dijoddiphenylsulfid durch Erhitzen mit Cu darzustellen, entstand in guter Ausbeute Thianthren, wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Cu-Mercaptids $JC_6H_4 \cdot S \cdot Cu_2S \cdot C_6H_4 \cdot J$. — Diphenyl-2,2'-disulfonsäure wird besser als nach LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 261 [1891]. 327) durch Behandlung von o-jodbenzolsulfonsäurem Na mit Cu erhalten. Das Salz der 4-Jodtoluol-3-sulfonsäure verhält sich ebenso, doch waren Verss., die Salze der 4- u. 3-Jodbenzolsulfonsäure u. der 2-Jodtoluol-5-sulfonsäure auf diese Weise umzusetzen, erfolglos.



Versuche. 2-Jodbenzolsulfonsäure. Na-Salz aus diazotierter 2-Aminobenzolsulfonsäure in einer überschüssigen H_2SO_4 enthaltenden Lsg. beim Erwärmen mit KJ. — 2,2'-Dijoddiphenylsulfid, $C_{12}H_8J_2S_2$. F. 133°. — 2-Jodbenzolsulfonsäure, F. 108°. — 2-Jodphenylmethylsulfon, $C_7H_7O_2JS$, aus der Sulfonsäure. F. 109°. — 2-Jodtoluol-5-sulfonsäure. Aus diazotierter 2-Aminotoluol-5-sulfonsäure mit HJ in verd. H_2SO_4 . Ba($C_7H_6O_3JS$)₂ + 1½ H_2O , wl. in k. W. Chlorid $C_7H_6O_3ClJS$. F. 61—62°. Amid, Blättchen aus A. F. 135°. — 4-Jodtoluol-3-sulfonsäure. Aus 4-Aminotoluol-3-sulfonsäure. $KC_7H_6O_3JS + H_2O$. Chlorid, $C_7H_6O_3ClJS$, Nadeln aus Essigsäure, F. 68°. Amid, F. 161—162°. — p,p'-Dijoddi-m-tolylsulfid, $C_{14}H_{12}J_2S_2$. Aus 4-Jodtoluol-3-sulfonsäure mit HJ in warmem A. bei Ggw. von SO_2 . F. 104—105° (aus Aceton). — 1-Jodnaphthalin-2-sulfonsäure. Aus 1-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure. Ba($C_{10}H_6O_3JS$)₂, Nadeln aus W. Chlorid, $C_{10}H_6O_3ClJS$, Nadeln aus Essigsäure, F. 94°. Gibt mit Alkalisulfid 1-Jodnaphthalin-2-sulfonsäure, $C_{10}H_6O_3SJ$ (F. 143°, wl.), woraus mit SO_2 u. etwas HJ 1,1'-Dijod-2,2'-dinaphthylsulfid, $C_{20}H_{12}J_2S_2$, entsteht (Tafeln aus Bzl., F. 154°). — Diphenyl-2,2'-disulfchlorid. Aus 2-jodbenzolsulfonsäurem Na in konz. wss. Lsg. beim Kochen mit Cu-Pulver u. etwas $CuSO_4$ -Lsg.; das Rk.-Prod. wird mit PCl_5 behandelt. F. 138°. Gibt ein Dianilid vom F. 186°. — 2,2'-Dithioldiphenyl, $C_{12}H_{10}S_2$ (V). Aus Diphenyl-2,2'-disulfchlorid mit Zinkstaub u. HCl. Ausbeute 50—60%. Angenehm riechende Nadeln. F. 78—79°. Dimethyläther, F. 155°. — 2,2'-Dicarboxymethylthiodiphenyl, $C_{16}H_{14}O_4S_2 = (HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4)_2$. Aus V u.

Chloressigsäure in alkal. Lsg. Tafeln aus W. F. 201—202°. — *Diphenylen-2,2'-disulfid*, $C_{12}H_8S_2$ (I). Aus V u. $FeCl_3$ in A. Gelbe Nadeln aus Essigsäure. F. 113°. — *Diphenylen-2,2'-disulfoxyd*, $C_{12}H_8O_2S_2$ (II). Aus I durch Einw. von HNO_3 in Essigsäure oder beim Mischen der aus dem Disulfochlorid u. Alkalisulfid erhaltenen Lsg. mit verd. Mineralsäure; die sich ausscheidende Sulfinsäure geht in wenigen Minuten in II über. Nadeln aus A. F. 128°. Gibt mit HJ I. — *Diphenylen-2,2'-dithiolcarbonat*, $C_{12}H_8OS_2$ (III, $X = >CO$). Aus I in alkal. Lsg. mit einer Lsg. von $COCl_2$ in Toluol. F. 101,5° (aus A.). — *Benzaldehyddiphenylen-2,2'-mercaptol*, $C_{19}H_{14}S_2$ (III, $X = >CH \cdot C_6H_5$). Aus V u. Benzaldehyd. F. 105—106°. — *Acetondiphenylen-2,2'-mercaptol*, $C_{15}H_{14}S_2$ [III, $X = >C(CH_3)_2$]. F. 95°. — *Benzildiphenylen-2,2'-mercaptol*, $C_{20}H_{18}OS_2$ [III, $X = >C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$]. F. 148°. — *4,4'-Dimethylthioldiphenylen-2,2'-disulfochlorid*, $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_2$. Aus Na-4-Jodtoluol-3-sulfonat mit Cu u. $CuSO_4$ nach Behandlung des Prod. mit PCl_5 . Nadeln aus Essigsäure. F. 117—118°. Bei Einw. von Zn u. HCl erfolgt Spaltung des Diphenylrests; man erhält *m-Tolylmercaptan* (*p-Nitrobenzoat*, $C_{14}H_{11}O_3NS$, schwach gelbe Nadeln aus A., F. 96°) in 60%ig. Ausbeute. — *3,3'-Dimethylthioldiphenyl*, $C_{14}H_{14}S_2$. Aus Benzidin-3,3'-disulfonsäure über Diphenyl-3,3'-disulfochlorid u. das daraus mit Zn u. Säure entstehende, nicht rein erhaltene Dithiol. Nadeln aus A. F. 50°. — *4,4'-Dichlordiphenyl-3,3'-disulfochlorid*, $C_{12}H_8O_4Cl_4S_2$. Aus Benzidin-3,3'-disulfosäure durch Ersatz von NH_2 durch Cl u. Einw. von PCl_5 . F. 179° (aus Essigsäure). Daraus über das fl. Dithiol *4,4'-Dichlor-3,3'-dimethylthioldiphenyl*, $C_{14}H_{12}Cl_2S_2$. Nadeln aus A. F. 130°. — *Diphenyl-4,4'-disulfinsäure*, $C_{12}H_{10}O_4S_2$. Aus dem 4,4'-Disulfochlorid mit alkal. Sulfitlsg. Nadeln aus W. F. 143° (Zers.). Geht in Ggw. von Mineralsäuren langsam in ein amorphes Prod. (hochmolekulares Disulfoxyd?) über. — *1,1'-Dinaphthyl-2,2'-disulfonsäure*. Aus 1-jodnaphthalin-2-sulfosäurem K in W. durch Kochen mit Cu u. etwas $CuSO_4$. $K_2C_{20}H_{12}O_6S_2$, Blättchen aus W. *Disulfochlorid*, $C_{20}H_{12}O_4Cl_2S_2$, F. 202—203° aus Essigsäure; gibt bei Red. mit Zn u. HCl *2-Naphthylmercaptan*, mit h. alkal. Sulfitlsg. über ein Disulfoxyd *1,1'-Dinaphthyl-2,2'-disulfid*, $C_{20}H_{12}S_2$ (IV); hellgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 214°. Daraus mit Cu-Pulver bei 250° *1,1'-Dinaphthyl-2,2'-sulfid*, $C_{20}H_{12}S$, Blättchen, F. 202°. — *Thi-anthren*. Aus o,o'-Dijoddiphenylsulfid u. Cu bei 180°. Ausbeute ca. 60%. Ebenso *2,6-Dimethylthianthren* aus Di-4-jodtolyl-3-disulfid u. *Dinaphthothianthren* aus Di-1-jodnaphthyl-2-disulfid. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1141—49. London, King's College.)

OSTERTAG.

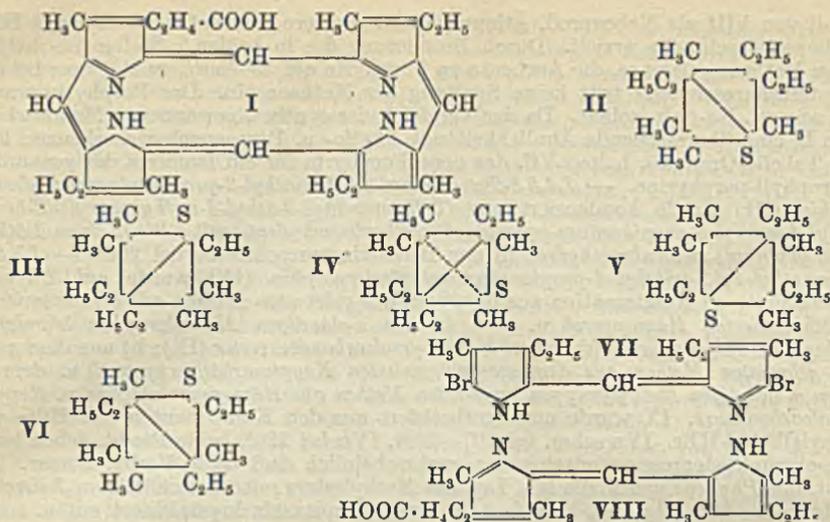
H. Fischer und **F. Schwerdtel**, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine*. XXII. Mitt. *Gewinnung von Hämin aus Hefe*. (XXI. Mitt. vgl. C. 1927. I. 901.) Aus plasmolysierter Hefe konnte kryst. Hämin dargestellt werden. Das Plasmolysat wird nach 48 Stdn. abgesaugt, der Rückstand mit Pyridin-Ä. extrahiert, mit W. verd., das Pyridin mit Ä. ausgeschüttelt u. die dabei sich bildenden Ndd. mit Eg.-NaCl aufgekocht. Der sich bildende Krystallbrei wird in Pyridin-Chlf. gel. u. das Hämin durch Eingießen in Eg. oder durch Auswaschen des Pyridins mit W. in der Chlf.-Lsg. zur Krystallisation gebracht. Neben Hämin tritt bisweilen ein Komplexsalz auf, das nach seinem spekt. Verh. als Sn-Salz des Protoporphyrins angesprochen wird. Das Auftreten der Porphyrine neben Hämin hängt von der $[H^+]$ ab. — Bei Zusatz von Soda zu der autolysierenden Hefe entsteht neben wenig Hämin sehr viel Koproporphyrin, kein Protoporphyrin. Bei der sauren Autolyse entsteht wenig *Kopro-* u. viel *Protoporphyrin*. Bei der Spontanautolyse tritt hauptsächlich Koproporphyrin auf. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 248—60. München, Techn. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

H. Fischer, **H. Grosselfinger** und **G. Stangler**, *Synthese von Porphin-mono-carbonsäuren und einigen ihrer Komplexsalze*. XIV. Mitt. *über Porphyrinsynthesen*. (XIII. vgl. C. 1928. I. 528.) Das von WILLSTÄTTER u. seinen Mitarbeitern beim Abbau des Chlorophylls erhaltene *Ätioporphyrin* ist nach der nunmehr durchgeführten Synthese als *Tetramethyltetraäthylporphin* aufzufassen. Der Ersatz eines H-Atoms einer Äthylgruppe durch die COOH-Gruppe müßte dann zu *Pyro-* bzw. *Phylloporphyrin* führen (I). Ausgehend von einem in 2- α -Stellungen bromierten Methen einerseits u. einem in α -Stellung dimethylierten Methen andererseits wurden von den 8 theoret. möglichen Monocarbonsäuren 5 (II—VI) synthet. aufgebaut. Als Ausgangsmaterial für *1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäureporphin* (II, S = Propionsäurerest) dienten die beiden Methene VII u. VIII; VII wurde wie früher (C. 1926. II. 206) angegeben gewonnen. Die Kondensation von *Kryptopyrrolaldehyd* u. *Kryptopyrrolcarbonsäure* zu VIII wurde mit Erfolg im alkoh. Medium mit Hilfe von HBr durchgeführt. Bei der Überführung in Porphyrin durch Erhitzen der Methene mit Eg.-HBr auf 165—170° entsteht durch

Zerfall von VIII als Nebenprod. Ätioporphyrin. Bessere Ausbeuten wurden mit Hilfe der Bernsteinschmelze erzielt. Durch Bromierung des in beiden α -Stellungen methylierten Methens gelang es, die Ausbeute an Porphyrin auf 35—50% zu steigern; bei der Bernsteinsäureschmelze tritt keine Spaltung der Methene ein. Das Porphyrin wurde über sein vl. Na-Salz isoliert. Da der Vergleich der synthet. gewonnenen Monocarbonsäure II eine überraschende Ähnlichkeit mit Phyllo- u. Pyrroporphyrin erkennen läßt (vgl. Tabelle Original), halten Vff. das neue Porphyrin für ein Isomeres der genannten Chlorophyllporphyrine. — 1,4,5,8-Tetramethyl-3,6,7-triäthyl-2-propionsäuremethylesterporphyrin (III) wurde kondensiert aus (2-Brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2-brommethyl-4-methyl-3-propionsäure-pyrrolyl)-methenbromhydrat mit Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-methenbromhydrat in der Bernsteinsäureschmelze bei 200°. — 1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthyl-4-propionsäuremethylesterporphyrin (IV) wurde auf 2 Wegen synthetisiert. a) Kondensation aus dem zweifach gebromten Methen aus dem bromierten carbäthoxylierten Hämopyrrol u. dem in den α -ständigen Methylgruppen bromierten Methen aus Kryptopyrrolaldehyd u. Hämopyrrolcarbonsäureester (IX); b) aus dem zweifach gebromten Methen aus dem methylbromierten Kryptocarbäthoxyrrol u. dem in beiden α -ständigen Methylgruppen bromierten Methen aus Hämopyrrolaldehyd u. Kryptopyrrolcarbonsäure. IX wurde neu synthetisiert aus den Komponenten mit Hilfe von Methylalkohol-HBr. IVa schm. bei 207—208°, IVb bei 220°, beide Prodd. geben keine Schmelzpunktsdepression miteinander; wahrscheinlich sind beide Verb. isomer. Zur Darst. des Phyllins wurde die äth. Lsg. des Methylesters mit überschüssigem Jodmethyl u. Mg behandelt. Mg tritt komplex ein, das Komplexsalz krystallisiert gut u. schm. bei 200°. Nach der Analyse ist anzunehmen, daß außer dem komplex eingetretenen Mg auch die Estergruppe mit der Grignardverb. nach WILLSTÄTTER in der Kälte unter Bldg. des tert. Alkohols reagiert hat. Während der Ester bei der Hydrolyse mit HCl glatt in die freie Säure IV übergeht, tritt beim Phyllin nur Abspaltung des Mg ein. Das erhaltene Prod. ist bas. u. bildet ein gut krystallisierendes Chlorhydrat. — 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthylporphyrin-6-propionsäure (V) wurde kondensiert aus dem zweifach gebromten Methen des methylbromierten carbäthoxylierten Hämopyrrols einerseits u. dem Methen aus Hämopyrrolaldehyd u. Kryptopyrrolcarbonsäure andererseits, das zwecks besserer Ausbeute in beiden α -ständigen Methylgruppen bromiert wurde. — 1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthyl-2-propionsäuremethylesterporphyrin (VI), aus dem zweifach gebromten Methen aus dem methylbromierten carbäthoxylierten Hämopyrrol u. dem Methen aus Hämopyrrolaldehyd u. Hämopyrrolcarbonsäure (X). X wurde erhalten durch HBr-Kondensation von äquimolekularen Mengen Hämopyrrolaldehyd mit Hämopyrrolcarbonsäuremethylester. — In den Eigg. stimmen nun diese Porphyrine weitgehend mit den beiden einbas. Chlorophyllporphyrinen überein; die entsprechenden Natrium- u. Ammoniumsalze sind alle vl. Aus 25%ig. HCl lassen sich die freien Porphyrine mit Chlf. ausschütteln, u. aus der Chlf.-Lsg. können die Chlorhydrate nur durch konz. HCl gewonnen werden. Die Porphyrine ziehen sämtlich aus verd. salzsaurer Lsg. auf Seide auf, u. die gefärbte Seide zeigt im Spektroskop unterscheid. neutrales Porphyrinspektrum, reagiert demnach unter Salzbdg.; im ultravioletten Licht leuchtet sie in prachtvoll roter Fluoreszenzfarbe. Das spektroskop. Bild der Monocarbonsäure II weicht von dem des Pyrro- u. Phylloporphyrins ab. Der Vergleich der Ester in Chlf. ergab Übereinstimmung mit dem Ätioporphyrin; auch die freien Säuren (gemessen in 25%ig. HCl) stimmten untereinander u. mit Ätioporphyrin überein. Die freien Porphyrine (in Ä.) sind ebenfalls ident., ebenso mit Ätioporphyrin. Übereinstimmung besteht ferner zwischen den Eisensalzen der Methylester (in Chlf.) mit Ätiohämin. Nach dem spektroskop. Befund liegen in Phylloporphyrin zwei verschiedene Porphyrine vor; das spektroskop. Bild ähnelt sehr dem eines Gemisches von Proto- u. Koproporphyrin. Wenn Phyllo- u. Pyrroporphyrin auch nicht entsprechend I aufgebaut sind, so bestehen doch nahe verwandtschaftliche Beziehungen; wahrscheinlich sind beide Porphyrine niedrigere Homologe. Für die Nichtidentität von Chlorophyllätioporphyrin mit dem Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff sprechen die in WILLSTÄTTERS Chlorophyllbuch, S. 398, wiedergegebenen Absorptionsspektren von Ätiophyllin u. Ätioporphyrin, die mehr Streifen zeigen als die synthet. Ätioporphyrine u. Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin. Mit HCl angesauerter Harn färbt Seide ähnlich wie die Porphyrine an; im ultravioletten Licht war deutliche Fluoreszenz zu beobachten.

Versuche. Das zur Darst. von 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäureporphyrin (II) benötigte Methen VIII wurde aus Kryptopyrrolaldehyd u. Kryptopyrrolcarbonsäure mit Alkohol-HCl in der Kälte gewonnen; Methenchlorhydrat, aus

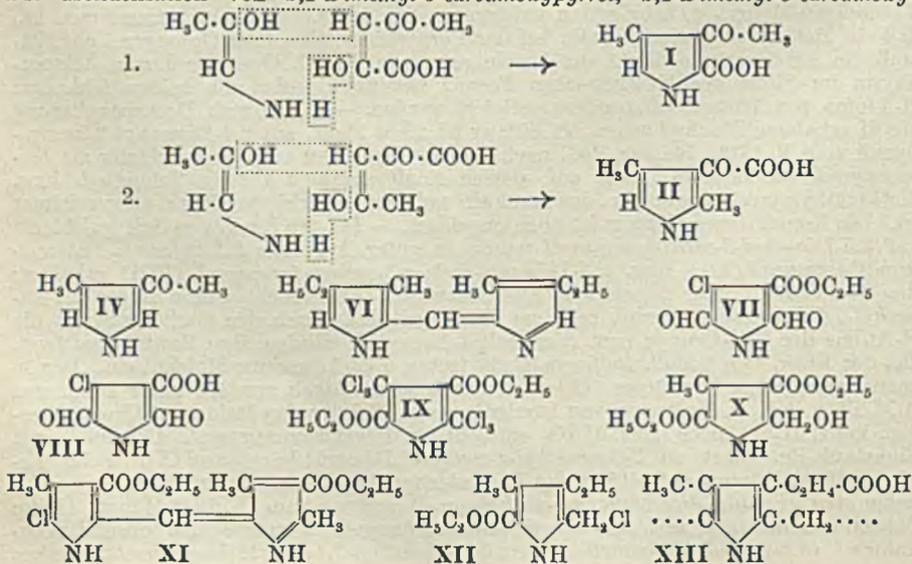


Chlf.-PAc., F. 215°. Beim Erhitzen mit Eg.-HBr ergab Methen VII kein Porphyrin, Methen VIII eine geringe Menge. Durch Erhitzen in äquimolekularen Mengen wurde das Porphyrin als Ester, $C_{34}H_{40}O_2N_4$, in kristallisiertem Zustand erhalten, Ausbeute 11%, F. 207°. Die Kondensation mit Hilfe von Py. war wenig befriedigend. Am besten bewährte sich das Bernsteinsäureschmelzverf., bei dem halogenfreies Porphyrin erhalten wurde; zweckmäßig arbeitet man unter Zusatz von HBr. Der nach diesem Verf. gewonnene Ester kristallisiert in blauschwarz glänzenden großen Prismen, F. 216°, sll. in Chlf.-Py., l. in Ä., ziemlich l. in h., fast unl. in k. Methylalkohol. Das *Hämin des Esters* II, $C_{34}H_{40}O_2N_4FeCl$, kristallisiert aus Chlf.-Eg. mit 1 Mol. Krystall-Eg. in blauschwarz glitzernden Rhomben, wl. in Eg., ll. in Chlf. Beim Trocknen bei 110° verlor die Substanz 10% an Gewicht, = 1 Mol. Eg. Das *Phyllin des Esters* II, $C_{34}H_{40}O_2N_4Mg$, wurde dargestellt nach dem Verf. von WILLSTÄTTER u. FORSEN (LIEBIGS Ann. 396 [1913]. 180) u. ZALESKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1687); es kristallisiert in blauvioletten glänzenden Täfelchen, aus Py.-PAe.; zll. in Ä. u. Chlf., ll. in Methylalkohol. A. u. Py., unl. in PAe. Die äth. Lsg. des Phyllins wird von 15%ig. HCl sofort vollständig zerlegt. *Kupfersatz des Esters* II, $C_{34}H_{40}O_2N_4Cu$, hellrote Nadeln aus Eg. *Freies Porphyrin* II, $C_{33}H_{38}O_2N_4$, lange, asbestartige Nadeln, aus Ä., ll. in Chlf., Py. u. Eg., ziemlich wl. in Methylalkohol. Das *Chlorhydrat* kristallisiert aus 20%ig. HCl in langen feinen, roten Prismen. *Kupfersatz des freien Porphyrins*, $C_{33}H_{38}O_2N_4Cu$, hellrote Nadeln, aus Py., F. 280°. — 1,4,5,8-Tetramethyl-3,6,7-triäthylporphyrin-2-propionsäuremethylester, $C_{34}H_{40}O_2N_4$ (III), wurde in 20%ig. Ausbeute mit Hilfe des Bernsteinsäureschmelzverf. gewonnen; Nadeln, aus Py. F. 263°. *Eisensatz*, $C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$, F. über 270°. — 1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthylporphyrin-4-propionsäuremethylester, $C_{34}H_{40}O_2N_4$ (IV), Nadeln, aus Py-Methylalkohol, F. 207–208°, Ausbeute 30%. Bei der Synthese gingen Vff. aus vom (2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol)-(2,3-dimethyl-4-propionsäuremethylesterpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{18}H_{27}O_2N_2Br$, rote Prismen aus Methylalkohol, F. 180°. Bromierung des Bromhydrats wurde mit Br in Eg. vorgenommen. Das so erhaltene (2-Brommethyl-4-methyl-3-äthylpyrrol)-(2-brommethyl-3-methyl-4-propionsäuremethylesterpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{19}H_{25}O_2N_2Br_3$, dunkelrote, prismat. Nadeln, Zers. bei ca. 225°. 2. Synthese von Monocarbonsäure IV (Hellberger) aus (2-Brommethyl-4-methyl-3-propionsäurepyrrol)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat u. Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrrol)-methenbromhydrat nach dem Bernsteinsäureschmelzverf. bei 180–200°. Das so erhaltene Präparat schm. bei 220°. *Eisensatz des Methylesters*, $C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$, dunkle, glänzende Nadeln, F. 263°. *Phyllin des Methylesters* IV, $C_{34}H_{42}O_2N_4Mg$, Krystalle, aus Methylalkohol, F. 200°. — 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthylporphyrin-6-propionsäuremethylester (V). Bei der Synthese diente als Ausgangsmaterial (2,4-Dimethyl-3-propionsäurepyrrol)-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{18}H_{25}O_2N_2Br$, rötlichgelbe Nadeln, aus Eg., Zers. bei 176°. Die Bromierung wurde in sd. Eg. vorgenommen. (2-Brommethyl-

4-methyl-3-propionsäurepyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{18}H_{23}O_2N_2Br_3$, rote Nadeln, aus Eg., Substanz zeigt keinen scharfen Zers.-Punkt. Die Monocarbonsäure V, aus dem Methenbromhydrat u. Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methyl-5-pyrryl)-methenbromhydrat wird mit Methylalkohol HCl verestert. Ester, $C_{34}H_{40}O_2N_4$, aus Py.-Methylalkohol, Krystalle, F. 238° (korr.). Ausbeute 37%. Eisenkomplexsalz, $C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$, dunkle glänzende Nadeln, aus Chloroformäther, F. 258°. — 1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin-2-propionsäuremethylester (VI): Ausgegangen wurde vom (2,3-Dimethyl-4-propionsäuremethylesterpyrryl)-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{10}H_{27}O_2N_2Br$, rötlichgelbe Prismen mit stark grünem Oberflächenglanz, aus Chlf.-Pae., F. 185°. Die Bromierung gelang nur schwer. (2-Brommethyl-3-methyl-4-propionsäuremethylesterpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat, $C_{19}H_{26}O_2N_2Br_3$, rote Prismen, aus wenig Eg. durch Ausfällen mit A., kein scharfer Zers.-Punkt. Ester, $C_{31}H_{40}O_2N_4$, aus obigem Methenbromhydrat u. Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-methenbromhydrat, F. 214°, Ausbeute 20%. Eisensalz, $C_{31}H_{38}O_2N_4FeCl$, dunkle Prismen, aus Chlf.-Eg., F. 254°. (LIEBIGS Ann. 461. 221—44.) HILLGER.

H. Fischer, E. Sturm und H. Friedrich, *Synthesen β,β' -substituierter Pyrrole und Porphyrinsynthesen aus einfachen Pyrrolen*. XV. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von Aminoaceton mit Oxalaceton in alkal. Medium wurden je nach den Bedingungen 3 verschiedene Prodd. erhalten. Nach Gleichung 1 entsteht die bereits von PILOTY beobachtete 3-Acetyl-4-methylpyrrol-2-carbonsäure (I) vom F. 218° (korr.); 2 veranschaulicht die Bldg. der isomeren Glyoxylsäure (II) vom F. 281° (korr.). Ferner entsteht der Äthylester von II, der bei 124° (korr.) schm. Die Konst. von II u. III ist noch unsicher. Da die Ausbeute an Methylacetylpyrrol (IV) bei der Brenzrk. nur schlecht ist, wurde I mit 10%ig. NaOH im Autoklaven nach WILLSTÄTTER bei 140° decarboxyliert. IV kondensiert sich mit Aceton, Acetaldehyd u. Formaldehyd unter Farbstoffbildg. mit teils schönen Spektralerscheinungen. Die Red. von IV nach WOLFF-KISHNER gelang glatt u. ergab das auch bei der Synthese des Isoätioporphyrius erhaltene β -Methyl- β' -äthylpyrrol (Opsopyrrol) (V). Bei der Überführung von V in Ätioporphyrin mit Hilfe von Ameisensäure bei 100° ist eine Zufuhr von H notwendig. Der höchste gefundene F. des Opsopyrrols ist bei +3°. Das Perchlorat des Methens VI, dargestellt mit Ameisensäure u. Überchlorsäure, kristallisiert gut, verschmiert aber leicht; das entsprechende Bromhydrat wurde mit Hilfe von HBr erhalten. Porphyrinbildg. erfolgte nur mit Eg. u. Zinkstaub. Der Dibromkörper u. das freie Methen kristallisieren ebenfalls gut. Bei der Darst. des Bromhydrats von VI u. beim Umkristallisieren aus Eg. wurden Nadeln u. rechteckige Blättchen beobachtet, so daß neben dem Methen VI vielleicht auch noch das Isomere mit alternierenden β -ständigen Methyl- u. Äthylresten entstanden sein kann. Da nicht anzunehmen ist, daß ein Methen als Zwischenprod. bei der Porphyrinsynthese aus Opsopyrrol auftritt, muß die Ameisensäure direkt die Vereinigung von 4 Moll. Opsopyrrol zum Ätioporphyrin im Sinne der KÜSTERSchen Formel bewirken, wobei die beiden fehlenden H-Atome von Wasserstoffspendern geliefert werden. — Der durch Decarboxylierung aus II erhaltene Aldehyd schm. bei 89°; er ist nicht ident. mit 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol vom F. 131°. Bei der Red. nach WOLFF-KISHNER tritt ein, vorläufig als Isoopsopyrrol bezeichnetes, Prod. auf, dessen Analysenzahlen auf ein Trimethyl- bzw. Methyläthylpyrrol hinweisen u. das durch ein wohl charakterisiertes Pikrat ausgezeichnet ist. Die Konst. dieses Körpers ist noch ungeklärt. — Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl wurde in guter Ausbeute 2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbäthoxyppyrryl (VII) bzw. 2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbonsäurepyrrol (VIII) erhalten; die Rk. verläuft über zersetzliche Zwischenprodd. Untersucht wurde ferner 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl, bei dem die Regel, daß durch den Carbäthoxyrest die H-Atome der CH_3 -Gruppe bzw. diese selbst beweglich werden, ihre Bestätigung fand. Bei der Einw. von 6 Moll. Sulfurylchlorid treten 6 Cl-Atome ins Molekül ein. Der so entstandene Hexachlorkörper (IX) wird durch konz. Alkali zerstört unter Bldg. von A., Chlf. u. NH_3 u. Auftreten von Isonitrilgeruch. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Eg., konz. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 entsteht ein Pentachloroxyppyrryl. Behandeln mit Zinkstaub-Eg. führt zu 2-Oxymethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl (X). Beim Erhitzen dieses Körpers auf 140° erfolgt Formaldehydabspaltung, die zur Bldg. des bereits bekannten Bis-(3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol)-methan vom F. 134° führt. Beim Zusammenschmelzen mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl wurde das ebenfalls bekannte (2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl-2)-(3-methyl-2,4-dicarbäthoxyppyrryl-2)-methan

gewonnen. HBr bewirkt den Austausch der OH-Gruppe gegen Br, wobei 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol entsteht, das auch durch direkte Bromierung von 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol darstellbar ist. Bei längerem Stehen der HBr-Eg.-Lsg. des Pyyrolalkohols entsteht 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol. — Aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol wurde bei der Sulfuryl- in guter Ausbeute das gechlorte Methen XI erhalten. — Bei der Rk. zwischen *Kryptocarbäthoxyppyrol* u. 2 Moll. Sulfurylchlorid tritt 1 Cl in die α -Stellung u. man erhält 2-Chlormethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol (XII). Beim Verkoehen mit W. entsteht unter Formaldehydentw. das *Bis*-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyryl)-methan. Mit 3 Moll. SO_2Cl_2 wurden 4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxyppyrol-2-carbonsäure u. 3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-2-formylppyrol erhalten (Ausbeute nahezu quantitativ). In den Unterlaugen befinden sich nicht unbedeutliche Mengen von Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyryl)-methan. Für die Darst. von Opsopyrrol aus der Carbäthoxy-carbonsäure erhitzt man letztere mit NaOH im Autoklaven auf 160° oder man decarboxyliert mit Eg.-HJ. Das mit Hilfe der Brenzrk. gewonnene *Carbäthoxyopsopyrrol* krystallisiert gut (F. 25°) u. liefert mit Blausäure *Carbäthoxyaldehyd*. Einw. von Br bewirkt Ersatz der Carboxylgruppe durch Halogen, u. man gelangt zu dem gut krystallisierenden 2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol. Der carbäthoxylierte Opsopyrrolaldehyd wurde mit *Kryptopyrrol*, *Hämopyrrolcarbonsäuremethylester* u. *Kryptopyrrolcarbonsäure* zu den entsprechenden Methenen gekuppelt. Von den einfachen Pyyrolen wurden auf Porphyrinbildungsfähigkeit untersucht: *Kryptopyrrol*, *Kryptopyrrolcarbonsäure*, *carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure*, ihr *Bromkörper*, *Kryptocarbäthoxyppyrol*, sein *Bromkörper*, *bromiertes 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol* u. *Kryptopyrrolglyoxylsäureäthylester*. Die 3 ersten der genannten Derivv. u. Carbäthoxykryptopyrrol ergaben wenig oder gar kein Porphyrin. 2-std. Erhitzen der bromierten, carbäthoxylierten *Kryptopyrrolcarbonsäure* mit Eg.-HBr im Rohr auf 180° ergab 10% krystallisiertes Material (Koproester). Intermediär wird das Auftreten eines Radikals (XIII) angenommen; 4 derartige Bruchstücke ergeben unter Dehydrierung das *Koproporphyrin* mit dem alternierenden Wechsel von β -ständigen Methyl- u. Propionsäureresten. Die gleichzeitige Bldg. von *Isokoproporphyrin* wird damit erklärt, daß sich 2 Moll. des Ausgangsmaterials unter Abspaltung von Brommethyl zusammenlagern zum 2-fach carbäthoxylierten Methan, das dann unter Abspaltung der beiden Carbäthoxyreste u. Radikalbldg. sich mit 2 Moll. des Radikals vereinigt. *Opsopyrrol- α,α' -dicarbonsäure* gibt bei der Schmelze *Isotioporphyrin*; die Methingruppen werden durch die beim Zerfall der Opsopyrroidicarbonsäure entstehende Ameisensäure gebildet. 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxyppyrol lieferte ein Gemisch zweier Porphyrine. — Die Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-

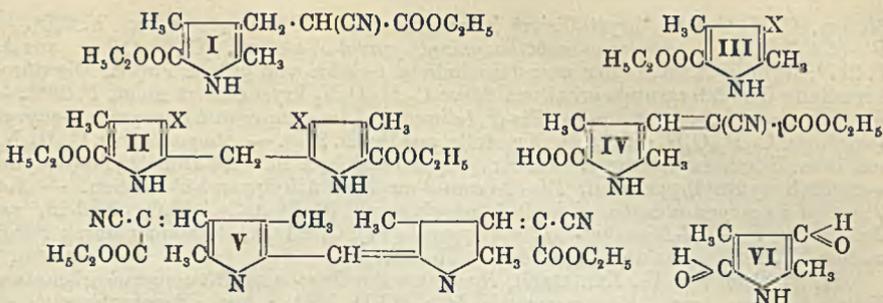


pyrrol u. von 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol mit Phenylschwefelchlorid führt zu gut kristallisierenden Phenylsulfidderivv.

Versuche. Die Methode zur Darst. des Aminoacetonchlorhydrats von GABRIEL u. PINKUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 2200) wurde modifiziert. Die Angaben von PILOTY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 3749) für die Darst. der β -Methyl- β' -acetylpyrrol- α -carbonsäure (I) werden bestätigt. — Äthylester der α -Ketosäure II, $C_{10}H_{13}O_3N$, feine weiße Nadelchen, aus A.-W., F. 124°. EHRLICHS Rk. positiv. — Methyl ester der β -Methyl- β' -acetylpyrrol- α -carbonsäure, $C_9H_{11}O_3N$ (I), Krystalle, F. 100°. — β -Methylpyrrolphenyl-3-methyl-6-ketodihydropyridazin-(1,6), $C_{14}H_{13}ON_3$, aus I oder deren Ester mit Phenylhydrazon in 50%ig. Eg., gelbe Prismen, aus A., F. ca. 292° (297° korr.). Beim Vers., Opsopyrrol aus I mit Hydrazinhydrat u. Natriumalkoholat zu gewinnen, wurde nur wenig Opsopyrrol erhalten, hauptsächlich wurde ein Körper $C_7H_9ON_3$ isoliert, der in weißen Nadeln kristallisiert u. ab 400° sublimiert. — β -Methyl- β' -acetylpyrrol, C_7H_9ON (IV), weiße Prismen aus Lg., F. 117°, EHRLICHS Rk. positiv. — β -Methyl- β' -äthylpyrrol, schwach riechendes, leicht gefärbtes Öl, das eine bläulichgelbe EHRLICH-Rk. gibt; bildet ein amorphes Quecksilbersalz. — Durch Decarboxylierung von II (F. 281°) entsteht ein Dimethylpyrrolaldehyd oder ein Isomeres, C_7H_9ON , vom F. 88—89°; Red. nach WOLFF-KISHNER ergab ein farbloses Öl, $C_7H_{11}N$, Kp.₁₁ 74 bis 75°. Isoopsopyrrol ergibt mit Diazobenzolsulfonsäure einen gelben Monoazofarbstoff, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, F. 240—250°. — Methyläthylpyrrol führt beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr auf 160° zu Porphyrin („Schmetterlinge“), $C_{31}H_{36}N_4$; das so dargestellte Ätioporphyrin stimmt mit Ätioporphyrin anderer Herst. auch spektroskop. überein. Opsopyrrolmethen, aus Opsopyrrol bei 1—2 Min. langem Erhitzen mit H·COOH; Perchlorat, gelb, läßt sich schwer umkristallisieren; Bromhydrat, $C_{15}H_{21}N_2Br$, kristallisiert in büschelförmigen Nadeln u. rechteckigen Blättchen. — Dibromid des Methenbromhydrats, $C_{15}H_{19}N_2Br_3$, rote Nadeln, Zers. ab 150°, freie Base, $C_{15}H_{18}N_2Br$, Nadeln, F. 175—176°. — 2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbäthoxyppyrrrol, $C_9H_8O_4NCl$ (VII), Nadeln, aus W., F. 131°, EHRLICHS Rk. negativ; ziemlich ll. in A., Chlf., Aceton, schwerer l. in W. — 2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbonsäureppyrrrol, $C_7H_4O_4NCl$ (VIII), Nadeln, aus W., Zers. über 237°; EHRLICHS Rk. negativ. — 2,4-Di-(trichlormethyl)-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol, $C_{12}H_{11}O_4NCl_6$ (IX), weiße, körnige Krystalle, aus A.-W., F. 72°, ll. in A., Aceton, Chlf., unl. in W. EHRLICHS Rk. negativ. Nach den kristallograph. Unters. von Steinmetz kristallisiert IX monoklin-prismat., häufige Zwillingsldg. war zu beobachten. Bei der Einw. von starker KOH auf IX bei 60—70° wurden weiße Nadeln eines bisher noch nicht identifizierten Körpers erhalten, F. 187°, aus Lg. — Pentachloroxyppyrrrol, $C_{15}H_{12}O_5NCl_5$, aus 1 Mol. IX mit Chromsäure-Eg., enthaltend 2 Moll. CrO_3 , oder aus dem Hexachlorpyrrol mit konz. HNO_3 , prismat. Nadeln, aus Eg.-W., EHRLICHS Rk. negativ. — 2-Oxymethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol, $C_{12}H_{17}O_5N$ (X), aus IX mit Eg. u. Zinkstaub; Krystalle aus wenig A., F. 116°, EHRLICHS Rk. negativ. — Einw. von 2 Moll. Sulfurylchlorid auf 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrrrol führt zu einem in prismat. Nadeln kristallisierenden Körper vom F. 142°. — (2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-(3-carbäthoxy-4-methyl-5-chlorpyrrol)-methenchlorhydrat, $C_{18}H_{22}O_4 \cdot N_2Cl_2$ (XI), aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol mit 2 Moll. Sulfurylchlorid, rot gefärbte Nadelchen, F. 143°, ll. in A. u. Chlf., unl. in W. — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol-5-phenylsulfid, $C_{15}H_{17}O_2NS$, rosa gefärbte Nadeln, aus A.-W., F. 111°, EHRLICHS Rk. in der Hitze positiv. — 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrrrol-3-phenylsulfid, $C_{15}H_{17}O_2NS$, weiße Nadeln, F. 157°; EHRLICHS Rk. in der Hitze positiv. — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrrrol-4-phenylsulfid, $C_{15}H_{17}O_2NS$, weiße Nadeln, F. 143°, EHRLICHS Rk. in der Hitze positiv. — Einw. von 2 Moll. SO_2Cl_2 auf 2-Methyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrrrol ergab XII, $C_{11}H_{16}O_2NCl$, weiße Nadeln, aus Ä.-Pae., F. 130° (korr.). — Mit 3 Moll. SO_2Cl_2 entstehen 4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxyppyrrrol-2-carbonsäure, $C_{11}H_{15}O_4N$, weiße Nadeln, aus Chlf.-Pae., F. 211° (korr.), u. 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrrrol, Nadeln, F. 90° (korr.). Pyrokoll aus 2-Carbonsäure-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrrrol, $C_{22}H_{26}O_6N_2$, schwach gelb gefärbte Nadeln, aus A.-W., F. 150°, unl. in W. u. Lg. — Opsocarbäthoxyppyrrrol, $C_{10}H_{15}O_2N$, Krystalle, aus A.-W., F. 25°; EHRLICHSche Aldehydrk. erst rot, später blauviolett. — 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbonsäureppyrrrol, Krystalle, aus A.-W., F. 199°. — Opsopyrrol gibt mit Diazobenzolsulfonsäure einen blauen Farbstoff, beim Behandeln mit Ameisensäure Porphyrin, Kp.₁₁ 74—75°. — Nitril aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrrrol, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, Krystalle, aus A.-W., F. 131° (korr.). — 2-Formyl-3-äthyl-4-methylpyrrol-2-carbonsäure, $C_9H_{11}O_3N$, weiße Nadeln, aus A.-W., F. 199° (korr.) unter Zers. u. Por-

phyrinbildg. — 3-Methyl-4-äthylpyrrol-2,5-dicarbonssäure, $C_9H_{11}O_4N$, Krystalle, aus Chlf.-Pae. oder A.-W., F. 222° (korr.) unter Zers. u. Porphyrinbildg. — 2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol, $C_{10}H_{14}O_2NBr$, weiße Blättchen, aus Eg.-W., F. 103° (korr.). — Methen aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol u. Kryptopyrrol, $C_{15}H_{27}O_2N_2Br$, Krystalle, aus Chlf.-Pae., F. 160° (korr.). Zers. — Methen aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol u. Hämopyrrolcarbonssäuremethylester, $C_{21}H_{29}O_4N_2Br$, Krystalle, aus Chlf.-Pae., F. 168°. — Methen aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol u. Kryptopyrrolcarbonssäure, $C_{20}H_{27}O_4N_2Br$, Krystalle, aus Chlf.-Pae., F. 197°. — Erhitzen von Kryptopyrrol mit Ameisensäure u. $HClO_4$ ergab das *Perchlorat des Kryptopyrrolmethens*. — Beim Erhitzen von kryptopyrrolglyoxylsäurem Äthyl mit Eg.-HBr im Rohr auf 170° wird Ätioporphyrin gebildet, desgleichen beim Erhitzen von Bromcarbäthoxykryptopyrrol mit Eg.-HBr. Chlorhydrat des Ätioporphyrins, $C_{32}H_{36}N_4 \cdot 2 HCl$. — Beim Erhitzen von 2-Bromethyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol mit Eg.-HBr im Rohr auf 180° erfolgt Bldg. von Koproporphyrin u. Isokoproporphyrin. Das beim Behandeln mit Methylalkohol gewonnene Estergemisch, $C_{40}H_{46}O_8N_4$, schm. bei 239°. Durch fraktionierte Krystallisation gelang die Trennung in Koproester (F. 250°, korr.) u. einen Porphyrinester (F. 139°). Verschmelzen des Bromkörpers mit Bernsteinsäure bei 180° ergab einen Porphyrinester vom F. 225°. — 2-Methyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxyppyrol lieferte mit HBr-Eg. nur geringe Mengen Porphyrin. (LIEBIGS Ann. 461. 244—77.) HILLGER.

H. Fischer und Hans Wasenegger, *Versuche zur Synthese von Porphyrinen mit Nitrilfunktion*. XVI. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XV. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über Verss., die zum Ziel hatten, „körperfremde“ Porphyrine aufzubauen, die in nahen Beziehungen zu Uro- u. Koproporphyrin stehen. Die Darst. von 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl)-5-carbäthoxyppyrol (I) über das 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3- ω -cyancarbäthoxyvinylppyrol wurde dadurch verbessert, daß die Red. in saurer Lsg. mit Na-Amalgam vorgenommen wurde. Beim Verkothen des entsprechenden Bromkörpers bildet sich unter Formaldehydentw. das Methan II [$X = CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$]. Die Durchführung der Porphyrinsynthesen war dadurch erschwert, daß bei den Verss., die α -Carbäthoxyreste zu verseifen, die β -ständigen Reste zuerst angegriffen wurden. Mit verd. Alkalien entstand bereits IIa [$X = CH_2 \cdot CH(CN)COOH$]. Bei der Brenzrk. entsteht daraus IIb ($X = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$). Dasselbe Methan war erhältlich aus I durch vorsichtige Verseifung, die so entstandene 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-cyanpropionsäure [III, $X = CH_2 \cdot CH(CN)COOH$] führt bei der Decarboxylierung zu IIIa ($X = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$); letzteres läßt sich bromieren u. durch Verkothen mit W. in IIb ($X = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$) überführen. Auch in diesem Prod. wurden zuerst die β -Gruppen verseift. Verss., I in der α -Stellung zu verseifen, u. so das trisubstituierte Nitrilpyrrol zu erhalten, das dann für Porphyrinsynthesen geeignet sein mußte, scheiterten an demselben Umstand, immer erfolgte Verseifung zuerst in der β -Stellung. Auch der Weg über die entsprechenden ungesätt. Verbb. war versperrt, da der aus 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-5-carbäthoxyppyrol [IIIb, $X = CH=C(CN) \cdot COOC_2H_5$] erhältliche Bromkörper nur schwer zur Krystallisation zu bringen war u. sich nicht in das Methan überführen ließ. — 2,4-Dimethyl-3-aldehydpyrrol-5-carbonsäure läßt sich leicht kondensieren mit Cyanessigestern u. Anilin zu dem gut krystallisierenden 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-5-carbonsäurepyrrol (IV), u. ergab bei der Brenzrk. das ungesätt. trisubstituierte Pyrrol. Letzteres ist bequemer zugänglich durch Kondensation von 2,4-Dimethylpyrrol-3-aldehyd mit cyanessigsäurem Äthyl. Mit Hilfe von Blausäure gelang quantitativ die Überführung in 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-5-formylppyrol, daraus wurde durch weitere Kondensation mit trisubstituiertem Pyrrol das Methen V gewonnen. Das durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-pyrrol mit Formaldehyd dargestellte Methan tritt in farblosen Nadeln u. in wetzsteinähnlichen Formen von grüner Farbe auf, die durch Umkrystallisieren ineinander überführbar sind u. beide bei 217° schm.; beide ergeben durch Einw. von Brom das Methen V. Bei der Kondensation des Methans, sowie des Methens mit gebromten Dipyrromethenen konnte kein Porphyrin nachgewiesen werden. — Das bei der Kondensation von Kryptopyrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-pyrrol erhaltene Methen gibt bei der Bernsteinsäureschmelze mit Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthylpyrrol-5)-methen reines Ätioporphyrin. — Bei der Einw. von Lauge auf 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-pyrrol-5-aldehyd entstand der gut krystallisierende 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dialdehyd (VI), der nur auf diesem indirekten Wege zugänglich ist.



Versuche. 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-vinyl)-5-carbäthoxypyrrrol entsteht in 90–95% Ausbeute beim Kochen von 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrrol mit Cyanessigester u. Anilin. I entsteht aus vorerwähntem Pyrrrol bei der Red. mit Natriumamalgam in schwach essigsäurem A., F. 133°. 2-Brommethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl)-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, Krystalle, aus CCl_4 , F. 129°. 2-Methoxymethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl)-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, weiße Nadeln, aus Methylalkohol, F. 113°. 2-Athoxymethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl)-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 123°. 2-Anilino-methyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl)-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$, Krystalle, aus A. oder Aceton, F. 138°. — Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω -cyan- ω -carbäthoxy-äthyl]-pyrryl-5)-methan (II, X = $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$), $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$, weiße Nadeln, F. 172°. Daraus durch Bromierung $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br}_2$, Krystalle, aus Eg. oder A., F. 131°. — Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω -cyan- ω -carboxyläthyl]-pyrryl-5)-methan (IIa, X = $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOH}$), F. 220°. — Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-propionsäurenitril-pyrryl-5)-methan (IIb, X = $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$), $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$, Krystalle, aus A., F. 194°. 2-Brommethyl-3-propionsäurenitril-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, weiße Nadeln, F. 185°. 2-Methoxyderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, weiße Nadeln aus Methylalkohol, Fl.-Punkt 140°. 2-Athoxyderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, weiße Nadeln, Fl.-Punkt 113°. Anilinderiv., $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, glimmerähnliche Krystalle, aus A., F. 188°. — Bei der Eg.-HJ-Red. von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyäthyl)-pyrrrol, sowie des 3-Propionsäurenitrilpyrrrols wurden Krystalle vom F. 138° erhalten; Pikrat, F. 153°. Verseifung des Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω -cyan- ω -carbäthoxyäthyl]-pyrryl-5)-methans mit alkoh. HCl lieferte Bis-(3- β -methylmalonsäurediäthylester-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl-2)-methan vom F. 126°. Verseifung des Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-propionsäurenitrilpyrryl-5)-methans mit NaOH ergab nach 1-std. Erhitzen mit NaOH Bis-(3-propionsäure-4-methyl-3-carbäthoxypyrryl-5)-methan, F. 201°, bei mehrstündigem Kochen dagegen Bis-(3-propionsäure-4-methyl-5-carbonsäurepyrryl-5)-methan, F. 176°. — Bromierung von IIIb [X = $\text{CH}=\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$] lieferte eine zähe Masse. 2-Methoxyderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln, F. 101°. 2-Athoxyderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, weiße Nadeln, F. 120°.

2-Brommethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-4-methyl-5-carbäthoxypyrrrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, Oktaeder, aus Eg., F. 135°. IV, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, weiße Nadeln, F. 242°. Pyrokoll aus IV, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$, weiße Nadeln, F. 276°. Der aus dem Pyrokoll durch Verseifen mit 30%/ig. KOH gewonnene Körper schm. bei 229° u. gibt mit 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbonsäurepyrrrol keine Depression. Verseifung des 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyäthyl)-5-carbäthoxypyrrrols mit alkoh. HCl gibt 2,4-Dimethyl-3-(β -methylmalonsäurediäthylester)-5-carbäthoxypyrrrol, F. 102°; Verseifung mit Eg.-HBr führt zu einer Säure vom F. 190°, die ident. ist mit der aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrrol-3-methylmalonester durch Verseifung erhaltenen Substanz. — 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carboxylvinyl)-pyrrrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbliche Nadeln, F. 210°. Decarboxylierung des 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-5-carbonsäurepyrrrols liefert ein Prod. vom F. 121°. — 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-5-formylpyrrrol, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, rötlich seidenglanzende Nadeln, F. 200°. Oxim des Aldehyds, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbe Nadeln, F. 185°. Semicarbazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, gelbe Nadelchen, aus Py., F. 253°. Azlacton, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$, rote Krystalle, aus A., F. 185°. — V, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$, aus dem Aldehyd u. 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-pyrrrol, dunkelrote Nadelchen, aus Py.-W., sintert bei 250°; das salzsaure Methen hat keinen scharfen F. — Kondensation von Kryptopyrrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-(ω -cyan- ω -carbäthoxyvinyl)-pyrrrol ergab ein in dunkelroten Nadeln krystallisierendes Methen, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 132°; das salzsaure

Methen, $C_{21}H_{26}O_2N_3Cl$, krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, aus Eg. F. 220°. — *Bis-(2,4-dimethyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxyvinyl]-pyrryl-5)-methan*, $C_{26}H_{28}O_4N_4$, aus A., F. 217°; farblose Nadeln oder wetzsteinähnliche Gebilde von grüner Farbe. Die durch Verseifung der Estergruppe erhaltene Säure $C_{21}H_{26}O_4N_4$ krystallisiert nicht, F. 268°. — *Bromwasserstoffsäures Salz des Bis-(2,4-dimethyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxyvinyl]-pyrryl-5)-methens*, $C_{26}H_{26}O_4N_4 \cdot HBr$, rote Krystalle, aus Eg. F. 215°. — *Ätioporphyrin*, $C_{32}H_{40}N_4$, aus dem Kondensationsprod. von Kryptopyrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxyvinyl)-pyrryl u. Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthylpyrryl-5)-methen. — *2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carboxylvinyl)-5-formylpyrryl*, $(C_{11}H_{10}O_3N_2) \cdot H_2O$, Nadeln, aus Eg., F. 240°. — *2,4-Dimethyl-3,5-formylpyrryl* (VI), $C_8H_9O_2N$, Reinigung durch Sublimation, F. 166°. (LIEBIGS Ann. 461: 277—95.) HILLGER.

H. Fischer und W. Lamatsch, *Synthesen der Opso- und Hämopyrrolcarbonsäure. Neue Synthese von Koproporphyrin II*. XVII. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XVI. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die neue Synthese des *Koproporphyrins II* ergibt für dieses eine Formulierung mit 4 Methingruppen nach I. — KÜSTER u. MAURER (C. 1924. I. 345) haben aus carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure bei der Oxydation *Hämaminsäure* erhalten. Vff. fanden hierbei nur *Bernsteinsäure* in guter Ausbeute. Das Ausgangsmaterial von KÜSTER u. MAURER muß wohl eine andere Zus. gehabt haben.

Versuche. Bei der Bromierung der Carbäthoxykryptopyrrolcarbonsäure empfiehlt es sich nicht, mehr als 6 g anzuwenden. Zur Darst. von *2-Äthoxymethyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-3-propionsäure*, $C_{14}H_{21}O_5N$, erhitzt man den Bromkörper mit A. auf dem Wasserbad. Nadeln aus W. F. 152°. — Behandlung von *Bis-4-methyl-5-carbäthoxypropionsäurepyrrylmethan* mit HJ. Eg. liefert *Opsopyrrolcarbonsäure* (F. 119°) u. *Kryptopyrrolcarbonsäure*; das Verf. ist aber für die Darst. von Opsopyrrolcarbonsäure nicht zweckmäßig. — *4-Methyl-5-carbäthoxy-pyrryl-3-propionsäure-2-carbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_6N$. Aus dem Bromderiv. der Carbäthoxykryptopyrrolcarbonsäure mit SO_2Cl_2 . Nadeln aus Eg. F. 243°. Ausbeute 90—92%. Liefert mit 10%ig. NaOH

auf dem Wasserbad *4-Methylpyrryl-3-propionsäure-2,5-dicarbonensäure*, $C_{10}H_{11}O_6N$, Nadeln aus W. F. 220°. Ließ sich (wie die vorige Verb.) nicht bromieren. — *Opsopyrrolcarbonsäure*. Aus Methylpyrrylpropionsäuredicarbonensäure durch Sublimation im Vakuum oder aus Methylcarbäthoxy-pyrrylpropionsäurecarbonsäure mit 10%ig. NaOH bei 175—180°. Stäbchen aus Chlf.-Pae. F. 119°. Veresterungsverss. waren erfolglos. Oxydation durch Lösen in 31%ig. H_2SO_4 u. Zusatz von $NaNO_2$ liefert *Hämaminsäure* (F. 114°). — *Methen der Opsopyrrolcarbonsäure*, *3-Methyl-4-propionsäurepyrryl-3-methyl-4-propionsäurepyrrylmethylmethenbromhydrat*, $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$. Aus Opsopyrrolcarbonsäure mit Ameisensäure u. HBr (Wasserbad). Gelbe Stäbchen aus A. F. 194 bis 195°. Spaltung mit Eg.-HJ liefert Opsopyrrolcarbonsäure u. Hämopyrrolcarbonsäure. — *Hämopyrrolcarbonsäure*, *2,3-Dimethylpyrryl-4-propionsäure*. Man versetzt Opsopyrrolcarbonsäure in Chlf. + Ä. mit absol. HCN u. leitet HCl ein. Das entstandene Imin wird nach WOLFF-KISNER reduziert. F. 129,5—130° (aus Chlf. + Pae.). — *3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl-5-brom-4-propionsäure-3-methylpyrrylmethylmethenbromhydrat*, $C_{17}H_{19}O_4N_2Br_3$. Aus dem Methen der Opsopyrrolcarbonsäure u. Br. Gelbe Nadeln. — *Koproporphyrin II*. Aus dem Methen der Opsopyrrolcarbonsäure oder dessen Bromierungsprod., dem bromierten Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure u. Bernsteinsäure bei 180° oder aus dem Methen der Opsopyrrolcarbonsäure, Formaldehyd u. HBr bei 120—125°; mit Ameisensäure u. HBr entstehen nur ganz geringe Spuren. Isoliert als *Tetramethylester*, $C_{40}H_{46}O_8N_4$, F. 288°. — Das *Methen der Opsopyrrolcarbonsäure* entsteht auch aus Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd mit 50%ig. HBr oder mit Ameisensäure u. konz. HCl. (LIEBIGS Ann. 462. 240—50.) OSTERTAG.

H. Fischer und G. Stangler, *Synthese von drei Tetraäthylporphintetrapropionsäuren (homologe Koproporphyrine), Xanthoporphinogen aus Ätioporphyrin III und einer homologen Opsopyrrolcarbonsäure*. XVIII. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Von den theoret. möglichen 4 *Tetraäthylporphintetrapropionsäuren* (Homokoproporphyrinen) nach Schema I, II, III u. IV wurden I, II u. IV synthetisiert. II wurde anscheinend nicht einheitlich erhalten. Durch Übertragung der Sulfurylchloridrk. auf 2-Brommethyl-4-äthylpyrryl-3-propionsäure-5-carbonsäure u. Decarboxylierung der erhaltenen Dicarbonensäure wurde die als Ausgangsmaterial für weitere

Evelyn Ashley Cooper und Raymond Bennett Haines, *Die chemische Einwirkung von Chinonen auf Proteine und Aminosäuren*. (Vgl. COOPER u. NICHOLAS, C. 1927. I. 2203.) Die germicide Wrkg. der Chinone ist hauptsächlich auf ihre Einw. auf einige niedere Aminosäuren zurückzuführen, weniger auf die Einw. auf die Zellproteine selbst; auch ihre Adsorption an die Eiweißkörper wirkt nur sekundär. Die 4—17-mal größere germicide Wrkg. von Benzochinon gegenüber Toluchinon beruht vorzüglich auf der größeren Reaktionsfähigkeit des ersteren gegenüber bestimmten Aminosäuren. (Biochemical Journ. 22. 317—25. Chem. Dep., Univ. of Birmingham.) LOHMANN.

Zdenko Stary, *Aufschließung des Keratins für die Trypsinverdauung*. 3. Mitt. (2. Mitt. vgl. C. 1925. II. 933.) *Haarkeratin* zeigt auch nach vorgängiger chem. Hydrolyse eine erhebliche Resistenz gegenüber proteolyt. Fermenten. Dagegen lassen sich die nach Einw. von Br, Cl oder schwachen Oxydationsmitteln erhaltenen Prodd. welche annähernd die Molekulargröße des Ausgangsmaterials u. wahrscheinlich polypeptidartige Struktur besitzen, durch Trypsin weitgehend abbauen. Das Gemenge trypsinverdaulicher Abbauprodd. des Keratins, das durch die Behandlung menschlichen Haares mit einem Gemisch von Br u. Eg. entsteht, läßt sich in eine Reihe Br-haltiger Fraktionen zerlegen, die teils die Eig. von Peptonen, in ihrem Hauptanteil jedoch noch den Charakter höherer Eiweißkörper haben. Die Einzelfraktionen unterscheiden sich durch ihre Elementarzus., ihr Verh. gegenüber Fällungsmitteln u. durch ihre Löslichkeit scharf voneinander. Es gelang nicht, sie mit Hilfe der gebräuchlichen, nicht eingreifenden Fällungsmethoden der Eiweißchemie in weitere unterscheidbare Einzelfraktionen zu zerlegen. Die Elementaranalyse ergab für die einzelnen Fraktionen folgende Werte: C 27,4—44,4%, H 4,63—6,52%, N 4,78—13,2%, S 1,68—4,38%, O 14,45—25,67%, Br 9,9—34,3%. Mit Rücksicht auf die weitgehende Trypsinverdaulichkeit des durch die Bromierung in Eg. entstehenden Gemisches von Keratinabbauprodd. müssen seine Bestandteile als polypeptidartige Substanzen aufgefaßt werden. Aus der Polypeptidstruktur der beschriebenen Abbauprodd. ergibt sich weiter, daß das native Keratin aus Substanzen bestehen muß, die durch Einw. von Oxydationsmitteln in Polypeptide übergehen können, eine Veränderung, die durch partielle Hydrolyse des Haars nicht, oder nur in viel geringerem Ausmaß, hervorgerufen werden kann. Beim Fraktionieren, Reinigen u. Trocknen geht die Löslichkeit u. Verdaulichkeit der Einzelfraktion rasch zurück, ähnlich wie bei den Heteroalbumosen. Die schwere Angreifbarkeit der Keratine u. ihre Verdaulichmachung durch oxydative Eingriffe erklärt sich zum Teil durch eine Querverb. von Polypeptidketten durch Cystinreste, zum Teil auch durch ureidartige Bindungen. Errechnet man bei den verschiedenen Eiweißkörpern auf Grund ihrer elementaren Zus. u. der in ihnen nachgewiesenen Aminosäuren, die elementare Zus. des noch unbekanntes Eiweißrestes, so ergibt sich für diesen bei den meisten Proteinen stets ein höherer O-Geh., als für die O-reichste Oxyaminosäure, das Serin. Daneben zeigt der unbekanntes Eiweißrest bei den verschiedenen Proteinen eine ähnliche elementare Zus. u. dabei eine auffallende gleichmäßige Abweichung von der Zus. des Gesamtproteins. Prinzipiell abweichend hiervon verhalten sich nur die alkoh.-l. Prolamine, bei welchen der prozentuelle O-Geh. des unbekanntes Eiweißrestes niedriger ist als 22%. Dieser Wert ist jedoch auch noch erheblich höher als der prozentuelle O-Geh. des Ausgangsmaterials. Bei den Skleroproteinen weist der unbekanntes Eiweißrest eine ähnliche elementare Zus. auf, wie bei den übrigen Proteinen. Ureidartig gebundene CO-Gruppen oder freie Carboxyle können den O-Geh. des Proteins bzw. des Proteinrestes nicht in einer Weise beeinflussen, die nennenswert zur Aufteilung des rätselhaften Sauerstoffüberschusses der Proteine beitragen könnte. Die gesuchte O-reiche Substanz muß auf jede mit Aminosäureresten verbundene Valenz mehrere O-Atome enthalten. Die Möglichkeit des Einbaues von Kohlehydratresten in das Proteinmolekül wird näher erörtert u. darauf hingewiesen, daß die meisten Proteine bei der Benzoylierung bedeutend mehr Benzoyl binden als der Anzahl der unter den Hydrolysenprodd. nachgewiesenen acylierbaren Gruppen entspricht. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 178—236. Prag, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

F. C. Steward und J. H. Priestley, *Die Aufrechterhaltung der Semipermeabilität in der Pflanzenzelle bei Auslaugungsversuchen*. (Vgl. STEWART, C. 1928. I. 3082.) Die Semipermeabilität der Zellen von roten Rüben wird bei längerer Auslaugung mit dest. W. unter sterilen Bedingungen nicht erheblich geschädigt. Die gesamte Zuckerausosmose

ist sehr klein; mit fortschreitender Auslaugung nimmt der Anteil an reduzierendem Zucker zu. Auslaugungsphänomene an lebenden Geweben sind kein Mittel zur Feststellung der chem. Natur der in den Zellwänden oder der begrenzenden Protoplasmaoberfläche von Pflanzenzellen vorhandenen Stoffe. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. I. 258—70. Univ. of Leeds.) KRÜGER.

L. F. Shackell, *Versuche über Protoplasmavergiftung. II. Erholung.* (I. vgl. C. 1923. III. 875.) Die Theorie OSTERHOOTS, daß die Erholung nach Vergiftungen von einiger Schwere nur unvollkommen ist, gilt nur für pflanzliche Gewebe, nicht aber für tier. Tiere — cypris testudinaria — welche die Vergiftung mit 0,25% Phenollsg. überlebten, überstehen eine folgende Hungerzeit ebenso gut als Kontrollen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 237—40. Beaufort, North Carolina, Biolog. Station.) WADEHN.

Vérain et Chaumette, *Le pH en biologie.* Coll. Médecine et Chirurgie pratiques. Paris: Masson et Cie. 1928. (108 S.) Br.: 16 fr.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie

H. Lundegårdh, *Die Kohlensäureassimilation der Zuckerrübe.* In einer früheren Arbeit (Biochem. Ztschr. 154. 195) hat Vf. die Abhängigkeit der CO₂-Assimilation von der Lichtstärke, der Temp. u. der CO₂-Konz. ermittelt. In betreff der Lichtstärke u. der CO₂-Assimilation wurden frühere Ergebnisse bestätigt; die Einw. des Temperaturfaktors erwies sich ganz neuartig. Danach gibt es kein festes Optimum der Temperaturabhängigkeit der Assimilation, sondern es ändert sich dieses Optimum mit der Stärke des Lichtes u. dem CO₂-Faktor, derart, daß bei Schwächung dieser beiden Faktoren auch das Optimum der Temp. sinkt. Für weitere Unterss., über deren Ergebnisse berichtet wird, wurden die Blätter der Zuckerrübe gewählt. Die Art der Anstellung der Verss. war die frühere. Die Ergebnisse der Verss. werden an Hand von Schaubildern eingehend besprochen u. die theoret. Folgerungen daraus gezogen, u. ihre Bedeutung für die ökolog. Pflanzengeographie dargestellt. Es zeigt sich u. a., daß die Temperaturabhängigkeit der Assimilation zwar in den allgemeinen Zügen bei den verschiedensten Pflanzen (Kartoffeln, Tomaten, Gurken, Zuckerrüben) den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt, dagegen in betreff der Lage der Optima artspezifische Unterschiede zeigt. Hinsichtlich der Bedeutung der Ergebnisse der Verss. auf die Pflanzengeographie muß man sich vorläufig darauf beschränken, auf den allgemeinen Parallelismus zwischen pflanzengeograph. Verbreitung u. Assimilationsverhältnissen aufmerksam zu machen. (Flora. Neue Folge 21. 273—300. Sep.) RÜHLE.

A. Lacassagne, *Wirkung der K-Strahlen des Aluminiums auf einige Mikroben.* Bei der — in der Mitteilung beschriebenen — Vers.-Anordnung werden Pyocyaneuskulturen in ihrer Entw. schon bei einer Strahleneinw. von 40 Sek. gestört. Sterilisation erreicht man mit 5 Min. Staphylokokken sind noch empfindlicher. Die Bakterien verhalten sich also ähnlich wie gegenüber den β-Strahlen (vgl. LACASSAGNE u. PAULIN, C. 1925. I. 1332). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1316—17.) OPP.

F. Holweck, *Versuch einer energetischen Erklärung der K-Strahlenwirkung des Aluminiums auf Mikroben.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird berechnet, daß 6 durch ein Kleinlebewesen adsorbierte Quanten genügen, um makroskop. sichtbare Veränderungen auf den Kulturen hervorzurufen, 120 um die Kontinuität der Kultur zu stören (isolierte Kolonien) u. 900 um die ganze Kultur abzutöten. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1318—19.) OPPENHEIMER.

R. J. Anderson, *Die Trennung der Lipoidfraktion der Tuberkelbacillen.* Die Lipide der „T.-B.“ sind Wachs, Glyceride u. Phosphatide. Der A.-Ä.-Extrakt frischer TB. enthält noch bas. Stoffe u. nicht zu vernachlässigende Mengen an Polysacchariden. — Biolog. weitaus am wichtigsten ist die Phosphatidfraktion. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 525—35. New Haven, Chem. Dept. Yale Univ.) F. MÜLLER.

R. J. Anderson, *Eine Studie über die Phosphatidfraktion von Tuberkelbacillen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die gereinigte Phosphatidfraktion (Ausschluß von Luft, CO₂-Atm., CO₂-gesättigter redestill. Ä. u. Aceton wurden angewendet) zeigte bei 56° getrocknet P 2,14%, N 0,40%. Die Hydrolyse ergab: 13,9% Glucose. Das reine Phosphatid war frei von Glycerin, enthielt Glycerinphosphorsäure (5,4%). Weiter ergab die Hydrolyse 13,8% einer Zuckersäure vom F. 194—195°, 12,8% Oleinsäure u. 20,9% einer hochmol. ges. Fettsäure. — Die Spur N stammt von NH₃, der an Phosphorsäure gebunden ist. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 537—51. New Haven, Chem. Dept. Yale Univ.) F. MÜLLER.

Karl Myrbäck, H. v. Euler und Erick Sandberg, *Über die Aldehydmutatation von Essigbakterien*. Der Kochextrakt von Essigbakterien aktiviert die Gärung von Hefe. Wie bei Hefe, Milchsäurebakterien, Lebersaft u. Malzkeimen erweist sich daher in den Essigbakterien die Anwesenheit der *Aldehydmutase* an das Vork. der *Cozymase* geknüpft. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 316—20. Stockholm, Univ.) GUGGENHEIM.

C. Neuberg und J. Leibowitz, *Über die partielle Dephosphorylierung der Hexosediphosphorsäure durch Hefe*. (Vgl. C. 1927. II. 1973.) Bei der Dephosphorylierung von *Hexosediphosphorsäure* mit frischer Oberhefe, die kein nachweisliches Phosphorylierungsvermögen besitzt u. deren Gärkraft durch Chlf. + Toluol aufgehoben war, wird ein Hexosemonophosphorsäureester erhalten, der nach Analyse u. Drehwert ein (wechselndes) Gemisch von *Neubergschem* u. *Robisonischem Hexosemonophosphorsäureester* ist. Die Drehwerte der aus 4 Versuchsansätzen von 18—24-std. Dauer erhaltenen Hexosemonophosphorsäureester bewegten sich zwischen $[\alpha]_D = +5,1$ bis $+10,6^\circ$. Die Abspaltung an anorgan. Phosphat betrug dabei 16—30% des Gesamtphosphats. Dies Ergebnis steht in Einklang mit dem Befund von MEYERHOF u. LOHMANN (C. 1927. II. 1047), daß der ROBISONsche u. NEUBERGSche Ester Gemische von 2 isomeren Aldo- bzw. Keto-hexosen sind. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 450—55. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biochemie.) LOHMANN.

C. Neuberg und J. Leibowitz, *Abbau von Zymodiphosphat mittels tierischer Phosphatase zu Hexosemonophosphorsäureester*. (Vgl. vorst. Ref.) Während bei der Dephosphorylierung von (ketosid.) Hexosediphosphorsäure mit Takadiastase, sowie Oberhefe vorwiegend der ketosid. NEUBERGSche Hexosemonophosphorsäureester entsteht, wird aus der *Hexosediphosphorsäure* mit der Phosphatase aus frischen Pferdenieren ein ziemlich reiner (aldosid.) ROBISONscher Hexosemonophosphorsäureester gebildet. Nach 44-std. Einw. bei 37° waren unter asept. Bedingungen 43% des Gesamtphosphats abgespalten. $[\alpha]_D$ der Hexosemonophosphorsäure = $+23,1^\circ$; $[\alpha]_D$ des Strychninalzales, $(C_{21}H_{22}O_3N_2) \cdot C_6H_{13}O_5P \cdot 6H_2O = -23,5^\circ$; das hieraus zurückverwandelte Ba-Salz zeigte eine $[\alpha]_D$ der freien Säure = $+26,3^\circ$. — Ein Toluolwasserauszug aus frischer Pferdeleber erwies sich nur als schwach phosphat. wirksam; nach 3-tägiger Einw. waren erst 15% des Gesamtphosphat abgespalten. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 456—65.) LOHMANN.

C. Neuberg und J. Leibowitz, *Arsenataktivierung und die Spezifität von Phosphatase*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach HARDEN u. YOUNG wird die Zuckerspaltung durch Hefe durch Arsenat stark beschleunigt, wobei wahrscheinlich die totale Hydrolyse des intermediär gebildeten Hexosediphosphorsäureesters stark aktiviert wird. Umgekehrt hemmt nach NEUBERG u. KOBEL Arsenat erheblich die zymochem. Zuckerphosphorylierung. Auch die Spaltung der *Hexosediphosphorsäure* durch Hefe in Ggw. von Chlf. + Toluol, wobei keine Gärung statthat, wird durch *Arsenat* bis auf das 5-fache beschleunigt. Eine wesentlich geringere, aber immer noch deutliche Aktivierung durch Arsenat erfährt auch die Spaltung der Hexosediphosphorsäure durch *Takaphosphatase*, während die *Pferdenierenphosphatase* gegen geringe Arsenatzusätze völlig indifferent, durch höhere sogar leicht gehemmt wird. Als Dephosphorylierungsprodd. wurde unter Arsenatzusatz mit Takaphosphatase sowie Hefe annähernd reiner *Neubergscher Ester* erhalten, mit Nierenphosphatase dagegen reiner *Robisonscher Ester*. Dies spricht dafür, daß es mindestens zwei spezif. verschiedene Phosphatasen gibt, von denen die durch Arsenat aktivierbare den NEUBERGSchen Ester, die nichtaktivierbare den ROBISONschen Ester gibt. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 460—65.) LOHM.

Carl Neuberg und Svend Aage Schou, *Die Struktur der Hexosephosphorsäureester und des Methylglyoxals nach ihrem spektrographischen Verhalten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die weitgehend gereinigten Salze der *Hexosediphosphorsäure* ($[\alpha]_D = +3,44^\circ$), der *Neubergschen Hexosemonophosphorsäure*, ($[\alpha]_D = +1,53^\circ$) u. der *Robisonischen Hexosemonophosphorsäure* ($[\alpha]_D = +26,88^\circ$) wurden in wss. Lsg. zwischen 2000—3800 Å spektrographiert. Alle 3 Zuckerphosphorsäureester zeigen neben einer ziemlich starken Allgemeinabsorption eine Absorptionsbande bei etwa 2630 Å, das mit dem des Acetons genau zusammenfällt. Die Logarithmen des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ waren für die 4 Verbb. etwa 1,9, 1,7, 2,4 u. 1,3. Es wird angenommen, daß die Ester im Gegensatz zu den freien Hexosen die Carbonylgruppe teilweise frei enthalten. — Die Absorption von *Methylglyoxal*, das unmittelbar nach der Rektifikation in W. gel. wurde, nimmt von 3200 Å rasch zu, erreicht ein Maximum bei 2780 Å bei einem $\epsilon = 13,2$, ein Minimum bei 2415 Å bei $\epsilon = 2,7$ u. steigt bis zum Meßbereich 2000 Å wieder an. Dieser Verlauf entspricht der Absorptionskurve von nur eine Carbonylgruppe

enthaltenden aliph. Körpern, wie z. B. des Propionaldehyds; beim Methylglyoxal ist also eine Carbonylgruppe (wahrscheinlich die Ketogruppe) hydratisiert. — *Glyoxal* ist in wss. Lsg. ganz hydratisiert, die Lsg. gibt nur eine schwache Allgemeinabsorption im äußersten Ultraviolett, ähnlich wie der ganz hydratisierte Formaldehyd. (Biochem. Ztschr. 191 [1927]. 466—71.)

LOHMANN.

E₄. Tierchemie.

Vincent du Vigneaud, H. Jensen und Oskar Wintersteiner, Versuche über kristallisiertes Insulin. III. Weitere Beobachtungen über die Kristallisation von Insulin und über die Natur der Schwefelbindung. Die Isolierung von Cystin und Tyrosin aus Hydrolysaten von kristallisiertem Insulin. (II. vgl. C. 1927. II. 1161.) 1 mg des kristallisierten Insulins entsprachen bei der Nachprüfung etwa 60—80 internationalen Einheiten. — Zur Herst. kristallisierten Insulins wird vorteilhaft in konzentrierteren Lösungsm. als früher angegeben gearbeitet. 1 g Rohinsulin wird in 5 cem 10%ig. Essigsäure gel. u. dann die anderen Reagenzien in entsprechender Menge hinzugefügt. Die NH₃-Fällung kann mehrfach wiederholt werden. — Das 0,85%ig. NH₃ zur Ausfällung kann durch W. ersetzt werden. Die Ausfällung ist also nicht durch das NH₃ bedingt, sondern durch die Verdünnung. Die Verdünnungsmethode gestattet, Insulin auch ohne Verwendung von Brucin umzukristallisieren oder aus amorphem Insulin Kristalle zu erhalten. 0,1 g kryst. Insulin wird in 2 cem 10%ig. Essigsäure gel. u. 2 cem 13,5%ig. Pyridinlsg. hinzugefügt. Es wird zentrifugiert u. der Nd. erneut in 2 cem Essigsäure gel. u. wie vor gefällt. Dieses Umfällen wird 5-mal vorgenommen. Die Mutterlsg. (20 cem) werden mit 16 cem 0,85%ig. NH₃ u. 1 cem H₂O versetzt u. der Nd. abzentrifugiert; aus der trüben Lsg. scheiden sich nach einigen Tagen Kristalle ab, die mit Eiswasser, A. u. Ä. gewaschen werden. Sie sind völlig brucinfrei. — Kristallisiertes Insulin wurde 4 Stdn. mit 30%ig. HCl hydrolysiert; bezogen auf bei 105° getrocknetes Insulin: 15,60% Gesamt-N, 11,4% Amino-N, 12,2% Tyrosin, 14,2% Cystin (nach FOLIN-LOONEY), 7,6% (nach SULLIVAN). Bei längerem Erhitzen steigen die Cystinwerte nach SULLIVAN, ohne die nach FOLIN zu erreichen. Dieser Unterschied wurde immer wieder gefunden u. ist dadurch bedingt, daß beide Methoden verschiedene Schwefelbindungen erfassen. — Aus einer Lsg. von Tyrosin-u. Cystinchlorhydrat wird das erstere durch ein angesäuertes Gemisch von A. u. Butylalkohol vollständig extrahiert; eine gute Trennung beider Aminosäuren wird dadurch erreicht. Tyrosin u. Cystin wurden isoliert u. identifiziert. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 367—85. Johns Hopkins Univ., Pharm. Labor.)

WADEHN.

H. Jensen, Oskar Wintersteiner und Vincent du Vigneaud, Versuche über kristallisiertes Insulin. IV. Die Isolierung von Arginin, Histidin und Leucin. (III. vgl. vorst. Mitt.) Kristallisiertes Insulin wurde mit 25% H₂SO₄ hydrolysiert u. Arginin, Histidin, Leucin u. Lysin isoliert u. identifiziert. Nach der Methode von KOESSLER u. HANKE wurde der %-Geh. an Histidin auf 2,6 geschätzt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 387—95. Johns Hopkins Univ. Pharm. Labor.)

WADEHN.

Oskar Wintersteiner, Vincent du Vigneaud und H. Jensen, Versuche über kristallisiertes Insulin. V. Die Verteilung des Stickstoffs im kristallisierten Insulin. (IV. vgl. vorst. Mitt.) Insulin wurde hydrolysiert u. das Hydrolysat nach der VAN SLYKE-Methode aufgearbeitet. Der N verteilt sich auf die einzelnen Fraktionen bezogen auf getrocknetes Insulin: 9,58% NH₃-N, 2,42% Humin-N, 6,60% Arginin-N, 6,08% Cystin-N, 7,60% Histidin-N, 2,76% Lysin-N, 56,30% NH₂-N im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung, 8,31% Nicht-NH₂-N im Filtrat. Daraus berechnet sich ein Geh. des Insulins von 3,22% Arginin, 8,16% Cystin, 4,40% Histidin u. 2,26% Lysin. — Würde aller S für Cystin berechnet, so wären 11,88% Cystin vorhanden, u. zwar in der Basenfraktion 6,83 u. in der Aminosäurenfraktion 5,55%. Nach FOLIN-LOONEY (SULLIVAN) finden sich in der Basenfraktion 6,4 (5,5), in der Aminosäurenfraktion 3,7 (unter 1%). Der S ist also nur zu 2/3 als Cystin zugegen u. ist in der Aminosäurenfraktion in einer unbekanntenen eine Disulfidbindung enthaltenden Verb. vorhanden, die die FOLIN- aber nicht die SULLIVAN-Rk. gibt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 397—411. Johns Hopkins Univ., Pharm. Lab.)

WADEHN.

Francesco Nicola, Analyse eines Blasensteins von ungewöhnlicher Zusammensetzung. Beschreibung der Unters. eines Blasensteins, der ganz aus Cystin u. wenig Feuchtigkeit bestand. (Giorn. Farmac. Chim. 77. Nr. 6. 7—15.)

OTT.

Rutherford Birchard Hayes Gradwohl und Ida E. Gradwohl, Blood and urine chemistry. St. Louis, Mo.: C. V. Mosby 1928. (542 S.) 4°. Lw. \$ 10.
 Kurt Heymann, Chimiothérapie par voie buccale avec l'arsenic. Paris: J.-B. Bailliére et fils 1928. (134 S.) 8°.

E₅. Tierphysiologie.

Karl Kuhn, *Neues von der Hypophyse*. Vf. bespricht die Zusammenhänge zwischen Hypophyse u. Wachstum, die Wrkg. des Hypophysins auf die Froschhaut u. seine Anwendung in der Geburtsilfe. (Ümschau 32. 229—32.) SIEBERT.

Otfried O. Felner, *Weitere Erfahrungen über die Wirkung des Menformons auf die Brustdrüse. Erwiderung auf den gleichnamigen Aufsatz von Laqueur, Borchardt, Dingemans und de Yongh*. Erwiderung auf die Arbeit von LAQUEUR, BORCHARDT, DINGEMANS u. DE YONGH (C. 1928. I. 2184). (Dtsch. med. Wchschr. 54. 922. Wien.) FRANK.

F. Merke und Th. Huber, *Über kombinierte Jod- und Schilddrüsenwirkung im Kaulquappenversuch*. Jod wirkt bei Hyperthyreosen günstig, also hemmend auf den Einfluß des Thyroxins. Werden Kaulquappen mit Schilddrüsensubstanz u. mit dieser + LUGOLScher Lsg. behandelt, so tritt die Metamorphose bei der letzteren Gruppe später auf, das Wachstum wird weniger verzögert u. die Lebensdauer erhöht. Andererseits verleiht Schilddrüsenfütterung den Kaulquappen eine erhöhte Gifffestigkeit gegen tox. Joddosen. (BRUNS Beiträge zur klinischen Chirurgie 140. 432—43. Sep.) WADEHN.

N. Podkaminsky, *Anwendung von Adrenalin bei der Untersuchung der Gastro-enteroanastomose*. Adrenalin stellt ein differenzialdiagnost. Mittel bei der Unters. der Gastroenteroanastomose dar. Gleichzeitig mit der Erschlaffung der Magenwände u. Beseitigung der Spasmen ruft es einen Pylorusschluß hervor u. läßt somit nur einen Ausgang aus dem Magen offen. Adrenalin kann zur Feststellung der Funktionsfähigkeit des Pylorusmuskels verwendet werden, was bei parapylor. Verwachsungen wie bei Carcinom des Pylorusteils des Magens von Bedeutung ist. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 962. Charkow, Univ.) FRANK.

Mario Chio, *Die Wirkung des Adrenalins auf das isolierte Herz*. Die Arbeit des Herzens erleidet unter der Wrkg. von Adrenalin 1:100 000 bis 1:10 000 000 dieselben Veränderungen, wie sie durch sehr leichte zirkuläre Kompression des Sinus u. der Herzohren hervorgerufen werden. (Arch. Pharmacol. sperim. 45. 44—48.) OTT.

L. E. Bayliss, E. A. Müller und E. H. Starling, *Die Wirkung von Insulin und Zucker auf den respiratorischen Quotienten und den Stoffwechsel des Herz-Lungenpräparats*. Die Lungen werden durch Druckveränderung in dem Intrapleuralraum mit einer bestimmten an O₂ u. CO₂ konstanten Luftmischung ventiliert. O₂ wird ergänzt, CO₂ entfernt. Der Brustkorb wird nach Operation bei Maximalinspiration luftdicht geschlossen, so daß in ihm Herz u. Lungen luftdicht geborgen sind. Der alveolare Kohlensäuredruck wird auf ungefähr 5% der Atmosphäre gehalten, ebenso wie die Gasmischung, mit der ventiliert wird. Die genaue analyt. Methode muß im Original eingesehen werden. — Der respirator. Quotient des Herz-Lungenpräparats ist höchstens 0,95, möglicherweise ist er an sich 1,0. — Zufuhr von relativ großen Mengen Insulin u. von Traubenzucker erhält das Herz-Lungenpräparat lange Zeit in gutem Zustand. Ohne Insulin braucht man enorme Konz. Traubenzucker. Fügt man dann Insulin zu, so verschwindet der Traubenzucker außerordentlich schnell, vorausgesetzt, daß die Zuckerkonz. größer als 0,5% ist. Weder Insulin, noch Traubenzucker wirken spezif. auf den Stoffwechsel. Ihre Umwandlung entspricht der Tätigkeit des Herzschlagvol. (Journ. Physiol. 65. 33—47. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

R. Bodo und H. P. Marks, *Die Wirkung von Insulin auf die durchblutete Säugetierleber*. Es wird ein neuer Durchblutungsapp. für die Leber beschrieben. Die Durchblutung erfolgt durch die Leberarterie u. die Pfortader unter einem Druck von 100 bzw. 15 mm Hg. — Es wurde eine DALE-SCHUSTER-Pumpe benutzt, das Blut strömte zuerst in ein Reservoir u. von dort aus durch die Schwerkraft in die Pfortader. So erreicht man, daß im Pfortaderkreislauf keine Pulsation ist. Das Blut wurde in Leberarterie u. Pfortader der Einfachheit halber arteriell gehalten. Bei Präparierung u. Isolierung der Leber wurde der arterielle Zustrom nicht unterbrochen, so daß die Leber keinen O₂-Mangel leidet. — Es fand sich bei der Durchströmung Glykogenspeicherung nach Verschwinden des zugeführten Insulins. Insulinzugabe bringt die Glykogenspeicherung entweder zum Stillstand oder bewirkt Abbau. Adrenalin bewirkt Abspaltung des Glykogen, die auch durch vorherige Beigabe von Insulin nicht verhindert wird. — Die

Lebern von hungernden oder mit Fett gefütterten Tieren verhalten sich gleich. (Journ. Physiol. 65. 48—62. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) F. MÜLLER.

J. H. Burn und **H. W. Ling**, *Wirkung von Insulin auf die Acetonurie*. Bei mit Fett gefütterten Ratten wechselt die Acetonkörperausscheidung mit den Jahreszeiten. Sie ist hoch im Sommer, niedrig im Winter. Insulin steigert die winterliche Ketonurie, u. zwar von 2—4 Tagen. Im Sommer findet nach Insulininjektion 2 Tage später eine mehrere Tage dauernde Zunahme der Ketonurie statt. — Im Winter steigt das Leberglykogen der mit Fett gefütterten Ratten von 0,1—0,4% auf 1,5—2,0% in 4—5 Tagen, ohne daß das Muskelglykogen abnimmt oder die N-Ausscheidung im Harn zunimmt. Durch Insulin wird diese Zunahme der Glykogenablagerung in der Leber 1—2 Tage verzögert, d. h. also gleichzeitig mit Zunahme der Ketonurie. (Journ. Physiol. 65. 191—203. London, Pharm. Lab. of the Pharmaceut. Soc. of Great Britain.) F. MÜLLER.

Labbé, Floride Nèpveux und **Hiernaux**, *Der Einfluß des Insulins auf die Störungen im Stickstoffstoffwechsel beim schweren Diabetes*. Die Veränderungen im N-Geh. des Blutes bei schwerem Diabetes (Zunahme des Aminosäure-N) werden durch Insulinbehandlung beseitigt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1384—86.) OPPENHEIMER.

Marcel Labbé, Floride Nèpveux und **Hiernaux**, *Insulineinfluß auf die Störung des Fett-Lipoid-Stoffwechsels beim schweren Diabetes*. Auf Insulinbehandlung verschwinden die Acetonkörper aus dem Blut des schweren Diabetikers, die Alkalireserve steigt zu n. Werten an; das Cholesterin nimmt in der Regel ab (selten auch Anstieg beobachtet); Lecithin verhält sich wie Cholesterin. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1445—46.) OPPENHEIMER.

A. Gürber und **Otto Geßner**, *Weitere Untersuchungen über Antithyreoidin-Moebius*. An Larven von Frosch u. Kröte wurde gefunden, daß das wirksame Prinzip des *Antithyreoidin-MOEBIUS* (MERCK) in A. u. Ä. n. l. ist, durch Belichtung oder Erhitzen auf 56° nicht abgeschwächt wird, nicht dialysiert, bei Eiweißfallung adsorbiert wird u. irgendwie mit dem Eiweiß chem. u. physikal. verbunden ist. Die *Euglobulin*-Fraktion des Präparates hat antithyreoidische Wrkg., nicht die Albumin- oder Pseudoglobulinfraktion. Auch n. Hammelserum hemmt die Metamorphose, aber viel schwächer als *Antithyreoidin-MOEBIUS*. Phenol 1:20000 bis 40000 beschleunigt sie. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 129. 370—79. Marburg, Pharmakol. Inst.) F. MÜLLER.

A. Zimmern, *Die hydratisierende Wirkung des Natriumions und die Kataphorese*. Die kathod. Hydratation beim Stromdurchgang durch den Organismus oder bei der Elektrolyse von Blut *in vitro* beruht nicht auf Kataphorese, sondern auf den hydrophilen Eigg. des Na⁺. Hierdurch wird die Theorie des Hydratisierungsvermögens des Na⁺ in der Physiopathologie der Ödeme gestützt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1281—82.) KRÜGER.

J.-J. Rouzard und **L.-C. Soula**, *Zucker und Cholesteringehalt des Blutes nach Unterbindung der Lebervenen*. Die Hyperglykämie nach Lebervenenunterbindung geht wahrscheinlich auf die Sperre, die durch die Unterbindung auch das Insulin trifft, zurück. Der Cholesteringeh. nimmt ab. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1378—80.) OPPENHEIMER.

R. J. S. Mc Dowall, *Der Einfluß des Säurenbasengleichgewichts auf die Aktivität der Blutgefäße*. Verd. Säuren oder Alkalien erweitern oder verengen die Blutgefäße. Das hängt von dem jeweiligen Zustand des Tonus der Gefäße u. von anderen gerade vorliegenden äußeren Bedingungen ab. (Journ. Physiol. 65. 25—32. London, Kings Coll. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

Giovanni Lo Monaco, *Die Glykolyse im nicht koagulierbaren Morphinblut*. Nach Injektion von *Morphin* in die Mesenterialvenen des Hundes bleibt das Blut unkoagulierbar u. zeigt eine erhebliche Hyperglykämie. Das glykolyt. Vermögen des Blutes nach Morphineinspritzung ist deutlicher als dasjenige des n. Blutes bei demselben Tier vor der Injektion. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 1—6.) OTT.

E. Nicolas und **J. Lebduška**, *Biochemische Studie über den Einfluß der Sulfurierung*. (Vgl. E. u. G. NICOLAS, C. 1925. II. 1367.) *Thioharnstoff* hemmt im Gegensatz zu *Harnstoff* die Blutgerinnung u. wirkt stärker hämolyt. als jener. Mit 5% Lsg. erhält man in 10 Min. totale Hämolyse. *Thioharnstoff* ist sehr wenig giftig. 1 g/kg mit der Duodenalsonde eingeführt, bewirkt nur eine vorübergehende Blutdrucksenkung. Bei intravenöser Injektion töten 10 g/kg den Hund, 11 g/kg das Kaninchen. *Harnstoff* ist nach der Literatur giftiger. Die diuret. Harnstoffwrkg. ist beim *Thioharnstoff* noch vorhanden, aber in viel geringerem Ausmaß. Bei duodenaler Zufuhr

von Thioharnstoff reagiert die Leber mit stärkerem Gallenfluß. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1441—43.)

OPPENHEIMER.

H. Vincent, *Über einige nichtkolloidale Substanzen mit kryptotoxischen Eigenschaften*. Unter geeigneten Bedingungen (wechsellndes Mischungsverhältnis, verschieden lange Einw. bei 39°) wird Tetanustoxin durch Zusammenbringen mit *Phenyl-dimethylpyrazolon*, *Phenyl-dimethyl-dimethylaminopyrazolon*, *Na-Salicylat* oder durch *Na-Salze der Benzoesäure*, *Hippursäure*, *Buttersäure*, *Brenztraubensäure* so entgiftet, daß mehrfach tödliche Dosen unwirksam werden. Dabei wird aber das Blut des mit den Mischungen behandelten Tieres antitox. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1175—77.)

OPPENHEIMER.

Russell E. Davis, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Hühnerharns*. Hühnerharn enthält 59—69% des Gesamt-N als Harnsäure-N. — NH_3 -N: 15—19%, Harnstoff-N: 9—11%, Creatin u. Creatinin-N: 7—9%. — Harnstoff, Creatin u. Creatinin werden sehr wahrscheinlich in der Cloake rückabsorbiert. — Man kann also nicht aus der Harnsäure den Gesamt-Harn-N ableiten. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 509—13. Labb. of agric. Chem. and Physiol. Ohio-State Univ.-Columbus.)

F. MÜLLER.

Hans Schulten, *Acidität von Magensaft und Urin in ihrem Zusammenhang untereinander und mit dem Säure-Basen-Gleichgewicht des menschlichen Körpers*. Es wurde an einer großen Reihe von Kranken untersucht, ob u. inwieweit aus der Urin-pH-Tageskurve Schlüsse auf die HCl-Sekretion des Magens gezogen werden dürfen. Vf. verfolgte den Verlauf der Urinacidität in 24 bzw. 48 Stdn. Es ergab sich, daß die n. Urin-pH-Kurve mit der HCl-Sekretion des Magens in Beziehung steht, es wäre auch sonst ihr gesetzmäßiges Vork. beim Normaciden u. ihr Fehlen bei Anziden nicht zu erklären. Die HCl-Absonderung ist nicht die einzige Ursache der Schwankungen, ebensowenig folgt jeder HCl-Bldg. zwangsläufig ein Alkalischerwerden des Urins. Regelmäßige Alkaliurie nach den Mahlzeiten spricht mit großer Wahrscheinlichkeit für vorhandene HCl-Sekretion, Fehlen der Zacken in den pH-Kurven schließt HCl-Sekretion so gut wie sicher aus. (Münch. med. Wchschr. 75. 898—901. Hamburg, Univ.)

FRANK.

H. L. White und **J. Rabinowitsch**, *Chemische und polarimetrische Beobachtungen über Traubenzucker und Salzlösungen, die aus Thiry-Vella-Darmschlingen entnommen sind*. Nach 10 Min. langem Verweilen in der Darmschlinge zeigt eine 2%ig. Lsg. von Traubenzucker in dest. W. während $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. keine Multirotation. (Keine chem. Beeinflussung zuvor!) Es konnte keine γ -Glucose konstatiert werden (gegen HEWITT u. PRYDE, Journ. biol. Chemistry 14. 395.). In 5 von 6 Proben war die Cu-Red. höher als die Rechtsdrehung. 3-mal war eine links drehende Substanz, die nicht reduziert, vorhanden, einmal eine nicht reduzierende. — Wenn zu den Traubenzuckerlsg. Stoffe mit der gleichen opt. Drehung u. Reduktionskraft vor Einbringen in den Darm gegeben waren, stimmten Drehung u. Red. überein. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 449—54. St. Louis, Dept. of Physiol. Med. School of Med.)

F. MÜLLER.

A. Raatz, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedenartigen Eiweißes auf die Legetätigkeit der Hühner*. Die Höchstleistung wird von Legehühnern erreicht bei kombiniertem Mais-Proteinfutter u. animal. Futter, wie Fischmehl, Fleischmehl oder Trockenbuttermilch. Einseitige Ernährung verringert die Legeleistung. Trockenbuttermilch kann wegen des Preises nicht als alleiniger Eiweißzusatz benutzt werden, ist aber wegen der Schmackhaftigkeit u. des Gehalts an Milchsäure u. a. als Zusatz in kleiner Menge geeignet, außerdem hält sie unbegrenzt. Fleischmehl mit hohem Fettgehalt ist sehr empfehlenswert u. sollte, wenn es an Mineralsalzen fehlt, durch Mischen mit Grünfutter, Knochenstrot oder Austern u. Muschelschalen ergänzt werden. — Auch Fischmehl ist gut, aber nur wenn es guten Geschmack hat. Am bequemsten ist ein Gemisch der verschiedenen tier. Eiweißfuttermittel. (Archiv f. Geflügelkunde 1. 19 Seiten Sep.)

F. MÜLLER.

S. L. Smith, *Vitamin B. Eine Nomenklaturfrage*. Vitamin B war ursprünglich das wasserlösliche, appetitfördernde, wachstumbeschleunigende Vitamin, von MC COLLUM das „wasserlösliche B-Vitamin“ genannt, niemals das antineurit. Vitamin — es sei denn, daß beide Substanzen ident. sind. Da letzteres aber thermolabil, das Vitamin B sensu strictiori thermostabil ist, müssen wohl 2 verschiedene Körper vorliegen, die vielleicht eng miteinander verknüpft sind. Die Verss., diese Verknüpfung in der Nomenklatur zum Ausdruck zu bringen, haben zu einem heillosen Durcheinander geführt. Für den thermolabilen Faktor laufen z. Zt. die Namen: „Vitamin B“, „F“, „antineurit.“, „B-F“, „B₁“, „antineurit. Vitamin B“; für den thermo-

stabilen: „P-P-Faktor“, „Vitamin G“, „P-P“, „Vitamin B sensu strictiori“, „Wachstumsvitamin“, „antipellagr. Vitamin“. Des Vf. Vorschlag geht dahin, unter Vitamin B den ursprünglichen Begriff MC COLLUMS festzuhalten u. als Unterteilung von Vitamin B die Vitamine F u. G zu nehmen, ersteres als den thermolabilen antineurit., letzteres als den thermostabilen, vielleicht antipellagr. Anteil von B. (Science 67. 494—96.)

OPPENHEIMER.

F.-V. v. Hahn, *Carnolactin als neues Antirachitikum. Carnolactin*, eine aus bestrahlter Milch u. Rindfleisch hergestellte Fleischcreme (K i b o, G. m. b.H., Frankfurt a. M.), verbindet die Vorteile eines Fleischextraktes (Appetitanregung) mit der wachstumsfördernden u. antirachit. Wrkg. bestrahlter Milch. (Münch. med. Wchschr. 75. 947—49. Hamburg, Eppendorfer Krankenh.)

FRANK.

Joseph Gehrt, *Praktische Erfahrungen mit Vigantol. Vigantol* bewährte sich theapeut. bei Kindern mit florider Rachitis u. prophylakt., insbesondere auch bei Zwillingen u. Frühgeburten sehr gut. Wichtig ist eine ausreichende Dosierung, Schädigungen wurden nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 956—58. Elberfeld, Städt. Krankenanstalten.)

FRANK.

I. G. Knoflach, *Behandlung der Knochenbrüche mit bestrahltem Ergosterin*. Durch Zufuhr von D-vitaminreichen Medikamenten (*Vigantol*) konnte eine Zunahme der Menge u. Kalkdichte des Kallus bei Frakturen der langen Röhrenknochen erzielt werden. (Wien. klin. Wchschr. 41. 739—40. Innsbruck, Univ.)

FRANK.

Georg Rosenow, *Zur Behandlung der perniziösen Anämie mit Leberdiät*. Bei der Behandlung der perniziösen Anämie bewährte sich besonders gut eine Kombination der Leberdiät mit *Vigantol*. (Pharmaz. Ber. 3. 72—74. Königsberg, Univ.)

FRANK.

Lucie Randoin, *Ein Vergleich des Einflusses von Fetten und Zucker in der Nahrung auf die Entwicklung einer B-Avitaminose*. Bei Vitamin-B-Mangel sind die unter n. Bedingungen calor. äquivalenten Mengen von Zucker u. Fett nicht gleichwertig. Ratten, die eine calor. ausreichende, B-vitaminfreie Nahrung erhalten, in der einmal Zucker vorhanden, ein andermal der Zucker durch Fett ersetzt ist, gehen mehrere Tage früher an der Vitaminose zugrunde, wenn das Fett fehlt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1438—41.)

OPPENHEIMER.

G. Litareczek, *Oxydationsprozesse, die in dem System Plasma (Serum)/Ferricyankali vorkommen*. In Fällen von schwerer Anämie mit deutlicher Lipämie kann man bei Kaninchen mit Hilfe der Ferricyankaliummethode u. des BARCOFTSchen Differentialmanometers wegen des Vorhandenseins reduzierender Stoffe keine konstanten Maximalzahlen für die O₂-Bindung bekommen. Diese O₂-Zehrung kommt im Gesamtblut, im Plasma wie im Serum vor. Ohne Zusatz von Ferricyankalium trat diese O₂-Abnahme nicht ein. Ferrocyanid ist ohne Wrkg. Entfernt man aus dem Serum die Lipoide, so sinkt die Zehrung auf $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$, so daß also ein Rest von Autooxydation bestehen bleibt. Andererseits zeigt der Ä.-Extrakt selbst geringen O₂-Verbrauch. Tut man aber die Fette des Ä.-Extrakts wieder zum Serum hinzu, so bekommt man stärkere O₂-Zehrung, immerhin weniger als anfangs. — Verdünnen der Fette wirkt viel stärker als Verdünnen des Ferricyanids. — Kaliumpermanganat wirkt wie Kaliumferricyanid. — Auch bei n. Kaninchen findet sich diese Erscheinung, ebenso wie beim Menschenblut. Sie ist gesteigert im patholog. Blut. — Die Zehrung war stärker nach Einnahme eines fettreichen Frühstücks als vorher. — Es folgt daraus für die O₂-Best. nach der Ferricyanidmethode, daß sie in Fällen von Lipämie nicht genau sein kann, u. daß je schneller die Analyse gemacht wird, sie um so besser ist. — Hämoglobin aktiviert die im Ä.-Extrakt fast inaktiv gewordenen Lipoide. Es besteht eine Analogie zwischen Ferricyankalium u. Hämoglobin, indem beide oxydativ wirken können, möglicherweise wegen ihres Fe-Geh. Hämoglobin hat also auch die Eig., als oxydativer Katalysator mit den Geweben zu funktionieren. Andererseits haben vielleicht die Lipoide einen bedeutsamen Einfluß auf den Abbau des Hämoglobins. (Journ. Physiol. 65. 1—14. Cambridge, Physiol. Lab.)

F. MÜLLER.

Hugh Mac Lean und William J. Griffiths, *Die Faktoren, die die Salzsäurekonzentration während der Magenverdauung beeinflussen*. Während der Verdauung im Magen sinkt bekanntlich die HCl-Konz. u. steigt die NaCl-Konz., auch ohne daß alkal. Fl. aus dem Dünndarm in den Magen zurücktritt. Sollte dies in geringer Menge vorkommen, so hat es einen nur unbedeutenden Einfluß auf die Regulierung der Acidität des Mageninhalts. — Das Sekret des n. Magens enthält Cl in ungefähr derselben Konz. wie im Blut. Ein Teil des Cl wird als HCl, ein Teil als neutrales Chlorid abgesondert.

Das Verhältnis dieser beiden Cl-Formen schwankt in verschiedenen Verdauungsstadien. (Journ. Physiol. 65. 63—76. St. Thomas' Hosp. Med. Unit. Labb.) F. MÜLLER.

Hugh Mac Lean, William J. Griffiths und B. W. Williams, Variationen der Acidität und des Gesamtlorgehalts im Sekret des isolierten Pawlowschen Magens bei Hunden. (Vgl. vorst. Ref.) Der isolierte Magen verhält sich genau wie der n. menschliche Magen: Mit Beginn der Verdauung Zunahme der Säurekonz., dann starker Fall. Nach der Verdauung fast Fehlen von HCl. — Der gesamte Cl-Gehalt bleibt während der ganzen Verdauungszeit fast konstant. Man sieht also auch hier Abnahme der Säure u. dementsprechend Zunahme von NaCl, wie im n. Magen. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Regurgitation von Galle oder Darmsaft nicht erforderlich ist, um die Acidität zu dämpfen. (Journ. Physiol. 65. 77—82. London, St. Thomas' Hosp. Med. Unit. Labb.) F. MÜLLER.

A. Boedeker und P. Junkersdorf, Tierexperimentelle Untersuchungen über die stoffwechselphysiologische Wirkung des Synthalins mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Organanalyse. Bei Hunden erfolgt am ersten Tag nach der *Synthalin*-Einspritzung Blutzuckeranstieg um wenige mg-% im Verlauf der ersten 7 Stdn. Die Steigerung war nach Subcutaninjektion etwas größer. Nach 12 Stdn. sinkt der Blutzucker unter die N. Am zweiten *Synthalin*tag ist der Anstieg meist geringer als am 1. Tag, doch betrug er nach Subcutaninjektion einmal 20 mg-%. Ungefähr dasselbe Bild zeigt sich am 3. Tag. — Der Eiweißstoffwechsel wie der Wassergeh. wichen nicht stark von der Norm ab, doch schwankte der Wassergeh. des Blutes erheblich. — Die Bluteindickung war bei subcutaner Injektion ziemlich erheblich. Die Analyse der Organe ergab trotz reichlicher, calor. vollwertiger Nahrung fast vollkommenen Glykogenschwund in der Leber (1,9% bei einem Tier, bei 3 anderen im Mittel 0,032%, d. h. weniger als nach 11-tägigem Hungern). Der Fettgeh. der Leber betrug 25%, während n. 7,74% sind. Das Lebergewicht war relativ geringer u. die Trockensubstanz etwa 28% gegen n. 33%. Der Pigmentgeh. war hoch. In den Harn tritt Pepton über. *Synthalin* scheint primär den Darm zu schädigen, sekundär die Leberzellen. Die Störung in der Leber ist danach eine Peptonwrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 129. 354—66. Bonn, Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

R. Bodo und H. P. Marks, Die Beziehung von Synthalin zum Kohlehydratstoffwechsel. Bei Kaninchen verursacht *Synthalin* Sinken des Blutzuckers, nach 50 mg bis zu hyperglykäm. Krämpfen meist in der 5. bis 6., seltener schon in der 2. Stde. — Im durchströmten Muskel beschleunigt *Synthalin* das Verschwinden des Traubenzuckers. Dieser wird nicht verbrannt u. auch nicht in Glykogen verwandelt. Der respirator. Quotient steigt über 1, der Milchsäuregehalt des Blutes nimmt zu. — Bei intakten Tieren wird die Leber nach *Synthalin* glykogenfrei u. reagiert nicht mehr auf *Adrenalin*. *Synthalin* ist ein Leberzellgift u. außerdem ein Kreislaufgift. (Vgl. STAUB, Verhandl. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankheiten 1927, Wien.) (Journ. Physiol. 65. 83—99. London, Nat. Inst. for Med. Res.) F. MÜLLER.

Theodor Brugsch und Hans Horsters, Studien über intermediären Kohlehydratumsatz. XXI. Mitt. *Über Glykose-, Milchsäure- und Phosphorsäurebildung in der Leberaufschwemmung unter dem Einflusse von Insulin.* (XX. vgl. C. 1927. I. 131.) Die in der I. Mitt. von BRUGSCH, BENATT, HORSTERS u. KATZ (Biochem. Ztschr. 147. 117) mitgeteilten Verss., die einen Unterschied zwischen insulinisierter u. nicht-insulinisierter Leber ergeben hatten, wurden wegen der entgegengesprechenden Ergebnisse von CHAIKOFF an großen Versuchsreihen wiederholt. Unter statist. Berücksichtigung der durchschnittlichen Fehlerbreite der Bestst. wurde gefunden, daß mit Insulin in der Mehrzahl der Verss. eine Abnahme der Red.-Werte erfolgt, die nicht auf vermehrte Oxydation u. Milchsäureblgd. oder Phosphatveresterung oder Mutierung des Zuckers beruht. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 147—63. Berlin, Lab. d. II. med. Klinik, Charité.) LOHMANN.

Tsukio Ibuki, Studien über intermediären Kohlehydratumsatz. (Brugsch und Horsters.) XXII. Mitt. *Versuche über Bildung von Milchsäure in der Leber aus Apfelsäure, Fumarsäure, Maleinsäure.* (XXI. vgl. vorst. Ref.) Nach der Methodik der XIII. Mitt. (vgl. NARITA, C. 1926. I. 2376) werden bei der Leberdurchblutung (Hund) weder Apfelsäure noch Fumarsäure noch Maleinsäure in Milchsäure umgewandelt. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 164—71. Berlin, Lab. d. II. med. Klinik, Charité.) LOHM.

Y. Harada, Studien über intermediären Kohlehydratumsatz. (Brugsch und Horsters.) XXIII. Mitt. *Milchsäurebildung in der Leber nach Durchströmungsversuchen mit d-Fructose.* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Die n. wie die pankreasdiabet. Leber bilden

in Durchströmungsverss. mit *d*-Fructose mehr Milchsäure als mit Glucose. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 172—77. Berlin, Lab. d. II. med. Klinik, Charité.) LOHMANN.

Paul Radt, Studien über intermediären Kohlehydratumsatz. (Brugsch und Horsters.) XXIV. Mitt. Über die mangelnde Beeinflussbarkeit der Mutarotation der Glucose und *d*-Fructose durch Insulin. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Die Mutarotation von Glucose u. Lävulose wird durch Insulin weder in wss. oder Ringerlsg., phosphat- oder alkalihaltiger Lsg. beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 178—96. Berlin, Lab. d. II. med. Klinik, Charité.) LOHMANN.

Frank P. Underhill und **Alice Dimick**, Der Einfluß von Arsenikalien auf die Schwefelausscheidung. Subcutane Injektion von Arseniklsg. verursacht bei Hunden eine Steigerung des neutralen S, bei peroraler Zuführung ist dieser Anstieg unregelmäßig. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 359—65. New Haven, Conn., Yale Univ.) WADEHN.

G. P. Grabfield und **Emily Knapp**, Der Einfluß von Salicylaten auf den Stickstoffstoffwechsel mit besonderer Berücksichtigung des Kations des Salzes. Li-, Na- u. K-Salicylat wurden in Mengen von 6,6 mg pro kg 3-mal am Tage Gesunden bei bestimmter Kost (2500 kal, $\frac{2}{3}$ g Eiweiß pro kg, 2000 ccm Fl.) gegeben. In allen 3 Fällen stieg der Gesamt-N, Gesamt-S, anorgan. S um 10% im Harn, die Harnsäure um 30%. Die Vermehrung des Gesamt-N trat nach Na-Salicylat fast sofort, nach dem entsprechenden K-Salz erst nach 2 Tagen ein. Die Ausscheidung der Harnsäure erfolgte am schnellsten nach Li-Salicylat. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 341—45. Boston, Mass., Psychop. Hosp.) WADEHN.

R. Hock, Zur Kasuistik der Jekorin- und Guaninablagerung in tierischen Organen. Bericht über die Unters. einer von BONGERT als Jekorinmilz bezeichneten Milz. Jekorin ist eine Verb. von Lecithin u. Glucose. In der Milz wurde ein Guaninegehalt von ca. $\frac{1}{2}$ % gefunden, während P in einer Menge von 0,3% nachgewiesen werden konnte. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 38. 281—83. Berlin, Tierärztliche Hochsch.) FRANK.

L. Taranowitsch, Zur Frage des Einflusses geistiger Ermüdung auf die Ausscheidung organischen Phosphors durch den Harn. Der SYMMERSsche Koeffizient, Verhältnis von organ. P zu anorgan. P im Harn, war bei 4 Versuchspersonen am Ende von Schuljahren bzw. Semestern höher als nach den Ferien. (Biochem. Ztschr. 194. 461—65. Minsk, Lab. f. Biochemie, Weißruss. Staatsuniv.) LOHMANN.

A. R. Free und **A. Hemingway**, Der Sauerstoffverbrauch der Niere. Die Methode beruht auf der Methode von BAINBRIDGE u. EVANS in der Modifikation von STARLING u. VERNEY. Der O₂ wurde dadurch gemessen, daß ein bekanntes Vol. reinen O₂ in den geschlossenen Lungen-Herzkreislauf gebracht wurde. CO₂ wurde mit Natronkalk kontinuierlich entfernt, so daß die Vol.-Abnahme den O₂-Verbrauch des die Lungen passierenden Blutes anzeigt, der durch einen KROGH-Spirometer registriert wurde. — Der O₂-Verbrauch der Niere schwankt zwischen 0,03—0,20 ccm pro g Nierengewebe pro Min. Mit steigender Zunahme der Harnmenge u. der Cl-Konz. im Harn, wie es bei der durchströmten isolierten Niere allmählich auftritt, nimmt der O₂-Verbrauch zu. — Auch Steigerung des arteriellen Druckes von etwa 80 auf 125 mm steigert den O₂-Verbrauch um das 3—4-fache. — Zusatz geringer Mengen Hypophysenextrakts steigert den O₂-Verbrauch des Herzens unwesentlich. Dagegen nimmt der O₂-Verbrauch der Niere um etwa 50% ab. Gleichzeitig sinkt die Harnmenge u. steigt im Harn NaCl. (Journ. Physiol. 65. 100—08. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜ.

Myra K. Beattie, **J. Bell** und **T. H. Milroy**, Die Fermentprozesse im Säugetier-skelettmuskel. Im ausgepreßten Muskelsaft oder in NaCl-Extrakten aus Muskelfasern, deren Saft entfernt worden ist, beginnen die fermentativen Umwandlungen, die zum Abbau des Glykogens, zur Veresterung u. Glykolyse führen, erst, wenn man eine alkal. Phosphatlsg., die Glykogen enthält, zumischt. — Wenn man salzhaltige oder ähnliche Extrakte aus Muskelfleisch, die nach der MEYERHOFschen Methode hergestellt sind, in Bicarbonatlsg. bei 22—45° stehen läßt, so entstehen äquivalente Moll. von Phosphorsäure u. Milchsäure aus der Abspaltung der Hexosediphosphorsäure. Setzt man allein Glykogen hinzu, so bildet sich bei 22° ein Gemisch von Ester u. Milchsäure in äquimolekularer Menge. Bei 37° ist die absol. Menge beider geringer, aber das äquimolekulare Verhältnis bleibt bestehen. Bei 45° hört die Esterbdg. auf, aber die diastat. Wrkg., die Abspaltung der vorhandenen Hexosediphosphorsäure, geht weiter vor sich. Tut man Phosphat zur glykosehaltigen Mischung, so ist bei 22° die Veresterung vorherrschend, bei 37° geringer u. die Bldg. von Milchsäure größer als bei 22°. Bei 45° hören beide Prozesse auf, aber die diastat. Wrkg. ist immer noch vorhanden. — Bei

Ggw. von NaF findet man nur Esterbdg., u. zwar mehr als sonst. — Der Anstieg der Acidität begleitet die Esterbdg. mit oder ohne Entstehung von Milchsäure. — Bei Pufferung in nächster Nähe des Neutralpunktes findet man Esterbdg. infolge Entstehung von Estern, deren Dissoziationskonstante größer ist als die der Orthophosphorsäure. Bei $p_H = 6,5-5,5$ ist sie noch stärker. Bei $p_H = 6,5-7,5$ scheint Ester zu entstehen aus Säuren mit einer relativ niedrigeren Dissoziationskonstante. (Journ. Physiol. 65. 109—45. Belfast, Physiol. u. Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Philip Eggleton und Grace Palmer Eggleton, *Weitere Beobachtungen über Phosphagen*. (Vgl. C. 1927. II. 1368.) Phosphagen ist die in beträchtlichen Mengen im ruhenden willkürlichen Muskel vorhandene Substanz, ein Phosphorsäureester, der außerordentlich schnell zu Phosphorsäure hydrolysiert wird. Der andere Bestandteil ist vielleicht Kreatin. Die flinken Muskeln, wie der Gastrocnemius von Frosch u. Kaninchen, sind in Ruhe reicher an Phosphagen als die trägeren Muskeln. — Das Verschwinden von Phosphagen im ruhenden Muskel bei anaeroben Bedingungen geht nicht parallel der Bldg. von Milchsäure. Das erste ist schon sehr stark geschwunden, bevor die Milchsäurebdg. einsetzt. — Phosphagen wird gespalten bei Ermüdung oder Muskelstarre, oder bei Ggw. von Bicarbonat mit oder ohne NaF bei 37°. Dabei wird eine der verschwundenen Menge entsprechende Menge Kreatin frei. — Bei 37° u. Ggw. von NaF findet man im Muskelbrei bisweilen Umwandlung von anorgan. in organ. Phosphat. Diese Umwandlung fehlte, wenn die untersuchten Muskeln kein Phosphagen enthielten. Bei der Erholung des ermüdeten Muskels, die bei Ggw. von viel O₂ schnell einsetzt, geht der Wiederaufbau von Phosphagen sehr schnell vor sich, u. zwar schneller als der Aufbau von Glykogen aus Milchsäure. — Ein Teil des bei Muskeltätigkeit hydrolysierten Phosphagens geht in anorgan. Phosphat, der Rest in säurel. organ. Phosphorsäureester über. Bei Ggw. von NaHCO₃ u. NaF werden nur diese Phosphorsäureester gebildet. Der gesamte säurel. P bleibt konstant. — Der bei der Ermüdung gebildete Phosphorsäureester ist ident. mit dem EMBDENSCHEN Lactacidogen. (Journ. Physiol. 65. 15—24. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Elisio Milheiro, *Über den Ursprung des Ammoniak im Harn*. Der Ursprung des Harn-NH₃ soll in den Aminosäuren des Blutes liegen, die während ihrer Passage durch die Nieren desaminiert werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 869—70. Porto, Lab. d. chem. Biolog. d. med. facultat.) REWALD.

William Robinson, *Beziehung der hydrophilen Kolloide zur Winterhärte von Insekten*. Best. des freien u. gebundenen W. in verschiedenen Insektenarten bei niedrigen Temp. nach der Schmelzwärmemethode von THOENES (C. 1925. II. 658) ergab ähnliche Beziehungen zwischen gebundenem W. u. Winterhärte, wie sie NEWTON (C. 1924. II. 2345) bei Pflanzen beobachtet hatte. Bei Abkühlung auf -14° nimmt die winterharte Callosamia promethea an freiem W. ab, an adsorbiertem oder gebundenem W. zu, der Gesamt-W.-Geh. bleibt konstant; eine ziemlich neutrale Phyllophage ändert bei -1,5° (nahe der Grenze ihrer Beständigkeit) ihren Geh. an freiem u. gebundenem W. prakt. nicht; der nicht winterharte Sitophilus granarius verliert bei 0° an gebundenem W., während das freie W. zunimmt u. das Gesamtgewicht, wahrscheinlich wegen lebhafter Respiration dauernd fällt. Bei der Promethea sank der Gefrierpunkt des freien W. nicht unter -2,5°, daß die Insekten trotzdem nicht froren, beruht offenbar hauptsächlich auf der im Körper bei der Imbibition entwickelten Wärme. Die Abnahme des gesamten W. bei Sitophilus granarius weist auf eine Änderung der Kolloidstruktur des Protoplasmas hin, die vielleicht zu Synärese u. Umwandlung von gebundenem W. in freies W. führt. — Wahrscheinlich beruht die Winterhärte teilweise auf den Adsorptionserscheinungen. Das gebundene W. scheint den elektr. Strom nicht zu leiten. Die Vorteile der Umwandlung des freien W. in die gebundene Form bei Annäherung des Winters werden besprochen. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 199—218. St. Paul [Minnesota], Univ. of Minnesota.) KRÜGER.

Henriette Gorodissky, *Über die anaerobe Resynthese von Phosphokreatin nach der Reizung isolierter Froschmuskeln*. Das Phosphokreatin (Phosphagen) nimmt unter der Einw. einer kurz dauernden tetan. Reizung isolierter Froschgastrocnemien stark ab (vgl. EGGLETON, C. 1927. II. 1368). Bei der nachträglichen Erholung in O kann Phosphokreatin in erheblichem Maße wieder aufgebaut werden. Nach genügend schonender Reizung erfolgt der Wiederaufbau auch unter anaeroben Bedingungen. Ist die Reizung weniger schonend, so folgt in H-Atmosphäre keine Resynthese. Die Best. der Phosphokreatinphosphorsäure in den mit 5%_{ig}. Trichloressigsäure enteiweißten Muskelextrakten erfolgte nach FISKE u. SUBBAROW (C. 1927. II. 2079) mit Hilfe eines neuen Dubosq-

Colorimeters der Firma LEITZ-Wetzlar. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 261—91. Frankfurt, Univ.)

GUGGENHEIM.

Elisio Milheiro, *Wirkung des Lithiums auf die durch Veratrin hervorgerufene Kontraktion des gestreiften Muskels*. Li wirkt der kontrahierenden Aktion des Veratrins entgegen. Die Intensität dieser Wrkg. ist abhängig von der Konz. des Veratrins, aber sie ist im allgemeinen viel geringer als diejenige der anderen Metalle, wie K, Ca u. Mg. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 871—72. Porto, Physiol. Lab. d. med. Facultat.) REW.

Elisio Milheiro, *Wirkung der Kombinationen Li-K und Li-Ca auf die durch Veratrin hervorgerufene Kontraktion des gestreiften Muskels*. Im Anschluß an die Wrkg. von Li allein (vgl. vorst. Ref.) wurde die Wrkg. obiger Kombinationen untersucht. Hierbei findet eine einfache Addition statt. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 872. Porto, Physiol. Lab. d. med. Facultat.)

REWALD.

H. Dorlencourt, *Wirkung des Thoriums auf die Fixierung des mineralischen Phosphors im Organismus*. Weiße Ratten zeigten nach täglichen Gaben von wss. Th-Acetatlgg. (1—5 mg, 10—30 Tage) eine erhebliche, der gesamten erhaltenen Th-Menge annähernd proportionale Abnahme des P-Geh. der Knochen bei im wesentlichen n. Ca-Geh.; das Skelett wies dabei keine pseudo-rachit. Dystrophie auf. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1282—84.)

KRÜGER.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie*. Januar bis Dezember 1927. (Ztrbl. inn. Med. 48 [1927]. 673—93. 705—22. 1058—68. 1089—98. 1106—23. 49 [1928]. 1—9. 17—42. 298—313. 329—37. 393—400. Bonn.) PFLÜCKE.

Wilfrid Marshall, *Farbenvision nach intravenöser Injektion von Santonin*. Bericht über eigentümliche nach Santonin Gaben auftretende Farbvisionen — violetter u. gelber Qualität — bei geschlossenen u. offenen Augen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 189—203. Aberdeen, Univ., Departm. of Pharm.)

WADEHN.

Ubaldo Sarmartino, *Über die Bedeutung der hypoglykämischen Wirkung einiger vegetabilischer alkoholischer Extrakte und über ihre Natur*. Die alkoh. Extrakte einiger Gramineen, wie *Poa prat.*, ferner von *Spinacia Oleracea*, *Cichorium Endivia*, *Beta vulg.*, subcutan injiziert, verursachen nur eine sehr leichte Senkung der Glykämie bei Kaninchen auch bei sehr beträchtlichen Dosen, eine sehr bedeutende Senkung jedoch bei Diabetikern mit nachfolgender Verminderung der Glykosurie u. einer bemerkenswerten Toleranz gegen Kohlehydrate. Die Wrkg. dauert einige Zeit an, auch nach Aussetzen der Behandlung. Eine günstige Wrkg. auf die Ketonurie fehlt den Extrakten. Die Identität der biolog. Wrkg. der Extrakte mit derjenigen der Vitaminsubstanzen weist darauf hin, daß die Wrkg. der Extrakte in Beziehung steht zu den in der Extraktlg. vorhandenen Vitaminsubstanzen. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 7—32.) OTT.

Vittorio Susanna, *Experimentaluntersuchungen über das Fehlen der Gewöhnung an Morphiu und die gleichwirkenden Opiumpräparate*. Wenn man Hunde mit Morphiu oder Opiumpräparaten allein behandelt, tritt Gewöhnung ein; gibt man aber gleichzeitig *Hyoscyamin* oder *Scopolamin*, so bleibt diese aus. Morphiu ruft eine weniger starke Narkose hervor, als die Opiumpräparate; von diesen ist das Pantergon (Erba) das wirksamste. Die Toxizität des Morphins u. der Opiumpräparate wird durch *Hyoscyamin* u. *Scopolamin* verstärkt. (Arch. Farmacol. sperim. 45. 33—43.) OTT.

Elbert C. Cole, *Naphthalingebrauch zur Narkotisierung der Regenwürmer*. Zur Abkürzung der Vorbereitungszeit von biolog. Anfängerkursen, in denen mit Regenwürmer gearbeitet wird, empfiehlt sich die Verwendung von *Naphthalin* in 95% A., da eine vollkommene Erschlaffung der Ring- u. Längsmuskulatur erreicht wird, die auch bei der Nachbehandlung für die Präparation erhalten bleibt. (Science 67. 493 bis 493.)

OPPENHEIMER.

Louis Lewin, *Über ein neues Narcoticum und Heilmittel. Banisterin, C₁₃H₁₂ON₂*, ist ein mit Harmin chem. ident., von diesem jedoch toxikolog. verschiedenes Alkaloid, das in gewissen Lianen der Malpighiaceengruppe im Nordwesten des Amazonasgebietes vorkommt; das Alkaloid wurde von E. MERCK aus dem Pflanzenmaterial gewonnen; es ist wl. in Ä. u. krystallisiert aus A. u. Ä. in glänzenden Prismen vom F. 256—257°. F. des *Hydrochlorids* 264°. Die Erregungswrkg. am Affen u. Hunde ist ein außerordentlich starker Bewegungsdrang. Zittern u. Krämpfe beherrschen das Wirkungsbild bei Injektion von 0,005—0,05 g des *Hydrochlorids*. Die Atmung ist beschleunigt, Pupillen sind erweitert. Beim Hunde ist die Erregung so stark, daß er für tollwütig gehalten werden könnte. Bei Kopfgrippe sind mit Banisterin beachtenswerte Resultate erzielt worden. (Chem.-Ztg. 52. 357. Berlin.) SIEBERT.

Franz Ertl, *Paranoval als wirksames Mittel bei Hyperemesis gravidarum*. *Paranoval*,

eine Kombination von Veronal-Na mit Phosphaten (Na_2HPO_4) zu gleichen Teilen. In diesem Präparat kommt der bittere Geschmack des Veronals nicht zur Empfindung, weil er durch den Phosphatzusatz paralytisiert wird, ohne daß die narkot.-hypnot. Wrkg. wesentlich beeinträchtigt wird. Besonders gut bewährte es sich bei der Behandlung von Erbrechen bei Schwangeren. (Wien. med. Wchschr. 78. 749. Linz a. d. Donau, Landes-Frauenklinik.) FRANK.

Wilhelm Vierhuff, *Beitrag zur Behandlung mit Hexophan*. *Hexophan* bewährte sich bei der Behandlung von rheumat. Muskel- u. Gelenkerkrankungen, wo es Schmerzen u. Schwellungen schnell beseitigte. Auch bei akuten Gelenkrheumatismus u. bei der Gicht leistete es gute Dienste. (Pharmaz. Ber. 3. 69—70.) FRANK.

Georg Zachariae, *Zur therapeutischen Verwendung des Phosphors*. Vf. konnte mit *Tonophosphan* bei einer großen Reihe von Patienten bei der Behandlung allgemeiner Erschöpfungszustände u. konstitutioneller Schwäche sehr gute Erfolge erzielen. Er nimmt an, daß die Wrkg. dieses P-Präparats an das Vorhandensein der Vitamine gebunden ist u. daß die Unwirksamkeit des Tonophosphans einen Indicator für die Verarmung des Organismus an Vitaminen abgibt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 920. Wald-Sieversdorf, Märk. Sanatorium.) FRANK.

Rudolf Fleckseder, *Gebräuchliche Diuretika und ihr Anwendungsgebiet für den praktischen Arzt*. Übersicht über die gebräuchlichsten Diuretika. Vf. gruppiert diese in W., Salze, Theobromin- u. Theophyllinpräparate, Herzmittel, Hg-Verbb. u. Schilddrüsenpräparate. Es werden ferner die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete der Diuretika kurz besprochen. (Wien. klin. Wchschr. 41. 816—18.) FRANK.

Wilfried Cohn, *Die Kalkbehandlung der Serumkrankheit und anderer urtikarieller Hauterkrankungen im Kindesalter mit Sanocalcin*. Klin. Bericht über *Sanocalcin* (Herst. GOEDECKE & Co., Berlin), eine 1%ig. Lsg. von Calciumglycerophosphat u. Calciumlactophosphat. Intramuskulär angewandt, bewährte es sich gut bei der Behandlung der Serumkrankheit u. bei urtikariellen Hauterkrankungen der Kinder. (Therapie d. Gegenwart 69. 256—59. Berlin, Städt. Kinderkrankenh.) FRANK.

Drewitz, *Sulfosalicylsäure gegen geschwürige Prozesse, Dekubitus und Ulcera cruris*. *Sulfosalicylsäure* ist ein ausgezeichnetes Desinfizens, das die Granulationsbildg. u. Überhäutung von Geschwüren u. Ulcera cruris in ausgezeichneter Weise befördert. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 921—22. Breslau.) FRANK.

M. Okuda, *Solarsontherapie bei Anämie*. Nach klin. Verss. des Vfs. bewährte sich *Solarson* als bestes As-Präparat. (Pharmaz. Ber. 3. 76—77. Nagasaki, Univ.) FRANK.

Ernst Laqueur und A. P. W. Münch, *Über ein Leberextrakt (Pernämon) zur Behandlung der perniziösen Anämie*. Mit dem Leberextrakt *Pernämon*, das in Deutschland unter dem Namen *Degewop* (Herst. Ges. f. wissenschaftl. Organpräparate Degewop, Berlin) in den Handel kommt, wurden bei einer Reihe schwerer Fälle von perniziöser Anämie sehr gute Erfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 951—52. Amsterdam, Univ.) FRANK.

Kurt Ochsenius, *Nebenerscheinungen beim Gebrauch von Istizin*. Vf. berichtet über zwei Fälle, bei denen nach Einnahme von *Istizin* recht unangenehme Nebenwrkgg. beobachtet wurden. Er mahnt zu einer gewissen Vorsicht. (Münch. med. Wchschr. 75. 949. Chemnitz.) FRANK.

Max Soldin und Fritz Lesser, *Weitere Erfahrungen mit Spirozid bei Säuglingssyphilis*. Mit *Spirozid* konnten Vff. bei Behandlung der Säuglingssyphilis recht gute Erfolge erzielen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 958. Berlin-Wilmersdorf, RUDOLF MOSSE-Heim.) FRANK.

Gunnar Johnson, *Hexeton, das wasserlösliche Campherpräparat*. *Hexeton* ist in allen den Fällen, wo eine schnelle Campherwrkg. gewünscht wird, dem Campheröl vorzuziehen. Die Wrkg. ist nicht von so langer Dauer wie die des Öles, dafür aber stärker u. schneller eintretend. (Pharmaz. Ber. 3. 70—72. Ullevål, Krankenh.) FRANK.

Chas. C. Haskell, *Über den Einfluß des Chinidins auf Unregelmäßigkeiten des Herzschlags nach Digitalis*. Durch tox. Gaben von Digitalis bei Hunden verursachte Herzstörungen können durch 10—20 mg Chinidinsulfat pro kg Tier behoben werden. Das Chinidin wirkt z. T. über den Vagus, denn wenn dieser durch Atropin oder Durchschneidung ausgeschaltet, ist wesentlich geringerer Effekt zu verzeichnen u. z. T. direkt auf das Myokard. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 223—34. Richmond, Medic. College of Virginia.) WADEHN.

A. E. Livingston, *Weitere Versuche über den Einfluß kleiner Mengen von vaso-konstriktorischen Substanzen auf die Niere*. Durchströmungsverss. an Nieren bei

Kaninchen ergeben, daß Zuführung von Adrenalin (0,2 cem 1:100000), Pituitrin (0,1 cem 1:100), BaCl₂ (0,75 mg) folgende Effekte auslösen: Der Blutdruck steigt, das Nierenvolumen wächst, der Blutstrom zur Niere vermindert sich während die Harnabsonderung zunimmt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 81—88. Pennsylvania, Labor. of Pharm., Univ.)

WADEHN.

R. Beutner, *Die elektromotorische Wirkung von Arzneimitteln als Ursache ihrer Giftigkeit. II. Die chemische Natur der Gewebsbestandteile, die die Bioelektrizität hervorgerufen.* (I. vgl. C. 1928. I. 2107.) Man kann die EK. des Systems: [—konz. Salzlsg./symm. u. geschädigte Pflanzenteile/verd. Salzlsg. +] bei grünen Pflanzen gut messen. Dabei zeigt sich, daß Änderung in der Salzkonz. ähnlich wirkt wie bei gewissen in W. unl. Stoffen (Fettsäuren u. ähnlichen Säuren). Eiweißkörper verhalten sich anders. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die bioelektr. Ströme hauptsächlich durch Lipide hervorgerufen werden. — Vf. wendet sich gegen Einwände von HÖBER, da die EK. von *Propylamin* u. Salzsäure oder ähnlichen Salzen auf Gewebe u. Lecithin ähnlich sind. HÖBER hat Lecithin selbst nicht untersucht, sondern nur flüchtige Öle, die man nicht dem Lecithin gleichsetzen darf. — Der sog. „Eiweißeffekt“ von HÖBER kann mit *Agar*, *Stärkepaste* oder *Kaolin* auch hervorgebracht werden. Er ist ein „W.-Effekt“. A. u. Ä. bewirken umgekehrt elektromotor. Änderung bei Lecithin u. bei W.-haltigen Kolloiden. Die meisten Gewebe ähneln den lecithinhaltigen Kolloiden. — Alle Tatsachen vertragen sich mit der Anschauung, daß hauptsächlich die Lipide die Ursache der Bioelektrizität sind. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 101—13. Louisville, Univ., Dept. of Physiol. and Pharmacol.) F. MÜLLER.

R. Beutner, *Die elektromotorische Wirkung von Arzneimitteln als Ursache ihrer Giftigkeit. III. Die elektromotorische Wirkung von Alkaloiden auf die Gewebe, verglichen mit ihrer Wirkung auf Eiweißkörper, Lipide und Öle.* (II. vgl. vorst. Ref.) *Alkaloidsalze* erzeugen bei den meisten in W. unl. Fl., wie Ölen, negative EK. als zentrale Leiter gegenüber KCl u. NaCl, dagegen positive mit Kolloiden als zentrale Leiter. Der Froschmuskel verhält sich vielfach wie Kolloide, doch sieht man auch in anderen Fällen eine Wrkg., die den Ölen ähnelt. Vf. schließt daraus, daß in den Geweben Stoffe vorhanden sind, die sich elektromotor. wie Öle verhalten. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 115—20. Louisville, Univ., Dept. of Physiol. and Pharmacol.) F. MÜLLER.

C. A. Dragstedt und **V. F. Lang**, *Atmungsstimulantien bei akuter Cocainvergiftung von Kaninchen.* Die Krämpfe nach Cocainvergiftung können durch Hypnotica gemildert u. aufgehoben werden; die Schonung, die so auch das Zentralnervensystem erfährt, führt zu einer Resistenzerhöhung gegen Cocain. Wenn die Krämpfe unterdrückt werden, erfolgt der Tod bei weiter gesteigerten Cocainosen durch Atemstillstand. Es wurden daher cocainvergifteten Kaninchen, die gleichzeitig mit Hypnotica behandelt worden waren, verschiedene Mittel subcutan injiziert, die das Atemzentrum reizen: Atropinsulfat 0,5—1,0 mg/kg Kaninchen, Strychninsulfat 0,2—0,4 mg/kg, α -Lobelin 1 bis 10 mg/kg, Homocampein 25—100 mg/kg u. Coffeincitrat 10—20 mg/kg. Besonders günstig erwies sich die Kombination Hypnotikum + Atropin + Lobelin; derart behandelte Tiere ertrugen Cocainosen von 250 mg/kg, während bei nicht behandelten 150 mg Cocain 50% tötete. — Atropin erwies sich auch ohne Hypnotikum als resistenzsteigernd. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 215—22. Chicago, Northw. Univ. Med. School.)

WADEHN.

David I. Macht und **Wilton C. Harden**, *Über die Giftigkeit des Mercurochroms allein und in Kombination mit Glucose.* Reines Mercurochrom ist weniger giftig als früher angegeben. Die mittlere tödliche Dosis für Kaninchen liegt bei 30 mg pro kg. Die Dimercuriverb. ist erheblich giftiger. Mischungen des Mercurochroms mit Glucose werden besonders gut vertragen. Da beim Stehen aus diesen Mischungen Hg ausgeschieden wird, müssen sie gleich nach Anfertigung injiziert werden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 321—39. Baltimore, Chem. a. Pharm. Res. Lab.) WAD.

Ellen Lichtenstein, *Somnifervergiftung.* Es wird über einen Vergiftungsfall bei einer 35-jährigen Frau berichtet, die in selbstmörderischer Absicht 12 cem *Somnifen* getrunken hatte. Die Frau wurde gerettet. Vf. weist aber darauf hin, daß *Somnifen* kein harmloses Mittel ist u. nur in kleineren Gesamtmengen verordnet werden sollte. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 921. Chemnitz, Städt. Nervenheilstalt.) FRANK.

J. Fleischer, *Morphinvergiftung bei einem 7-wöchigen Säugling.* Bericht über einen Vergiftungsfall bei einem 7-wöchigen kräftigen Säugling, dem in Form von Stuhlzapfchen mindestens 1,5 Zentrigr. *Morphium* per anum eingeführt wurden.

Durch Mastdarmspülungen u. Zufuhr von Kaffee konnten die bedrohlichen Erscheinungen überwunden werden. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 921. Wien-Hietzing.) FRANK.

R. Bierich und K. Kalle, *Untersuchungen über das Zustandekommen der bösartigen Geschwülste. V. Der Gehalt von normalen und Tumorgewebe an freiem Cystein.* (IV. vgl. C. 1928. I. 1066.) Bei unmittelbarer „Fixierung“ mit Chloressigsäure ist die Sullivanrk. von n. epithelialen u. Muskelgeweben negativ, nur im Nierengewebe positiv. Die Rk. wird in allen Geweben positiv, wenn diese längere Zeit an der Luft gealtert sind. Eine Ausnahme hiervon ist die Nebenniere, bei der die Sullivanrk. auch am gealterten Gewebe versagt. Die bisher untersuchten bösartigen menschlichen Geschwülste verhielten sich wie die n. tier. Gewebe. Bäckereihefe gibt unter den gewöhnlichen Bedingungen keine Sullivanrk. Nebennierenextrakt enthält außer Glutathion noch eine andere, in saurer Lsg. J verbrauchende Substanz. (Ztschr. physiol. Chem. 175. 292—99. Hamburg-Eppendorf, Krebsinst.) GUGGENHEIM.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Eschenbrenner, *Neue Erfahrungen mit Cenomasse Zyma.* Die Unterss. zahlreicher Pillenvorschriften unter Verwendung von Cenomasse ergaben fast in allen Fällen völlig einwandfrei haltbare u. zerfallende Pillen. In einigen Fällen empfiehlt Vf. außer Cenomasse Zusatz von Extr. Faec. spiss. in Verb. mit Laminaria plv. (Kreosotpillen, Thigenolpillen u. a.). Durch die Unterss. wird die besondere Eignung der Hefeextrakte zur Pillenbereitung bestätigt. (Pharmaz. Ztg. 73. 701—03. Hamburg, Krankenhaus-Apotheke St. Georg.) L. JOSEPHY.

M. Bridel und M. Desmarest, *Über die Anwendung des Schnellperkolationsverfahrens zur Zuckereextraktion beim Baumwollenölkuchen.* Wiederholte Behandlung des Ölkuchens mit 60% sd. A. Vorgang entsprechend früheren Angaben (BRIDEL u. BAREL, C. 1925. II. 1470). (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 510—21.) OPPENHEIMER.

—, *Chinarinde aus Uganda.* Zwei Chinarinden aus Uganda von *Cinchona succirubra* u. *Cinchona robusta* wurden im Imperial Institute auf ihren Gehalt an Gesamtalkaloiden u. besonders an Chinin untersucht. *Cinchona succirubra* enthält bei 6,5% Gesamtalkaloiden nur 1,5% Chinin, *Cinchona robusta* bei 6—7% Gesamtalkaloiden 3—4% Chinin. (Bull. Imp. Inst. London 26. 17—22.) BRAUNS.

W. R. Bond und E. W. Gray, *Der angebliche Einfluß des polarisierten Lichtes auf die Zerstörung von Digitalis.* Die Wirksamkeit von Digitalispräparaten wird durch Bestrahlung von gewöhnlichem u. polarisiertem Licht nicht wesentlich verändert. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 351—58. Richmond, Virginia, Med. College.) WADEHN.

L. Rosenthaler, *Zur Kenntnis der Handelspräparate des Hexamethylentetramins.* (Ein Beitrag zur Morphologie chemischer Arzneimittel.) Von 6 im Handel befindlichen Hexamethylentetraminpräparaten entsprachen 5 auf Grund der chem. Unters. den Anforderungen des D. A.-B. 6. Es bedarf jedoch die Prüfung des D. A.-B. 6 auf HCl mit AgNO₃ einer Präzisierung; u. zwar schlägt Vf. vor, statt „einiger“ Tropfen AgNO₃-Lsg. nur „einen“ Tropfen zu verwenden (bei 5 Tropfen schon entsteht eine Fällung einer Ag-Verb. des Hexamethylentetramins). — Die untersuchten 6 Proben zeigten große Unterschiede bei der makroskop. u. mkr. Unters. Es sind die Unters. Ergebnisse von *Urotropin*, *Hexatropin* u. 4 verschiedenen Hexamethylentetraminarten beschrieben. Danach trifft die Angabe des D. A.-B., daß Hexamethylentetramin ein kristallin. Pulver sei, nur auf die unansehnlichen Präparate zu. *Urotropin* u. *Hexatropin* sind keine Pulver. (Apoth.-Ztg. 43. 653—54. Bern, Univ.) L. JOS.

W. Peyer und H. Imhof, *Über Pektin.* Allgemeines über Pektine; Beschreibung ihrer Darst. aus Apfel- u. Citronenschalen. — Ein von der Firma KLOPPER über sandtes Pektin bestand aus einem fast weißen, feinen, leichten, trockenen, voluminösen, geruch- u. geschmacklosen Pulver. Rk. schwach sauer. Unl. in organ. Lösungsmm. In W. quillt es unter Bldg. einer kolloidalen Lsg. Geh. an Mineralstoffen 0,9%, l. in verd. HCl. Trockensubstanz 88%; freie Säure (berechnet als Apfelsäure) 1,1%. Durch Anschütteln mit A. u. Zufügen von W. wurden Pektinschleime hergestellt; Prüfung mit dem STICHSchen Glasviscosimeter. Auf Grund seiner ungeheuren W.-Aufnahmefähigkeit schlagen Vff. eine 5%ig. Pektinlsg. als fettfreie Salbengrundlage vor. Weitere Verwendungsmöglichkeiten: zu Emulsionen mit äth. Ölen; zur Erhöhung der W.-Aufnahmefähigkeit von Vaseline durch Zusatz von Pektin. Ferner zur Herst. von Puderpräparaten, zur Herst. von Mitteln gegen Fettsucht, da es Fl.

aus den Gewebesäften anzieht; als Blutstillungsmittel, zur Herst. schnell zerfallender Tabletten usw. Hinweis auf die hämostat. Wrkg. der Pektinkörper. (Apoth.-Ztg. 43. 613—14. Halle.)

L. JOSEPHY.

Th. Sabalitschka, *Studien über die Beziehung zwischen Wirkung auf Mikroorganismen und chemischer Konstitution von p-Oxybenzoesäurederivaten*. Allgemeines über die Beziehung zwischen Konstitution u. physiol. Wrkg. — Gesetzmäßigkeiten in der Beziehung zwischen chem. Konstitution u. Wrkg. lassen sich feststellen, wenn die vergleichenden Unterss. mit demselben Mikroorganismus von möglichst gleicher Virulenz u. unter sonst gleichen Vers.-Bedingungen ausgeführt werden. — Nach Unterss. des Vf. hat die im allgemeinen als unwirksam bezeichnete *p-Oxybenzoesäure* auf Hefegärung eine schwächere Wrkg. als die *Salicylsäure*, jedoch eine stärkere als *Phenol*. Ähnlich verhält sich die baktericide Wrkg. dieser drei Stoffe gegen *Staphylococcus pyogenes aureus*, ermittelt nach der Keimträgermethode mit Batistläppchen. Es wirkt also die *p-Oxybenzoesäure* im Gegensatz zu Literaturangaben baktericid. Die baktericide Wrkg. des Phenols bleibt bei der Einführung der Carboxylgruppe in die *p*-Stellung zum Hydroxyl erhalten u. wird verstärkt, nur die Giftwrkg. auf den tier. Organismus wird aufgehoben. — Vf. prüfte ferner die Wrkg. von Estern der *p-Oxybenzoesäure* u. Derivv. auf Mikroorganismen, besonders auf *Staphylococcus pyogenes aureus*. Die Stoffe wirkten in verschiedenen Konz. verschiedene Zeiten auf an Batistläppchen angetrockneten *Staphylococcus* ein; die Wrkg. wurde mit der von Phenol verglichen u. danach der Wrkg.-Grad bestimmt. Es wurden wss. bzw. alkoh.-wss. Lsgg. geprüft von: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Allyl-p-oxybenzoat*, ferner *Methyl- u. Äthyl-p-methoxybenzoat, Äthyl-p-äthoxybenzoat, Anissäure*, ferner die *Methyl- bis Allylester der m-Chlor-p-Oxybenzoesäure*. Bei den Estern der *p-Oxybenzoesäure* zeigte sich Ansteigen des Wrkg.-Grades mit der steigenden Größe des Alkyls vom Methyl- bis Benzylester. Propyl-, Isopropyl- u. Allylester zeigen keine besonderen Unterschiede, also keine gesteigerte Wrkg. durch die Doppelbindung. Durch Verätherung der Phenolgruppe wird die Wrkg. gesteigert. Die Ester der *m-Chlor-p-Oxybenzoesäure* wirken durchweg stärker als die der chlorfreien Säure; Ansteigen vom Methyl- bis Isoamylester, dann Abfallen bis Benzylester. Bei Veresterung der *p-Oxybenzoesäure* mit *Glycerin* fällt der Wrkg.-Grad. Das *Dichlorhydrin-p-oxybenzoat* zeigte stark baktericide Wrkg. *Glucosidverätherung* bei der *p-Oxybenzoesäure* u. ihrem Methylester veränderte den Wrkg.-Grad wenig, bei der *m-Chlor-p-Oxybenzoesäure* jedoch stark abfallende Wrkg. — Die baktericide Wrkg. wird beeinflusst vom Verhältnis der W.- u. Lipoidlöslichkeit der Stoffe. Bei in W. wenig l. Estern lassen sich durch Anwendung eines Gemisches der Ester die zur Abtötung innerhalb kurzer Zeit notwendigen Konz. in wss. Lsgg. erreichen. Die Ester können ihre Löslichkeit auch gegenseitig steigern. Zusatz von Seife kann entweder die Wrkg. herabsetzen oder erhöhen (event. ermöglichen). — Sind die Mikroorganismen nicht an Läppchen angetrocknet, sondern im Nährmedium vorhanden, so kann sich der Wrkg.-Grad der Stoffe verändern. Auch hier Zunahme der Wrkg. mit ansteigendem Mol.-Gew. des Alkyls innerhalb der Esterreihe; jedoch ist die Wrkg. der freien Säuren stark herabgesetzt gegenüber den Estern. Die Wrkg. der Ester ist vom Nährmedium weit weniger abhängig als die Wrkg. der Säuren; auch wenn die OH-Gruppe der Ester durch Alkali gebunden ist, bleibt die Esterwrkg. Der Methylester der *p-Oxybenzoesäure* läßt sich durch Schmelzen mit Zucker in k. W. zur Lsg. bringen; aus einer Esterzuckermischung ohne zu schmelzen scheidet sich jedoch der Ester wieder ab; beim Einlegen von Eiern in letztere machte sich nach einiger Zeit ein Estergeschmack bemerkbar; bei der Lsg. aus der Schmelze nicht. — Hinweis auf die wissenschaftliche u. prakt. Bedeutung der Unterss. (Apoth.-Ztg. 43. 670—73.)

L. JOSEPHY.

Wolters, *Die Einrichtung von Blausäureentwesungskammern in gewerblichen Betrieben*. Schilderung der Voraussetzungen für die Genehmigung zur Einrichtung von Blausäure-Entwesungskammern. (Zentralblatt Gowerbehigiene Unfallverhüt. 15. 151 bis 152. Hamburg.)

SPLITTGERBER.

R. Fetscher, *Vergleichende Prüfung chlorhaltiger Desinfektionsmittel*. Die Arbeit kann als Ergänzung zu einer ähnlichen Veröffentlichung von HILGERS (C. 1928. I. 2196) angesehen werden. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 20. 78—82. Dresden, Hyg. Inst. d. Techn. Hochsch.)

SPLITTGERBER.

A. Leseurre, Fontenay-sous-Bois, Frankreich, *Sterilisierverfahren*. Teilref. nach F. P. 32906; vgl. C. 1928. I. 2970. Nachzutragen ist: Bei der Sterilisation chirurg. Instrumente legt man in das Druckgefäß mit A. oder CH_2O befeuchtete Stoffe. Der Dampfbehandlung kann eine Behandlung mit anderen antisept. Dämpfen oder Gasen folgen. (E. P. 286 239 vom 9/7. 1927, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 1/3. 1927.) KÜHLING.

John Edmund Driver and George E. Trease, The Chemistry of crude drugs. London: Longmans 1928. (166 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

Carl Faurholt, Om Farmakopæens uorganiske Stoffer og om kvantitativ Analyse til Brug for Apotekdisciple. København: Farmaceutisk Laereanstalt 1927. (40 S.) 2.25.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Neue Veraschungsöfen*. Kurze Beschreibung von 2 elektr. mittels Siliciumstäben beheizten Tiegelöfen mit Schamottegehäuse u. Blechmantel mit Asbestisolation von 70 bzw. 80 mm Durchmesser u. 65 bzw. 80 mm Höhe, in denen man Temp. von 900—950° bzw. von 1200° erzeugen kann. Bezugsquelle: PAUL KLEES, Dusseldorf, Vorringer Straße 70. (Glas u. Apparat 9. 106—07.) BÖTTGER.

—, *Ein neuer Laboratoriumstrockenofen*. Beschreibung eines Wasserdampf-Trockenofens, dessen oberer Teil in eine an dem unteren Teil angebrachte Rinne paßt; diese ist mit Woodmetall gefüllt. Um den unteren Teil zur Reinigung von angesetztem Kalk u. Kesselstein auszuwechseln zu können, wird das darin befindliche W. bis zur Schmelztemp. der zur Dichtung verwandten, niedrigschm. Legierung erwärmt. Der obere Teil des Ofens läßt sich dann leicht aus der Rinne herausheben. In der Kälte ist der ganze App. transportabel, da dann die die Rinne ausfüllende Legierung fest ist. (Chem. Age 18. 385.) SIEBERT.

John K. Speicher and G. H. Pfeiffer, *Die Kugelfallmethode zur Messung der scheinbaren Viscosität von Nitrocelluloselösungen*. Messung der Viscosität von Lsgg. verschiedener Nitrocellulosearten nach der Kugelfallmethode in verschiedenen weiten Röhren ergab ebenso gut übereinstimmende Werte wie bei Ricinusöl. In demselben Rohr war das Verhältnis zwischen den Ablesungen mit Stahlkugeln von $\frac{1}{16}$ u. $\frac{5}{16}$ Zoll Durchmesser konstant u. unabhängig von der Nitrocelluloseart; mit steigendem Rohrdurchmesser nähert sich dieses Verhältnis rasch dem theoret., aus dem STOKESSchen Gesetz berechneten Wert. Das STOKESSche Gesetz gilt auch noch bei höheren als den prakt. benutzten Geschwindigkeiten. Das Verhältnis zwischen Fallzeit u. Ausflußzeit im Capillarviscosimeter ist von der Nitrocellulosekonz. weitgehend unabhängig, bei niedrig viscosen Sorten ist es dasselbe wie bei Ricinusöl, bei höher viscosen etwas kleiner. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 267—72. Kenvil [N. J.], Hercules Experimental Station.) KRÜGER.

H. E. Phipps, *Das Kugelfallviscosimeter und Plastizitätsmessung*. Wird für Kugeln mit gleichem Durchmesser aber verschiedener D. die Fallzeit gegen $d - \rho$ ($d = D.$ der Kugeln, $\rho = D.$ der Fl.) aufgetragen, so zeigt die Form der erhaltenen Kurve, ob eine viscose oder plast. Fl. vorliegt. Ricinusöl liefert eine Gerade (daraus $\eta^{25} = 7,10$), Celluloseacetatlg. eine durch den Nullpunkt gehende, gegen die ($d - \rho$)-Achse konvexe Kurve. Der Gebrauch des Kugelfallviscosimeters als Plastometer beschränkt sich auf den unteren Teil einer n. Plastizitätskurve. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 259—66. Rochester [N. Y.], Eastman Kodak Co.) KRÜGER.

P. M. Giesy and S. Arzooonian, *Ein neues schnelles Austrittsplastometer*. (Vgl. MONESS u. GIESY, C. 1926. I. 1244.) Kombination des früher beschriebenen Prinzips der Verwendung einer Hg-Säule zur Druckerzeugung mit dem Prinzip des Bürettenviscosimeters. Eine in einer Bürette befindliche Hg-Säule dient einerseits als Druckquelle, andererseits zur Messung der durch die Capillare geflossenen Menge des plast. Stoffes. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 253—58. Brooklyn [N. Y.], E. R. Squibb & Sons, Research Lab.) KRÜGER.

F. C. Vilbrandt and J. T. Dobbins, *Neues System von Gasabzügen in chemischen Laboratorien*. (Journ. chem. Education 5. 589—94. Chapel Hill [Nord-Carolina, Univ.]) BÖTTGER.

Jesse E. Day and Earl W. Walke, *Billiger Exsiccator*. Auf dem Boden eines 9,6 cm hohen, 5,8 cm weiten Präparatenzylinders, der durch eine aufgeschliffene, mittels eines Gemisches von Wachs u. Vaseline zu dichtende Glasplatte verschlossen

wird, ruht ein Quadrat. Stück Drahtnetz, dessen umgebogene Ecken als FüÙe dienen, u. dessen obere Fläche behufs Aufnahme eines Schmelztiegels nach unten eingedrückt ist. Als Trockenmittel dient ein fester Stoff, zumeist CaCl_2 . (Journ. chem. Education 5. 597. Columbus [Ohio], Univ.)
BÖTTGER.

K. Hickman und **D. Hyndman**, *Eine automatische Vorrichtung zum Mischen von Lösungen*. (Photogr. Industrie 26. 547—50. — C. 1928. I. 1978.) LESZYNSKI.

J. H. Hodges und **A. M. White**, *Notiz über die Reinheit des aus einem einfachen Gasentwickler ausströmenden Gases*. Mittels der Formel $C = 1 - e^{-V/V_0}$, in der V_0 das Gesamtvolumen des Entw.-Gefäßes u. des Reinigungssystems, V das Volumen des bis zu einer bestimmten Zeit entwickelten Gases u. e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, berechnen Vff. die Konzentration C des entweichenden Gasgemisches an entwickeltem Gas für verschiedene Werte von V/V_0 zwischen 0,5 u. 7 u. beschreiben einige Verss., für die die Kenntnis von C von Wichtigkeit ist. Für $V = 3 V_0$ u. $V = 5 V_0$ ist der Reinheitsgrad 95% bzw. 99,3% (Journ. chem. Education 5. 595—96. Ann Arbor [Michigan], Univ.)
BÖTTGER.

A. Gunder, *Stativ zur Elektrolyse mit einer rotierenden Elektrode*. Vff. gibt einige Verbesserungen des BÖTTGERSCHEN u. FISCHERSCHEN Stativs an (Elektroanalyt. Schnellmethoden, 2. Aufl. von A. SCHLEICHER). (Ztschr. analyt. Chem. 73. 444 bis 445. Charkow, Technolog. Inst.)
WINKELMANN.

E. M. Chamot und **C. W. Mason**, *Chemische Mikroskopie*. III. *Ihre Bedeutung für die Ausbildung von Chemikern*. (II. vgl. C. 1928. I. 2630.) An einer Reihe von Beispielen wird die Wichtigkeit der mikrochem. Rkk. für das Verständnis physikal.-chem. Erscheinungen dargetan. (Journ. chem. Education 5. 536—48. Ithaca [N. Y.], Cornell-Univ.)
BÖTTGER.

—, *Ein Supermikroskop für die Metallographie*. Beschreibung u. Abbildung des Davon-Super-Metalab-Mikroskopes mit 4000-facher Vergrößerung für Zwecke der Metallographie. (Chem. Age 18. 382.)
SIEBERT.

G. Woronkow und **G. Pokrowski**, *Über eine neue optische Methode zur Untersuchung von Körpern mit pulver- oder faserartiger Struktur*. Es wird auf eine Möglichkeit hingewiesen, welche die Struktur pulverförmiger Stoffe nach ihrem Reflexionsvermögen zu untersuchen gestattet. Auch Körper mit faserartiger u. geschichteter Struktur können in dieser Weise untersucht werden. Als opt. Charakteristik eines Körpers werden die Wahrscheinlichkeiten für die vier Ablenkungsmechanismen (Reflexion, Brechung, Totalreflexion u. Beugung) angesehen. Diese Größen werden zum mittleren Ablenkungswinkel in Beziehung gesetzt. Für eine Reihe von Körpern, die gleiche Struktur haben u. das Licht gleich absorbieren, deren Brechungsindices aber verschieden sind, können die Wahrscheinlichkeiten bestimmt werden, wenn die Werte der Intensität des reflektierten Lichtes gemessen sind. Vff. führen Messungen an mit verschiedenen Dispersionsmitteln getränkten dispersen Stoffen durch, wobei die Dispersionsmittel so gewählt wurden, daß sie alle möglichst gleich das Licht absorbieren, aber verschiedene Brechungskoeffizienten haben. Untersucht wurden: Kreide, Glaspulver (Teilchengröße $< 0,5$ mm), Glimmer, Filterpapier (10 Blätter aufeinander gelegt), Talk u. Seidenfasern; als Dispersionsmittel verwandt wurden: Luft, W., Glycerin, Anisol, CS_2 , Xylol, Nelken-, Kümmelöl. Bei Glimmer ist nur Reflexion festzustellen (dies kann durch die Plattenform der Teilchen erklärt werden), in den übrigen Fällen ist die Wahrscheinlichkeit der Reflexion u. Brechung die gleiche, die Wahrscheinlichkeit der Totalreflexion zweimal kleiner als die der Reflexion u. Brechung (dies kann dadurch erklärt werden, daß die Totalreflexion nur beim Austritt aus den opt. dichteren Elementen eintreten kann, die Reflexion u. Brechung aber beim Austritt u. Eintritt. In den meisten Fällen spielt die Beugung keine Rolle. (Kolloid-Ztschr. 45. 1—7. Moskau, Plechanoff-Inst. f. Volkswirtschaft.) LESZYNSKI.

Erich Müller und **Johannes Görne**, *Potentiometrische Stannometrie*. Die beschriebenen Verss. zeigen, wie sich SnCl_2 zur potentiometr. Titration einer Reihe von Metallen verwenden läßt. Die Titerlsg. wurde durch Lösen von $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in HCl unter N hergestellt u. unter diesem Gase aufbewahrt; auch die Titrationen fanden unter Abschluß von Sauerstoff statt. Die Resultate sind graph. wiedergegeben. Folgende Rkk. wurden studiert: 1. $\text{Sn}^{++} + \text{J}_2 \rightarrow \text{Sn}^{+++} + 2 \text{J}^-$; der Sprung ist scharf u. wenig von der Konz. abhängig. 2. $2 \text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow 2 \text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{+++}$; bei 18° gibt es keinen Sprung, einen sehr guten dagegen bei 75° . 3. $2 \text{HCrO}_4' + 14 \text{H}^+ + 3 \text{Sn}^{++} \rightarrow 2 \text{Cr}^{+++} + 8 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Sn}^{+++}$; in schwefelsaurer Lsg. ist der Potentialsprung unbedeutend,

in salzsaurer Lsg. sehr groß. 4. $2 \text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow 2 \text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{+++}$; benutzte Lsg. von Kaliumferricyanid: etwa $\frac{1}{10}$ -m. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; der Sprung ist stark von der Säurekonz. abhängig. 5. $2 \text{Au}^{+++} + 3 \text{Sn}^{++} \rightarrow 2 \text{Au} + 3 \text{Sn}^{+++}$; man erhält 2 Sprünge, den ersten nach Red. des Cl, den zweiten nach Red. des Au^{+++} zu Au (verwendete Lsgg.: $\frac{1}{8}$ -m. HAuCl_4 , $\frac{1}{50}$ -m. SnCl_2 , $\frac{1}{10}$ -m. HCl). 6. $\text{Pt}^{++} + 2 \text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{Sn}^{+++}$; bei 75° 2 scharfe Sprünge ($\frac{1}{25}$ -m. bzw. $\frac{1}{60}$ -m. H_2PtCl_6 [sets 1 ccm + 25 ccm H_2O + 2–3 ccm konz. HCl], $\frac{1}{50}$ -m. SnCl_2 , $\frac{1}{10}$ -m. HCl). 7. $\text{Hg}^{++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Hg} + \text{Sn}^{+++}$; es wurden verwendet: $\frac{1}{10}$ -m. SnSO_4 , $\frac{1}{2}$ -m. H_2SO_4 [5 ccm + 15 ccm m. H_2SO_4], $\frac{1}{10}$ -m. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, wobei sich Zinn neben Antimon bestimmen ließ. 8. $2 \text{MnO}_4 + 5 \text{Sn}^{++} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{++} + 5 \text{Sn}^{+++} + 8 \text{H}_2\text{O}$; benutzt wurden $\frac{1}{10}$ -m. KMnO_4 u. $\frac{1}{10}$ -m. SnSO_4 ; bei 18° u. in schwefelsaurer Lsg. entstand ein großer Potentialsprung. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 385–400. Dresden, Techn. Hochsch.) WINKELMANN.

Friedrich L. Hahn, *Die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und stark sauren Jodidlösungen in Gegenwart und bei Abwesenheit von Arsensäuren*. Für den sog. „Luftfehler“ bei jodometr. Titrationen macht Vf. katalyt. Wrkgg. von Metallsalzen (z. B. geringen Fe-Mengen) verantwortlich. Die Fehler lassen sich aber durch Zusatz von Phosphat vermeiden. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 412–13. Frankfurt, Univ.) WINK.

H. W. van Urk, *Die Bestimmung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration*. Erklärung der Grundlagen, Bestimmungsverf., Indicatoren, Puffergemische, Tabelle über Schätzung des pH von Magensaft mittels Methylviolett, Tropaeolin 00, Kongorot, Methylorange, Lackmus, p-Nitrophenol u. Neutralrot. (Pharmac. Weekbl. 65. 515 bis 527.) GROSZFELD.

Takayuki Somiya, *Einfacher Apparat zur Wasserbestimmung in Bleichpulvern, Gallerten usw.* Vf. verbessert den von DEAN u. STARK (C. 1920. IV. 307) u. KAFUKU beschriebenen App. zur Wasserbest. durch Anbringung eines Dreiwegehahnes u. eines Siphons am Boden des graduierten Rohres zur selbsttätigen Rückführung des Lösungsmittels in den Kolben. Mittels CCl_4 u. C_2Cl_4 wurde der W.-Geh. von Bleichpulvern bestimmt; die Genauigkeit dieser Methode ist nahezu derjenigen der bekannten Methoden gleich bei wesentlich rascherer Arbeitsweise. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 59.) SIEBERT.

—, *Gasanalyse und Druckschreiber*. Beschreibung u. Abbildung einer tragbaren Apparatur zur vollständigen Gasanalyse nach L. LEVY sowie eines Druckschreibegerätes für Gase, Luft, Dampf oder W. (Chem. Age 18. 382–83.) SIEBERT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Gunder, *Anwendung der Zentrifuge für quantitative Bestimmungen*. Vf. erzielte durch Benutzung einer „Ekko“-Zentrifuge mit einer Umdrehungszahl von 4000 Touren u. kon. Quarzampullen (in denen der Nd. gleich geglüht werden konnte) zur Abtrennung von BaSO_4 u. anderen Fällungsprodd. gute Resultate u. bedeutende Zeiterparnis. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 441–44. Charkow, Technolog. Inst.) WINK.

Georges Denigès, *Stabiles und instabiles Molybdänblau*. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 65 [1927]. 203–06. — C. 1928. I. 98.) L. JOSEPHY.

Georges Denigès, *Das Molybdänylsulfat als Reagens auf Phosphat- und Arseniaten*. (Bull. Soc. Pharm., Bordeaux 65 [1927]. 206–08. — C. 1928. I. 98.) L. JOS.

A. Dubosc, *Der Graphit*. (Vgl. auch C. 1928. I. 1902.) Die analyt. Unterschiede von Graphiten verschiedenen Ursprungs werden mitgeteilt. (Caoutchouc et Gutta-percha 25. 13930–31.) HÜNEMÖRDER.

L. Lescoeur und S. Manjean, *Über die volumetrische Bestimmung von Kohlendäure*. Beschreibung einer Apparatur, die, zwecks vollständiger Absorption der mit HCl freigemachten CO_2 , ein wiederholtes Durchströmen des Luft- CO_2 -Gemisches durch Baryt-lsg. gestattet, in der die gebundene CO_2 titrimetr. bestimmt wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 523–36. Paris, Univ.) WINKELMANN.

O. Pfundt, *Eine titrimetrische Bestimmung des Kaliums*. Vf. beschreibt eine neue mechan. Rührvorr. für seine Leitfähigkeitstitrationsmethode des K mit 6-n. Natriumperchloratlsg. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 439–40. Göttingen, Univ.) WINKELMANN.

J. Prosz, *Über die maßanalytische Bestimmung geringer Mengen von Thallium*. Man fügt zur Thallozalzlg. pro mg Tl 3–4 Tropfen HCl (D. 1,19), dann zur Oxidation tropfenweise Br-Wasser bis zur Gelbfärbung u. soviel ccm $5\frac{0}{10}$ ig. Phenollsg., als man Tropfen Br-Wasser hinzugegeben hat. Nach Einwerfen einiger Krystalle KJ wird mit Thiosulfatlsg. titriert. Es wurde eine abgeänderte Mikrobürette nach

SCHILOW benutzt. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 401—04. Sopron [Ungarn], Hochsch. f. Berg- u. Forstwescn.)

Theodor Heczko, *Die potentiometrische Bestimmung von Eisen mit Permanganat nach einer neuen Methode*. Vf. verwendet als potentiometr. Vergleichsfl. einen Teil der zu analysierenden Lsg. der sich in einem früheren Titrationsstadium befindet; er gibt in der Originalarbeit eine eingehende theoret. Erklärung der Methode sowie Beschreibung der Apparatur. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 404—11. Loeben, Montanist. Hochsch.)

WINKELMANN.

WINKELMANN.

E. Zintl und Ph. Zaimis, *Die potentiometrische Analyse der Stahlhärtungsmetalle und Spezialstähle*. II. Mitt. *Bestimmung von Chrom und Vanadin in Ferrolegierungen und Edelstählen*. (I. vgl. C. 1928. I. 98.) Der Anschluß erfolgt am besten in Eisentiegeln mit Na_2O_2 bzw. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Die Schmelze wird mit h. 2-n. Natronlauge aufgenommen u. die Lsg. mit H_2O_2 behandelt, bis sie rein gelb wird. Dann wird durch eine Nutsche in einen Meßkolben hinein abgesaugt. Ein Teil des bis zur Marke aufgefüllten Filtrats wird nun mit H_2SO_4 (1:1) u. etwas Mangansulfatlsg. versetzt u. zur Best. des Cr mit arseniger Säure, dann zur V-Best. mit Ferrosulfat potentiometr. titriert. Enthält die Probe *Wolfram*, so versetzt man die Lsg. vor Zugabe der H_2SO_4 mit konz. Phosphorsäure. Die bei Zimmertemp. ausgeführten Bestst. geben genaue Werte. (Ztschr. angew. Chem. 41. 543—46. Chem. Labor. der Bayr. Akad. d. Wiss.)

WINKELMANN.

W. Denecke, *Zur Schnellbestimmung des Siliciumgehaltes von Eisen-Silicium-Legierungen durch Dichteermittlung*. Das Verf. nach SCHLUMBERGER wurde bei Fe-Si-Legierungen mit geringeren Si-Gehalten angewandt. Es wurde gepulvertes, gesiebtes, gut in die Bürette einführbares Material von 1—2 mm Korngröße verwandt. Als Volumeterfl. wurde Bzn. verwandt. Bei Legierungen mit weniger als 21% Si wurde eine auffallende Streuung der erhaltenen Werte beobachtet. Ein Einfluß der verschiedenen Zusatzelemente konnte nicht festgestellt werden. Da in diesem Zustandsgebiet recht verwickelte Vorgänge bei der Abkühlung der erstarrten Schmelze auftreten, die von Einfluß auf das endgültige Vol. der Legierung sein können, empfiehlt es sich, für den Abkühlungsverlauf möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen. (Gießerei-Ztg. 25. 304—06. Wernstorf, Hannover.)

WILKE.

John C. Whitehorn, *Chlorbestimmungen mit modifizierter Titration nach Volhard*. Nach Vfs. Modifikation (C. 1921. IV. 92) sind die Cl-Werte im FOLIN-WU-Filtrat fast ideal genau. Man benutze 0,03-mol. Ag u. Rhodanlsgg. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 299—301. Waverley, MC LEAN Hosp.)

F. MÜLLER.

Rokuro Nakaseko, *Untersuchungen über die Mikrobestimmung metallischer Elemente*. I. *Die Mikrochemie von Kaliumferrocyanid*. Die Bedingungen, unter denen die Kaliumferrocyanidprobe auf Fe u. Zn am empfindlichsten ist, u. die Grenzen der Empfindlichkeit werden festgestellt. Mit 1 ccm 0,1-n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. lassen sich noch deutlich 0,005 mg Fe in 5 ccm W., das mit 2 Tropfen 6-n. HCl angesäuert ist, nachweisen, das ist 1 Tl. Fe in 1 000 000 Tln. W. Verss. mit FeCl_3 -Lsg., die 0,1-n. an HCl war, ergibt, daß sich 1 Tl. Fe in 3 000 000 Tln. Lsg. noch nachweisen läßt. Soll umgekehrt $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit FeCl_3 nachgewiesen werden, so beeinträchtigen Säure u. Salze die Empfindlichkeit der Rk. — In angesäuerter Lsg. zers. sich $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ziemlich schnell unter Bldg. von Preußischblau, diese Zers. wird durch Licht beschleunigt. Eine verd., neutrale Lsg. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist im diffusen Tageslicht monatelang haltbar; bei sehr starker Verdünnung werden die neutralen Lsgg. aber im diffusen Tageslicht hydrolysiert u. ein braugelber Nd. von $\text{Fe}(\text{CN})_6$ setzt sich ab. — Von Zn lassen sich in angesäuerter Lsg. noch 0,01 mg mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ leicht durch eine weiße Trübung u. Zentrifugierung des Nd. nachweisen. In neutraler Lsg. ist die Empfindlichkeit geringer. Es wird ein Verf. zur Mikroanalyse von Zn mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit FeCl_3 als äußerem Indicator angegeben. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 95—112.)

E. JOSEPHY.

Rokuro Nakaseko, *Untersuchungen über die Mikrobestimmung metallischer Elemente*. II. *Der Mikronachweis von Eisen mit Dimethylglyoxim*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach MATSUY (Journ. Coll. Agric., Tokyo 39 [1918]. 463) wird durch Einw. von Dimethylglyoxim auf eine Fe(II)-Salzlsg. eine Rotfärbung hervorgerufen, wenn das Gemisch mit H_2S -Lsg. behandelt u. mit NH_4OH neutralisiert wird. Diese Rk. wird vom Vf. näher untersucht. Die kleinste Menge Fe, die in 1 ccm Ausgangslsg. oder 2 ccm Endlsg. noch nachweisbar ist, ist 0,00005 mg, am besten lassen sich 0,1 u. 0,01 mg Fe in 50 ccm colorimetr. mit Dimethylglyoxim bestimmen. Wird das Rk.-

Gemisch erst mit NH_4OH alkal. gemacht u. dann erst H_2S -Lsg. zugegeben, dann schlägt die rotgelbe Farbe der ammoniakal. Lsg. in dunkelgrün um, ein Überschuß von H_2S verhindert das Auftreten der Opalescenz der Lsg. Dimethylglyoxim ist zum Mikronachweis von Fe ebenso geeignet wie KCNS. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 11. 113—17.)

E. JOSEPHY.

Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann, *Zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen*. (Vgl. C. 1926. I. 3349. II. 1081.) Es wird ein Analysenverf. zur colorimetr. Best. kleiner Quecksilbermengen bis zu 0,00005 mg u. zur qualitativen Schätzung bis zu 0,000007 mg angegeben. Das Hg wird auf einem reinen Cu-Draht bei 50—60° niedergeschlagen u. dann in einem Röhrchen, das mit einer Verengung versehen ist, vom Cu abdest. In der Capillare lassen sich noch kleinste Mengen metall. kondensierten Hg mit der Lupe erkennen, event. nach vorheriger Umwandlung in rotes Jodid. Wenn das Hg-Destillat zur colorimetr. Best. ausreicht (mehr als 0,05 γ wiegt), wird es in $\frac{1}{4}$ ccm Chlorwasser gel., die Lsg. nach dem Vertreiben des Cl mit 1 Tropfen Harnstofflsg. versetzt, im Tauchgefäß des Colorimeters auf $\frac{1}{2}$ ccm gebracht u. nach Zugeben eines Tropfens kaltgesätt. alkoh. *Diphenylcarbazonslsg.* schnell (wegen der Vergänglichkeit der Färbung!) bei gelbem Lichte colorimetriert. (Ztschr. angew. Chem. 41. 546—48. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

Erwin Wendehorst, *Gewichtsanalytische Molybdänbestimmungen*. Bei Nachprüfung der Best.-Verf. des *Molybdäns* fand Vf., daß die Best. als *Molybdän-6-oxyd* nach vorheriger Fällung als *Mercuriomolybdat* häufig zu hohe Werte gibt u. wegen der entstehenden Hg-Dämpfe nur mit Vorsicht anzuwenden ist. Die Bariummolybdatmethode hält er für unbrauchbar. Das *Molybdän-4-oxyd*-Verf. ist nur anwendbar, wenn reine Lsgg. von Molybdän mit flüchtigen Komponenten vorliegen. Die Best. des Mo als Metall gibt gute Werte, ihre Anwendbarkeit ist aber beschränkt. Die Red. des aus saurer Lsg. gefällten *Mo-6-Sulfids* zu *Mo-4-Sulfid* ist unständlich. Am besten ist die modifizierte Best. als *Molybdän-6-oxyd* (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrb. der analyt. Chemie 1921). In vielen Fällen kann die vom Vf. vorgeschlagene colorimetr. Methode angewandt werden. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 452—57. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

E. Leroy Adkins, *Untersuchung von Erzen, die Zn in unlöslicher Verbindung enthalten*. Nach dem angegebenen Verf. werden alle unl. Silicate in ll. Sulfide u. Sulfate verwandelt. Man befeuchtet die Substanz schwach mit HCl, dampft fast zur Trockne, gibt etwa die gleiche Menge S-Blumen zu u. erhitzt auf rotglühender Platte; der S verbrennt in etwa einer Minute. Man kühlt ab u. verfährt wie üblich, indem man Königswasser als Lösungsm. benutzt. (Engin. Mining Journ. 125. 776.)

RÜHLE.

Organische Substanzen.

Sol Kiczales, *Reinigung von Alkohol zur Herstellung alkoholischer Kalilauge*. Zu 1 l A. gibt man eine Lsg. von 2,5—3 g Pb-Acetat in 5 ccm W., schüttelt gut durch u. versetzt mit einer Lsg. von 5 g KOH in 25 ccm w. A. unter kräftigem Rühren. Nach 1 Stde. kräftig durchschütteln, über Nacht stehen lassen, Nd. abfiltrieren u. A. dest. Der gebildete Nd. ist ein Additionsprod. von PbO u. Aldehyd. (Ind. engin. Chem. 20. 493. New York [N. Y.])

GRIMME.

Peter Budnikow, *Vergleich der Analysenverfahren des Kaliumferrocyanids*. Vf. suchte nach einer Methode, um für chem.-techn. Zwecke *Kaliumferrocyanid* zu bestimmen. Dabei erwiesen sich die gravimetr. Verff. wegen der Zeitdauer als ungeeignet. Das jodometr. Verf. gibt unter verschiedenen Umständen zu verschiedenen Ergebnissen. Die Permanganatmethode nach E. DE HAËN (vgl. Ztschr. analyt. Chem. 50. 382 [1911]) gibt jedoch bei genügender Verdünnung gute Resultate. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 433—38. Charkow [Rußl.], Technolog. Inst.)

WINKELMANN.

K. K. Järvinen, *Über die Bestimmung der Kresole*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 301.) Vf. gibt den Analysengang für eine titrimetr. Best. von *Kresol* mit salzsaurer Bromatbromidlsg., KJ u. Natriumthiosulfat u. ferner Erfahrungen bei direkter Volummessung des Kresols mit dem GERBERSchen Butyrometer an. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 446—51. Helsingfors, Stadtlabor.)

WINKELMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

D. Balarew, *Über die Eiweißreaktionen der verschiedenen Metaphosphate*. Vf. studierte die Empfindlichkeit der Eiweißbrkk. verschiedener *Metaphosphate* — Präparat I. TAMMANNsches *Trimetaphosphat*, II. *Tetrametaphosphat*, dargestellt durch

Erhitzen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit H_3PO_4 u. Umsetzen mit Na_2S -Lsg., III. durch Erhitzen von $\text{NaNH}_2\text{HPO}_4$, IV. durch Auflösen von P_2O_5 in W. erhaltenes Metaphosphat. Die Resultate zeigen, daß jedes Präparat seine besondere Grenze der Verdünnung zum Koagulieren der Eiweißlsg. besitzt. (Ztschr. analyt. Chem. 73. 411—12. Sofia, Univ.)

WINKELMANN.

E. Gorter und **F. Grendel**, *Die Ausbreitung in einer monomolekularen Schicht als Methode zur Bestimmung von Blutfett*. Wenn man eine kleine Menge einer *Palmitinlsg.* oder anderer höherer Fettsäuren in PAe. auf W. ausbreitet, so verteilt sich die Fettsäure monomolekular. Diese Tatsache wird zu einer Methode der Best. des Oberflächendrucks ausgearbeitet, indem nach LANGMUIRS u. ADAMS (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 1848) an einem Wagebalken, an dem eine flache Platte hängt, die Abreißbarkeit dieser Platte von der Fl.-Oberfläche bestimmt wird. Am einfachsten läßt sich das totale Blutfett bestimmen. Selbstverständlich muß bei Entnahme aus dem Finger die Haut vorher gereinigt sein. Wenn man die verschiedenen Fettbestandteile trennen will, so muß man dies nach BANG durch Extraktion mit niedrigsd. PAe. machen. Bei Mikrobest. ist die Menge *Cholesterin* u. *Triglycerid* zu klein, um ihre Oberfläche nach dieser Methode messen zu können. Man muß mindestens 0,5 ccm Blut in diesem Falle verwenden. (Biochem. Ztschr. 192. 431—56. Leiden, Med. Kinderklinik.)

F. MÜLLER.

M. Jenke, *Über die Herkunft der Gallensäuren*. I. Mitt. *Methodik der Bestimmung der Gallensäuren, des Cholesterins und des übrigen Unverseifbaren in der Hundegalle*. An Gallen fistel hunden wird in 2 Verss. bewiesen, daß der Hund nicht nur gepaarte Gallensäuren, sondern auch Cholsäure ausscheiden kann. Per os zugeführte Gallensäuren werden quantitativ wieder ausgeschieden. Ein Abbau der Cholsäure im Organismus wird dadurch unwahrscheinlich. Die indirekten Methoden zur Best. der Gallensäuren, welche auf der Best. des S oder des gepaarten, durch Hydrolyse freiwerdenden $\text{NH}_2\text{-N}$ beruhen, sind ungenau, weil die Hundegalle neben gepaarten auch ungepaarte Gallensäuren enthält u. weil erstere nicht ausschließlich aus Taurocholsäure bestehen. Eine direkte titrimetr. Best. gelingt auf folgendem Wege: Die durch A.-Fällung von Schleim befreite Galle wird im Wasserbad mit 8%ig. NaOH gespalten, Gallen- u. Fettsäuren in Freiheit gesetzt u. letztere mit Baryt ausgefällt. Aus dem konz. Filtrat werden die Gallensäuren nach dem Ansäuern mit HCl mit Ä. ausgeschüttelt u. nach Verjagen des Ä. in wss. alkoh. Lsg. mit NaOH titriert. 0,0408 g Cholsäure entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. NaOH}$. Desoxycholsäure fällt zum Teil mit den Bariumsalzen der Fettsäuren. Der Rest wird von den Ba-Salzen der Cholsäure in Lsg. gehalten. Trotz des Verlustes von Desoxycholsäure sind die titrimetr. erhaltenen Werte zu hoch, weil das cholsaure Ba auch einen Teil der fettsauren Ba-Salze löst u. weil l. saure Spaltprodd. der Gallenfarbstoffe mit titriert werden. Die titrimetr. Methode eignet sich daher nur für vergleichende, nicht aber für absolute Bestst. Eine genauere Best. ermöglicht sich auf polarimetr. Wege. Die durch 2 Vol. A. von Schleim befreite Galle wird mit 15% KOH verseift u. durch Ä.-Extraktionen das Cholesterin u. Unverseifbare abgetrennt. Cholesterin wird mit der Digitoninmethode, das übrige Unverseifbare gravimetr. bestimmt. Die Gallensäuren werden bei saurer Rk. mit PAe.-Ä. (1:4) ausgezogen. Aus der opt. Drehung der alkoh. Lsg. im 4 dm-Rohr kann man den Geh. an Gallensäuren berechnen. Unter Zugrundelegung des $[\alpha]_D$ für Cholsäure = $34,96^\circ$ ist der prozentuelle Cholsäuregehalt der alkoh. Lsg. = $\frac{\text{abgelesener Wert} \cdot 100}{34,96 \cdot 4}$. Setzt man die verseifte u. von Cholesterin befreite Galle einen Tag dem Tageslicht aus, so werden die Farbstoffe zerstört, so daß sie nicht mehr in den Ä. übergehen. Man kann dann die Extraktion der Gallensäuren mit Ä. allein statt mit PAe. + Ä. vornehmen. Das $[\alpha]_D$ der Cholsäure wird im Quarzglas durch diffuses Tageslicht u. durch Sonnenbestrahlung nicht verändert. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 280—91.)

GUGGENHEIM.

E. Enderlen, **S. J. Thannhauser** und **M. Jenke**, *Über die Herkunft der Gallensäuren*. II. Mitt. *Cholesterin-Gallensäurenbilanzen beim Hund mit totaler Gallen fistel*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die von Gallen fistel hunden mit der Galle ausgeschiedene Menge von Gallensäuren läßt sich nicht auf exogenes oder endogenes Cholesterin zurückführen. Ein Hund, der während 59 Tagen 71,97 g Cholsäure mit der Galle ausschied, hatte mit der Nahrung nur 7,67 g Sterin erhalten. Auch der gesamte errechnete Cholesterinvorrat der Versuchstiere würde als Vorstufe für die nachgewiesenen Gallensäuremengen nicht genügen. Zulage von Cholesterin zur Nahrung oder intravenöse Zufuhr

von Cholesterin bleibt ohne direkten Einfluß auf die Menge der ausgeschiedenen Gallensäuren. Die im Kot u. mit der Galle ausgeschiedene Cholesterinmenge war während der Versuchsperiode stets größer als die exogene Cholesterinzufuhr. Die Möglichkeit des Überganges von exogenen oder endogenen Sterinen in Gallensäuren im Tierkörper ist zwar nicht ausgeschlossen. Die Verss. beweisen jedoch, daß die Bldg. von Gallensäuren nicht auf solche sterinartige Vorstufen angewiesen ist. — In diesem Sinne spricht die Tatsache, daß die als Versuchstiere benutzten Gallen fistelhunde eine starke Abmagerung aufweisen u. alles Fett verlieren. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 292 bis 307. Heidelberg, Med. Poliklin.)

GUGGENHEIM.

E. Enderlen, S. J. Thannhauser und M. Jenke, *Über die Herkunft der Gallensäuren*. III. Mitt. *Sterische Konfiguration der Sterine und ihr Einfluß auf die Gallensäurenbildung*. (II. Mitt. vgl. vorst. Ref.) *Koprosterin* u. *Allocholesterin* verursachen bei intravenöser Zufuhr an Gallen fistelhunden eine bedeutende Mehrausscheidung von Gallensäuren. Nach Injektion von 1,5 g Allocholesterin stieg die Gallensäuremenge gegenüber den Vortagen um 4,5 g. Gleichzeitig erhöhte sich auch die Ausscheidung des Cholesterins u. des Unverseifbaren in entsprechendem Maße. Es bleibt jedoch unentschieden, ob eine wirkliche Umwandlung von Koprosterin bzw. Allocholesterin in Cholsäure eingetreten ist, oder ob dem Koprosterin bzw. Allocholesterin nur eine spezif. anregende Wrkg. auf die Bldg. u. Ausscheidung von Gallensäuren zuerkannt werden muß. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 130. 308—18. Heidelberg, Med. Poliklin.) GU.

R. Gassul, *Über den analytischen Wert der filtrierten ultravioletten (sogenannten Woodschen) Strahlen für die Kriminalistik, Biologie und Medizin*. Die Vorteile der Verwendung einer Quarzanalysenlampe für Kriminalistik, Bakteriologie u. Dermatologie werden aufgeführt. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 918—19. Kasan, Leninstaaitsinst.) FK.

Richard Dietzel und Ulrich Pankow, *Über eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenentwicklung schaumbildender Arzneien*. (Münch. med. Wchschr. 75. 947. — C. 1928. I. 1076.)

FRANK.

J. Eisenbrand, *Die Fehlergrenzen der quantitativen Bestimmungen im D. A. - B. 6 vom physikalisch-chemischen Standpunkt*. (I. vgl. C. 1928. I. 1212.) II. *Die angestrebte Genauigkeit* kann meist aus den Zahlen des D. A. - B. 6 (errechnete u. experimentell gefundene Zahlen) nicht abgeleitet werden, da diese Zahlen im Arzneibuch weder nach physikal.-chem. Grundsätzen noch nach einem anderen System einheitlich behandelt sind. — III. *Die erreichbare Genauigkeit*. Besprechung von Rechenmethoden, Untersuchungsapparatur u. Hilfsmitteln. Es wurde eine experimentelle Mindestungenauigkeit für die Arzneibuchbest. ermittelt (0,1% u. darüber), lediglich aus der aus physikal. Gründen bestehenden Grenze der erreichbaren Genauigkeit. Rechnen mit höchstens 4-stelligen Zahlen ergibt vollkommen genügende Genauigkeit. — Richtlinien für eine Neuausgabe des D. A. - B. (Pharmaz. Ztg. 73. 582—83. 597—98. 613 bis 615. 626—28.)

L. JOSEPHY.

G. Bümring und K. Ferrein, *Die Empfindlichkeit der Natriumhypophosphitlösung des Deutschen Arzneibuchs, 6. Ausgabe, gegen Selen*. Zur Prüfung der Empfindlichkeit von Natriumhypophosphitlsg. D. A. - B. 6 (THIELES Reagens) auf selenige Säure wurden 20 ccm Selenitlsg. (0,5 g Na_2SeO_3) mit 40 ccm THIELES Reagens vermischt u. auf dem Dampfbad erhitzt, bis sich kein Se mehr abschied u. die überstehende Fl. klar u. farblos war. Das im Goochtiigel gesammelte, mit verd. HCl, A. u. Ä. gewaschene u. bei 100° getrocknete Se wurde gewogen u. der erhaltene Wert stimmte mit dem nach anderen Verf. (gravimetr. Best. mit SO_2 , titrimetr. Best. nach BERG u. TEITELBAUM) erhaltenen Resultat überein. Verss. mit verd. Na_2SeO_3 -Lsgg. ergaben eine Empfindlichkeitsgrenze von THIELES Reagens für Se bei 0,01 mg (für As bei 0,02 mg). — Überführen von Na_2SeO_3 durch Kochen mit Bromwasser in Na_2SeO_4 u. Umkristallisieren. Die daraus hergestellte Lsg. war frei von Na_2SeO_3 . Bestst. des Se in der Seleniatlsg. durch Kochen mit konz. HCl u. SO_2 -Lsg. einerseits u. Erhitzen mit THIELES Reagens andererseits ergaben wieder übereinstimmende Resultate. Es kann also angenommen werden, daß THIELES Reagens unter den Bedingungen des D. A. - B. ebenso wie aus Selenitlsgg. aus Seleniatlsgg. das Se quantitativ abscheidet. Die Red. von Seleniatlsgg. zu Se dauert länger als die der Selenitlsgg. Bei kleinen Mengen Seleniat war jedoch kein längeres Erhitzen als bei der Red. des Selenits nötig. Nach Ansicht der Vf. genügt die Empfindlichkeit des Reagens gegen Se für die Praxis. (Pharmaz. Ztg. 73. 656—57. Berlin-Britz, J. D. RIEDEL A.-G.)

L. JOSEPHY.

G. Frerichs, *Der Nachweis von Arsen im D. A. B. 6*. Erläuterung der Prüfungs-

vorschriften des D. A.-B. 6 zum As-Nachweis mittels Natriumhypophosphitlsg. u. Einteilung der Vorschriften hinsichtlich der Fassung in verschiedene Gruppen. (Apoth.-Ztg. 43. 610—13. Bonn, Univ.)
L. JOSEPHY.

M. Wagenaar, *Mikrochemische Reaktionen auf Hyoscyamin*. Besprechung der Rkk., im besonderen Sublimation, Fällung in krystallin. Form, Rk. mit AuCl_3 , mit Pikrinsäure, mit Jodlsg. u. mit $\text{Br}_2 + \text{KBr}$. (Pharmac. Weekbl. 65. 549—51. Rotterdam.)
GROSZFELD.

C. Griebel und F. Weiß, *Beiträge zur Untersuchung von Safran (Crocus)*. Bei der Prüfung einwandfreien naturellen Safrans verschiedener Herkunft wurden nach colorimetr. Verf. u. durch Dest. mit MgO annähernd gleiche Ammoniakwerte festgestellt. Es enthält also natureller Safran präformiertes Ammoniak in Salzform (Chlorid oder Sulfat). Der NH_3 -Geh. war bei älteren Proben geringer als bei neueren; er nimmt also nicht beim Lagern der Droge zu. Bei Dest. mit Lauge anstatt mit MgO wurden wesentlich höhere Werte erhalten, wonach bei Einw. von h. Lauge auf die Zellinhaltsstoffe des Safrans flüchtige Basen entstehen. Vff. stellten ferner fest, daß PAe. (in geringerem Maße auch Paraffinöl) aus frischer Droge geringe Mengen Safranfarbstoff aufnimmt. Abnahme der Löslichkeit des Farbstoffs bei längerem Lagern der Droge. Aus dem positiven Ausfall der PAe.-Probe läßt sich ein Verdacht auf künstliche Färbung nicht ableiten. — Der Geh. an NH_3 bedingt keine Änderung der Prüfungsvorschrift des D. A.-B. 6 auf Ammoniumsalze; event. empfehlen Vff. eine etwas schärfere Fassung. (Apoth.-Ztg. 43. 642—44. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anst.)
L. JOSEPHY.

Albert L. Raymond und Howard M. Winegarden, *Die Bestimmung des Kohlendioxyds in Gäransätzen*. Die Methode beruht auf der von CAIN u. MAXWELL angegebenen Best. des C in Stählen durch Absorption des CO_2 in einer bekannten Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Messung der elektr. Leitfähigkeit der Lsg. — Das CO_2 wird aus den Gäransätzen entweder aerob durch einen CO_2 -freien Luftstrom oder anaerob durch N_2 in die $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. übergeführt. Hierzu wird der spezif. Widerstand von 0,065—0,12-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. bei 25, 30 u. 37° bestimmt. Die Methode ist für alkal. Gäransätze nicht geeignet. Zur Verhinderung von Infektionen wird Gentianaviolett in einer Konz. von 1:5000 verwendet. Abb. der App. vgl. das Original. (Journ. biol. Chemistry 74. 189—202. Pasadena, California Inst. of Techn.)
LOHMANN.

Friedrich-Vincoz v. Hahn, *Dispersoidanalyse*. Die Methoden d. Teilchengrößenbestimmung u. ihre theoret. Grundlagen. Dresden: Th. Steinkopff 1928. (XXIV, 553 S.) gr. 8°.

= Handbuch d. Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellgn. Bd. 3. M. 39.—; geb. M. 42.—.
Fritz Paneth, *Radio-elements as indicators, and other selected topics in inorganic chemistry*. New York: Mc Graw-Hill 1928. 164 S. 8°. \$ 2.50.

Walter P. White, *The modern calorimeter*. Monograph No. 42. New York: The Chemical Catalog Co., Inc. 1928. (194 S.) Lw. \$ 4.00.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

K. Arndt, *Das Leclanchéelement*. Überblick über die Entw. des Leclanchée-Elementes von seiner ursprünglichen Form bis zur Anodenbatterie unter Berücksichtigung der Vorgänge der Entladung u. der Bedingungen für gute Leistung. (Elektrotechn. Ztschr. 49. 816—19. Charlottenburg.)
SIEBERT.

—, *Die Weiterentwicklung der Röntgenröhre*. Kurze Beschreibung einer neuen zylindr. Form der Röhre zur Erzeugung von Röntgenstrahlen, die unter dem Namen *Metalix* von der Firma PHILIPS LAMPS Limited 145, Charing Cross Road, London, W. C. 2 in den Handel gebracht wird. Zur Herst. einer luftdichten Verb. zwischen Glas u. Metall wird als Metall eine Legierung von 75% Fe mit 25% Cr verwendet, deren Ausdehnungskoeffizient ungefähr $10 \cdot 10^{-6}$ pro Grad, also dem des Glases nahezu gleich ist. (Journ. scient. Instruments 5. 170—72.)
BÖTTGER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, übert. von: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald, *Geformte Massen*. Asbest wird auf Temp. von 1000—1200° erhitzt u. einem hohen Preßdruck ausgesetzt. Es entstehen Massen, welche sich sägen, feilen oder in anderer Weise mechan. bearbeiten lassen u. besonders als elektr. Isolatoren

verwendbar sind. (A. P. 1 670 659 vom 7/11. 1925, ausg. 22/5. 1928. D. Prior. 17/10. 1924.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvania, übert. von: Henry C. P. Weber, Edgewood Park, Amerika, *Kondensationsprodukt. Cellulose* wird mit einem Beizmittel, das gleichzeitig als Kontaktmittel wirkt, behandelt u. mit Phenol u. darauf mit CH_2O kondensiert. Als Beizmittel dienen Alkalisalze, die in Na_2CO_3 oder NH_3 gel. sind. Am geeignetsten sind die Alkalisalze amphoterer Metalle, wie z. B. Zinkat, Stannat, Stannit, Antimoniat, Aluminat, Titanat. An Stelle von Cellulose kann auch Stärke oder Zucker benutzt werden. Das gebeizte Kohlenhydrat hält das harzartige Kondensationsprod. zäh fest. Nach dem Härten unter Druck u. Hitze erhält man völlig homogene *Isoliermaterialien*. (A. P. 1 630 365 vom 24/9. 1920, ausg. 31/5. 1927.) NOUVEL.

General Electric Co., New York, übert. von: William Irby, Lynn, V. St. A., *Bogenlampenelektroden*, bestehend aus Ilmenit, Chromit, Magnetit, NaF u. LiF, z. B. 76,5 Teilen Ilmenit, 5,5 Teilen Chromit, 17,22 Teilen Magnetit, 0,28 Teilen NaF u. 0,5 Teilen LiF. Die Elektroden zeichnen sich durch hohe Leuchtkraft u. lange Lebensdauer aus. (A. P. 1 669 129 vom 7/1. 1927, ausg. 8/5. 1928.) KÜHLING.

Chicago Steel and Wire Co., übert. von: J. Birchard Green, Chicago, V. St. A., *Elektroden für Lichtbogenschweißung u. dgl.* Die Metallstäbe werden mit $CaCO_3$, Mischungen von $CaCO_3$ u. $NaHCO_3$ o. dgl. überzogen, indem sie in ein Gemenge von $CaCO_3$ o. dgl., W., einem Klebmittel, wie Seife, Dextrin oder Wasserglas, u. gegebenenfalls einem grünen Deckfarbstoff getaucht werden. (A. P. 1 669 660 vom 19/3. 1926 u. 1 669 661 vom 28/2. 1927, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., New York, übert. von: Fritz Blau, Fritz Koref und Kurt Moers, Charlottenburg, *Makrokrystallinische Wolframglühfäden*. Die zweckmäßig ein hochschm. Oxyd, wie Th_2O_3 , enthaltenden gezogenen Wolframfäden werden zwecks Bldg. von Krystallisationskernen, z. B. mittels geriffelter Walzen, an verschiedenen Stellen geritzt, auf rechteckige, sechseckige oder ungleichmäßig gestaltete Kerne aufgewunden o. dgl. u. dann auf Temp. von 1900—2000° erhitzt. (A. P. 1 670 292 vom 29/11. 1924, ausg. 22/5. 1928. D. Prior. 14/2. 1924.) KÜHLING.

Anton Dembowski, Minneapolis, V. St. A., *Elektrolyt für Sammler*. Der Elektrolyt bestehe aus verd. H_2SO_4 , welcher geringe Mengen von Alaun, $MgSO_4$, NH_4HSO_4 , $Hg(HSO_4)_2$ u. Glycerin zugesetzt sind, z. B. aus einer Mischung von 158 Teilen verd. H_2SO_4 , je 1 Teil der genannten Salze u. 0,25 Teilen Glycerin. (A. P. 1 669 393 vom 4/8. 1926, ausg. 8/5. 1928.) KÜHLING.

Silica-Gel-Corp., Baltimore, V. St. A., *Trocknung von geladenen negativen und positiven Akkumulatorenplatten*. (D. R. P. 460 640 Kl. 21b vom 4/7. 1926, ausg. 1/6. 1928. A. Prior. 13/7. 1925. — C. 1927. II. 155.) KÜHLING.

National Carbon Co. Inc., New York, übert. von: Victor Yngve, South Orange, und Walter Elwood Vail, New York, *Scheider für Trockenelemente*. Auf die aus Papierbrei frisch bereitete, noch feuchte Papierschicht, welche die Depolarisationsmasse von der Zinkelektrode trennen soll, wird noch in der Maschine die erforderliche Menge Stärke, Gelatine o. dgl. aufgebracht u. festgesaugt. (A. P. 1 670 604 vom 6/4. 1925, ausg. 22/5. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: John Wesley Marden, East Orange, V. St. A., *Herstellung Elektronen aussendender Körper*. Gepulvertes hochschm. Metall, wie Mo, wird mit etwa $\frac{1}{2}$ —1% einer ebenfalls gepulverten Legierung von Al mit Th oder einem anderen stark Elektronen aussendenden Metall, wie U, o. dgl. innig gemischt, die Mischung zu Stäben gepreßt u., gegebenenfalls im hohen Vakuum, erhitzt, bis sie gesintert u. das Al verdampft ist. Die Mitverwendung von Al schützt das Th usw. vor Verunreinigung. (A. P. 1 670 463 vom 11/4. 1923, ausg. 22/5. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: Harvey Clayton Rentschler, East Orange, V. St. A., *Elektronen aussendende Körper*. Bänder, Fäden o. dgl. eines Trägermetalles, wie Pt-Ir o. dgl., werden mit dem Oxyd eines radioakt. Metalles bedeckt, z. B. derart, daß man das Trägermetall durch eine wss. Aufschwemmung des radioakt. Oxyds zieht oder es mit einer Mischung eines derartigen Oxyds mit der Lsg. eines Celluloseesters bestreicht. (A. P. 1 670 483 vom 4/5. 1923, ausg. 22/5. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: Thomas Philip Thomas, Bloomfield, V. St. A., *Elektronen aussendende Körper*. Das Trägermetall, z. B. W, wird

mit der Mischung einer Verb., welche bei der Zers. durch Hitze metall. Th bildet, vorzugsweise $Th_2(C_2O_4)_3$, u. einer Celluloseesterlsg. bestrichen u. das Ganze bis zur Zers. des Salzes erhitzt. Zwecks Verhinderung von Verunreinigung wird auf die leitenden Teile noch metall. Mg oder Al aufgebracht u. dieses mittels durchgeleiteten Stromes verdampft. (A. P. 1 670 487 vom 14/4. 1923, ausg. 22/5. 1928.) KÜHLING.

A. Joffé, Leningrad, Rußland, *Herstellung von dielektrischen Schichten*. Man behandelt dielektr. Stoffe, die mit Sauerstoff zu reagieren vermögen, mit oxydierenden Mitteln. Man kann hiernach Schichten von weniger als 0,01 mm Dicke mit hohem Widerstand gegen Durchschlagen erhalten. Man verwendet ein bei 250° polymerisiertes, mit Co- oder Mn-Silikativen versetztes Leinol, als Oxydationsmittel verwendet man Luft, O₂, Ozon, Cl. (E. P. 287 039 vom 8/9. 1926, ausg. 5/4. 1928.) FRANZ.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Fritz Hörning, Berlin-Friedenau), *Herstellung von Magneten*. (D. R. P. 460 645 Kl. 21g vom 24/1. 1926, ausg. 4/6. 1928. — C. 1927. I. 2676.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Knox Terpezone Co., Inc., New Jersey, übert. von: Ernest J. Bagnall, Cleveland (Ohio), *Apparatur zur Herstellung ozonisierter gasförmiger Produkte* durch Überleiten von CO₂- u. H₂O-freier Luft über eine Fl. u. Ozonisieren der mit Fl. beladenen Luft. (A. P. 1 668 884 vom 22/11. 1922, ausg. 8/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A.-G., Berlin (Erfinder: Emil Geisel, Berlin-Niederschöneweide), *Herstellung von Chemikalien in kleinstückiger Form*. Ausführungsform des Verf. nach D. R. P. 424 193, 1. dad. gek., daß man eine Suspension von nicht geschmolzenen Stoffen in einem geschmolzenen Anteil derselben Substanzen verwendet. — 2. dad. gek., daß man eine Suspension von festen Stoffen in einer fl., mit der festen nicht ident. Substanz dem Verf. unterwirft. — Hier in Betracht kommende Stoffe sind die aus Na₂S-Lsgg. beim Eindampfen entstehenden Mischungen wasserarmer Salze. (D. R. P. 453 366 Kl. 12g vom 6/3. 1925, ausg. 5/12. 1927. Zus. zu D. R. P. 424 193; C. 1926. I. 2035.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Groß-Weissandt G. m. b. H. und Paul Seidler, Weissandt, *Herstellung großer Krystalle*. Teilref. nach E. P. 275991; vgl. C. 1927. II. 2561. H. wss. Lsgg. chem. Stoffe, besonders von NH₄Cl, werden mit neutralen oder sauren Auszügen von Holz bzw. frischen oder getrockneten pflanzlichen Stoffen anderer Art oder mit wss. neutralen oder sauren wss. Lsgg. von Pektinstoffen versetzt. (Oe. P. 109 687 vom 29/11. 1926, ausg. 25/5. 1928. D. Priorr. 30/11. 1925., 10/8. 1926 u. 25/11. 1926.) KÜHLING.

Commercial Solvents Corp., übert. von: William J. Bannister, Terre Haute, Indiana, *Herstellung von Tri-n-butylborat*. 62 g krystallisierte H₂BO₃ u. 450 ccm Butanol werden dest.; nachdem 250 ccm abdest. sind, werden erneut 200 g Butanol zugegeben u. solange dest., bis alles W. übergegangen u. die Temp. von 117° auf 150° gestiegen ist. Alsdann wird das noch zurückgebliebene Butanol im Vakuum abdest. Der Rückstand besteht aus B(OC₄H₉)₃, das bei 190° u. 200 mm dest. u. so gereinigt werden kann. (A. P. 1 668 797 vom 26/9. 1927, ausg. 8/5. 1928.) ULLRICH.

Heinrich Bomke, Dortmund, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff oder Stickstoff-Wasserstoffgemischen* durch katalyt. Umsetzung von CO- u. H₂-haltigen Gasen in Ggw. von CO₂ absorbierenden Stoffen, 1. dad. gek., daß das CO durch Zuführung von O₂ oder O₂-haltigen Gasen in CO₂ übergeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Umsetzung in Ggw. von Dolomit oder dolomithaltigen Stoffen ausgeführt wird. — 3. dad. gek., daß bei Verwendung von KW-stoffhaltigem Ausgangsmaterial die Zerlegung der KW-stoffe mittels Wasserdampfes erfolgt u. das CO₂-H₂-Gemisch anschließend unter Zuführung von O₂ oder O₂-haltigen Gasen umgesetzt wird. (D. R. P. 460 422 Kl. 12i vom 14/12. 1926, ausg. 30/5. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Martin Müller-Cunradi, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von flüssigem Eisencarbonyl* durch Einw. von CO auf metall., durch Red. von Eisenoxyden erhaltenes Fe, dad. gek., daß man über dieses unter hohem Druck u. bei Temp. von etwa 100—200° CO-reiche Gasgemische leitet, die gleichzeitig H₂ enthalten. (D. R. P. 460 328 Kl. 12n vom 24/5. 1924, ausg. 24/5. 1928.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Zinkchlorid*. Man erhält wasserfreies ZnCl₂ dadurch, daß man ZnO bei erhöhter Temp. (400—500°)

der Einw. von Cl₂ in Ggw. von H₂ gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels aussetzt. (E. P. 288 253 vom 1/3. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 9/4. 1927.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Oscar Knapp, *Praktische Anleitungen zur Kühlung der Hohlgläser*. Durch Verss. wurde gezeigt, daß die Bruchfähigkeit eines Glases mit den vorhandenen Restspannungen in gerader Proportionalität steht. Es wird ein Bericht über Spannungen u. deren Erkennung gegeben. Spannungsprüfung von Hohlglas kann über die Spannungen keine Aufklärung bringen. Man kann aber an Ausschnitten aus demselben Glase Spannungen feststellen. Es werden prakt. Anleitungen zur Berechnung der Bruchsicherheit u. Leitung der Kühlung gegeben. (Sprechsaal 61. 42—43. 62—63. 83—86.) SALMANG.

—, *Hartporzellan der Staatl. Porzellan-Manufaktur Meissen für chemische und technische Zwecke*. Die Eigg. der für chem. u. techn. Zwecke verwendeten M. F. 38, eines Hartporzellans mit etwa 27% Al₂O₃-Gehalt. (Ztschr. angew. Chem. 40 [1927]. 1210—12.) JUNG.

Hans Kühl, *Die Chemie der hochwertigen Zemente*. (Tonind.-Ztg. 52. 697—700. — C. 1928. I. 2862.) SALMANG.

K. Matthies, *Klinker und hochwertiger Zement. Noch unausgewertete Probleme*. (Tonind.-Ztg. 52. 673—74.) SALMANG.

H. Richarz, *Ein Überblick über die Literatur von der Konstitution des Portlandzementklinkers*. (Vgl. C. 1928. I. 2201.) Eingehende Besprechung u. krit. Würdigung der Literatur. (Tonind.-Ztg. 52. 566—69. 586—89. 634—39. Kupferdreh.) SALMANG.

Friedrich Cramer, *Gebülte und geschmolzene Klinker*. Betriebsvorschriften. (Tonind.-Ztg. 52. 803.) SALMANG.

Hans Kühl, *Die Wechselerhärtung der Portlandzemente. Ein Beitrag zur Kl-Lagerung*. Vf. hat an 25 Zementen nach wechselnder Lagerung Festigkeiten bestimmt u. bestätigt den Befund von GENSAUR, daß Festigkeitsrückgänge vorkommen, die man zwar bei W.-Sättigung poröser Körper kennt, die aber auch auf chem. Ursachen zurückzuführen sein dürften. (Tonind.-Ztg. 52. 870—74. Berlin-Lichterfelde.) SALMANG.

Joseph Keith, *Lagerungsarten von Zementprobekörpern. Ein Beitrag zur Kl-Lagerung*. Vorschläge für Prüfungen. (Tonind.-Ztg. 52. 808. Kladno.) SALMANG.

Stig Giertz-Hedström und Donovan Werner, *Über die Festigkeitszunahme bei Zement und Beton*. Es wird rechner. abgeleitet, wie man bei Kenntnis der Korngrößenverteilung eines Zementes die mit W. umgesetzte Menge als eine Funktion der Zeit berechnen kann u. wie die Festigkeit von dieser Menge abhängig ist. (Teknisk Tidskr. 58. Kemi 41—45.) W. WOLFF.

—, *Gebrannter Kalk und seine Herstellung*. Zusammenfassende Darst. der verschiedenen Verff. hierfür. (Engin. Mining Journ. 125. 768—73.) RÜHLE.

Julius Meyer, *Poröse Baustoffe aus Beton*. Beton kann durch einen Porengel. nagelbar u. schlecht leitend für Schall u. Wärme gemacht werden. Die Poren können durch Schaumbldg. oder durch Zusatz gasbildender Stoffe, wie Al usw., erzeugt werden. Vf. empfiehlt Ca. So erzeugte Gasbetone eignen sich zur Herst. von Bausteinen usw. (Zement 17. 510—15.) SALMANG.

Fritz Illgen, *Feuerfeste Baustoffe und ihre Bedeutung für die Hüttenwerke und Grubenkokereien*. Die Bedeutung der feuerfesten Steine u. ihrer Prüfung. (Tonind.-Ztg. 52. 804—07.) SALMANG.

Hans Hirseh und Max Pulfrich, *Ausdehnungsmessungen bei hohen Temperaturen*. Es werden Ausdehnungskurven wiedergegeben, die an Stäben, die in einem Kohlegriesofen erhitzt wurden, aufgenommen wurden. (Tonind.-Ztg. 52. 712—13. Berlin, Chem. Labor. f. Tonindustrie.) SALMANG.

A. Besombe, *Analyse des Natriumsulfats für Glashütten. Direkte Bestimmung von Na₂SO₄*. 2 g Substanz + 30 ccm H₂O + N ccm 0,1-n. Na₂CO₃-Lsg. (genau gemessen, meist genügen 10 ccm) werden im 100 ccm-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt; Nd.: Mg-, Ca-, Al-, Fe-Carbonate. 50 ccm des in einem trocknen Gefäß aufgefangenen Filtrats werden mit 0,2-n. H₂SO₄ neutralisiert, eingedampft u. getrocknet, der Rückstand wird kurze Zeit geglüht u. gewogen. Nach Abzug von zugefügtem Na₂SO₄ (= 0,0071 · N/2 auf 1 g Einwaage) u. NaCl resultiert der ursprüngliche Geh. an Na₂SO₄. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 164—65.) RIETZ.

Franz Kubik, *Methoden zur Kalkbestimmung der Zementrohmasse*. Die titrimetr. u. die calcimetr. Methode werden verglichen. Beide geben keine Unterscheidung zwischen Ca u. Mg. Letztere Methode gibt um etwa 0,72% höhere Werte als erstere. (Tomind.-Ztg. 52. 678—80.)
SALMANG.

Libbey-Owens Sheet Glass Co., übert. von: **Joseph A. Reece**, Toledo, V. St. A., *Tafelglas*. Auf der geschmolzenen Glasmasse schwimmt ein länglicher Trog mit Heizmantel. In der Mitte des Bodens dieses Troges befindet sich eine von der Innenwand des Heizmantels begrenzte hohle Rinne, welche der Glasschmelze den Eintritt in den Trog gestattet. Der Mantel wird durch Brenner von oben her geheizt. Von der Oberfläche der in dem Trog befindlichen Glasmasse wird stetig Glas abgezogen. (A. P. 1 670 167 vom 30/1. 1925, ausg. 15/5. 1928.)
KÜHLING.

Ernest O. Schnell, St. Louis, V. St. A., *Mörtelbildner*. Magnesiumfreie Kalksteine werden gebrannt, gepulvert, mit Emulsionen von kolloidem Ton oder kolloiden Erden, vorzugsweise Bentonit, gelöscht u. nach dem Abkühlen mit einer trockenen Mischung von kolloidalem Ton u. kolloidaler Erde vermischt. Zu an Fe_2O_3 u. Al_2O_3 armen Kalksteinen muß außerdem ein Schutzkolloid zugesetzt werden. Die Erzeugnisse besitzen die Plastizität des aus magnesiumreichen Kalksteinen erhältlichen Brenngutes. (A. P. 1 670 425 vom 1/2. 1926, ausg. 22/5. 1928.)
KÜHLING.

Reinhold Rostock, Klosterneuburg, Österreich, *Imprägnierung der Innenwände von Hohlräumen aus Beton o. dgl.* Die Innenwände werden mit Mörtel verputzt, nach dem Abbinden des Bindemittels die Oberfläche der verputzten Schicht mit einer großen Anzahl, z. B. 15000 je qm etwa 8—10 mm tiefer Öffnungen versehen, die Oberfläche mit einer Stichflamme erhitzt u. das Imprägniermittel, z. B. Pech, Harz o. dgl., aufgebracht. (Oe. P. 109 685 vom 24/11. 1926, ausg. 25/5. 1928.)
KÜHLING.

Universal Rubber Paviers, Ltd., Audenshaw b. Manchester, und **Arthur Edward Brown**, Brentwood (Essex), *Herstellung von Mischungen aus Bitumen zwecks Verwendung als Straßenbelag o. dgl. unter Zusatz von z. B. 8% Guttaperchapech oder (u.) Balatarückständen oder (u.) anderen kautschukähnlichen Stoffen.* (E. P. 246 065 vom 4/4. 1925, ausg. 11/2. 1928. Zus. zu E. P. 246 186; C. 1926. II. 101.)
M. F. MÜLLER.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

R. N. Brackett, *Thomas Green Clemson, LL. D., der Chemiker*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 3108.) Fortsetzung u. Schluß nebst Bibliographie. (Journ. chem. Education 5. 576—85. Clemson College, Sud-Carolina.)
BÖTTGER.

P. Wagué, *Die Verwendung der Schwefelsäure in der Landwirtschaft*. Zusammenfassender Überblick über die Bedeutung der Schwefelsäure u. ihrer Salze in der Landwirtschaft. (Rev. Produits chim. 31. 161—66. 203—07. Beauvais, Landw. Inst.)
SIEB.

Oscar Loew, *Über Kalk- und Magnesiabedarf der Böden*. Die Böden bedürfen der Magnesia ebenso wie des Kalkes. (Tonind.-Ztg. 52. 450.)
SALMANG.

Selman A. Waksman und **René J. Dubos**, *Über die Natur der cellulosezersetzenden Organismen in Ackerböden*. Reichlich mit N versorgte Böden zeigen starke Cellulosezers. durch Bakterien, Aktinomyzeten, Pilze u. Protozoen. Künstliche N-Zufuhr begünstigt den Verlauf der Zers., ohne jedoch die Art der Zers. zu verändern. Letztere hängt vielmehr vom Grade der Feuchtigkeit, Durchlüftung u. Bodenrk. ab. In mit W. gesätt. Böden kommen für die Zers. vor allem sporogene Bacillen in Frage, in gut durchlüfteten Böden hängt die Wrkg. der Cellulosezerter von pH ab. Bei pH unter 6,0 kommen hierfür vor allem Pilze in Betracht. Der beste Feuchtigkeitgehalt liegt bei 60—100% Sättigung. Bas. Rk. verhindert die Wirksamkeit der Pilze. (Compt. rend. Acad. Sciences 185 [1927]. 1226—28.)
GRIMME.

Anneliese Niethammer, *Der Einfluß von Reizchemikalien auf die Samenkeimung*. II. Warmbad, Acetaldehyd, Thyreoidea u. ZnSO_4 sind typ. Keimungsstimulantien. Samen u. Früchte mit ausgesprochener Ruheperiode werden durch sie jedoch nur in vereinzelt Fällen beeinflusst, solche, welche nur im Licht keimen, werden im Dunkeln nicht stimuliert, auch sind hierbei die als Lichtersatz bekannten chem. Agenzien wirkungslos. Die Wrkg. der Stimulation beruht höchstwahrscheinlich auf einer durch erhöhte Quellung bedingten Änderung des kolloidalen Plasmazustandes. (Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 67 [1927]. 223—41. Prag. Sep.)
GRIMME.

Walther Herzog, *Die neuere Entwicklung der Schädlingsbekämpfung*. Überblick über neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung unter besonderer

Berücksichtigung der Anwendung der *Blausäure*. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker Ztg. 1928. 57—60.) SIEBERT.

Kurt Seidel, *Die Bekämpfung des Kornkäfers (Calandra granaria)*. Verss. mit H₂S, AsH₃, CS₂, CCl₄, SO₂, NO₂, A., A. + Insektenpulver, Nelkenöl-Anilinöl-Xylol, Formalin, CH₃OH + Formalin, Methylformiat, Äthylacetat, Cl, HCN, O₂, N₂, H₂, Leuchtgas (CO), CO₂. Zur *Best. der Schwellenwerte* kamen die Tiere in ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, worauf nach Verdrängung der Luft Gas durchgeleitet wurde. Schwellenwert = Zeit, bei der 24 Stdn. nach Beendigung der Begasung 50% der Tiere gestorben waren. bei 100% H₂S 3—4 Sek., bei 50% H₂S 16 Sek., bei 25% 60, bei 10% 200 Sek., H₂ + 0,6% AsH₃ 30 Sek., bei CS₂ 8—9 Min., bei HCN 100% 20 Sek., 50% 45 Sek., 25% 180 Sek., bei CO₂ 16 Stdn. Die überlebenden Tiere erwiesen sich gewöhnlich als schwer erkrankt. — Zur Vernichtung der Käfer sind die Begasungsmethoden nicht, wohl aber zur Herabsetzung starken Befalles auf ein erträgliches Maß geeignet. Einige der Mittel sind zu teuer, andere wirken stark schädigend auf das Getreide, andere sind auch für den Menschen zu giftig. Am besten bewährten sich KW-stoffe, Methylformiat u. Äthylacetat. Behandlung mit Hitze u. Vakuum sind in ökonom. Weise nicht anwendbar, am wichtigsten sind mechan. Mittel. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 35—44. 61—69. Berlin, Inst. f. Getreidelagerung u. Futtermittelveredelung.) GROSZFELD.

Soc. Anon. des Charbons Actifs E. Urbain, Paris, *Phosphate*. Kaliummetaphosphat wird hydratisiert u. dann mit NH₃, Harnstoff, Cyanamid o. dgl. behandelt, um Komplexverbb. zu erhalten, z. B. PO(OK)(ONH₄)NH₂, die als Düngemittel verwendet werden können. (E. P. 288 331 vom 5/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 9/4. 1927.) KAUSCH.

N. Caro und A. R. Frank, Berlin, *Düngemittel*. Bei der Herst. stickstoffhaltiger Düngemittel durch Einw. von NH₃ auf CaCO₃ werden die Bedingungen so gewählt, daß in dem Erzeugnis die stickstofffreien Kaliumverbb. vollständig entweder als CaO oder als CaCO₃ zugegen sind. Im ersteren Falle werden die aus CaCO₃ u. NH₃ erhaltenen Erzeugnisse im Strom eines neutralen Gases, wie N₂ oder einer Mischung von N₂ u. H₂ oder CO oder im Vakuum über die Dissoziationstemp. des CaCO₃, im zweiten Falle im Strom von CO₂ auf 300—600° erhitzt, oder es wird dem NH₃, mit welchem das CaCO₃ behandelt wird, CO₂ beigemischt. (E. P. 286 282 vom 30/9. 1927, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 3/3. 1927. Zus. zu E. P. 279 421; G. 1928. I. 974.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Sven Lind, *Über die Brikettierung und Sinterung von Schlick, Hochofenstaub usw. in Deutschland*. (Teknisk Tidskr. 58. Bergsvetenskap. 27—32.) W. WOLFF.

J. T. Shimmin, *Entwicklung der Innentype des Vakuumfilters*. Das Verlegen des filtrierenden Mediums innerhalb der Trommel vermindert nicht nur die Schwierigkeiten, die sich durch das Absetzen großer Teilchen ergeben, sondern bewirkt auch ein besseres Ergebnis. Das neue Filter, das beschrieben wird, hat sich in verschiedenen Fabriken bei Flotationskonzentraten u. a. bewährt u. scheint ganz allgemein für alle Filtrierungsvorgänge von Vorteil zu sein. (Mining and Metallurgy 9. 227—28. Los Angeles [Cal.], Southwestern Engineering Corp.) WILKE.

M. Steffes, *Wärmewirtschaftliche Betriebsforschung eines neuzeitlichen mit Hochofengas gefeuerten Morgan-Wärmeofens, Bauart Siemens*. (Stahl u. Eisen 48. 718—21. Esch a. d. Alzette, Luxemburg.) WILKE.

J. A. L. Ortlepp, *Ein Drehrohrtrockenofen*. Der Ofen hat sich beim Trocknen des Sn-Konzentrats der Leeuwpoort Tin Mines, Ltd., gut bewährt. Die Betriebsergebnisse werden besprochen. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 28. 210—13.) WILKE.

K. v. Kerpely, *Elektrische Ausrüstung amerikanischer Elektroschmelzofenanlagen*. Die Bestrebungen gehen dahin, die Bedienung der elektr. Anlage möglichst weitgehend von menschlicher Arbeit unabhängig zu machen u. die größte Wirtschaftlichkeit der Anlage zu erzielen. Es werden Schaltungsarten, Ofentransformatoren, Elektrodenregulierungen u. a. an Hand von Abb. mitgeteilt. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 346—52. Berlin.) WILKE.

—, *Die „Homo“-Methode der Stahltemperung*. Der elektrische Ofen „Homo“ der Integra Co., Ltd., Birmingham, wird beschrieben, der automat. arbeitet. (Iron Coal Trades Rev. 116. 832.) WILKE.

K. Th. Kürten, *Ferrovandium*. Heute haben nur die Erze eine industrielle Bedeutung, die als *Vanadinit* u. dessen Abarten *Roscoelit*, *Patronit* u. *Carnotit* vorkommen. Nach einer Besprechung der Anreicherung der einzelnen Erze werden die 5 zur Herst. von Ferrovandium vorgeschlagenen oder industriell ausgeführten Verf. behandelt. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 343—46. Aachen.) WILKE.

P. W. Blackwood, *Die metallurgische Lage von Gußeisen*. Nach einer allgemeinen Besprechung werden die Arbeiten anderer Autoren über den Einfluß verschiedener Elemente auf Gußeisen u. das Perlitgußeisen besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 1023—38. Flint [Michigan], Buick Motor Co.) WILKE.

F. T. Sisco, *Die Konstitution von Stahl und Eisen*. II. Abschnitt. IV. Mitt. (II. vgl. C. 1928. I. 2651.) Das Anlassen unter dem krit. Bereich wird besprochen, so wie es weitgehend für kalt bearbeitete Eisenprodd., wie Draht, Blech u. a. angewandt wird, weiter das Anlassen der Legierungsstähle, das „Patentieren“ von Draht usw. Eine allgemeine Zusammenfassung über das Anlaßgebiet beschließt die Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 1043—57. Dayton [Ohio], U. S. Air Corps, Wright Field.) WILKE.

Assar Grönwall, *Über eine neue Methode zur direkten Stahlerstellung mittels Kohlenpulverbriketts*. Ein Vortrag über das Verf., Stahl direkt aus Briketts zu gewinnen, die aus Erz- u. Kohlenpulver unter Verwendung von Fe als Bindemittel hergestellt werden. (Teknisk Tidskr. 58. Bergsvetenskap. 25—26.) W. WOLFF.

N. K. G. Tholand, *Schwammisen als Schmelzgrundlage*. Bei Herst. von elektr. Stählen, von Draht u. in Fällen, wo Rotbrüchigkeit nicht auftreten darf, ist Schwammisen sehr zu empfehlen. Es folgen dann einige Einzelheiten über die Holganaes-Gesellschaft bei Helsingborg, über das Verf., das Aussehen u. die Zus. des Fe. Es enthält rund 97% Fe, weniger als 4% FeO, 0,010% P, etwa 0,025% CaS, 0,025% Mn, 0,13—0,15% V u. 0,03% C. (Iron Age 121. 1391—92. New York, Ekstrand & Tholand.) WILKE.

O. E. Harder, L. J. Weber und T. E. Jerabek, *Studien über normal und anormal carburierte Stähle*. Das Erhitzen anormaler Stähle im Vakuum bei der Kohlhungstemp. hat keinen Einfluß in bezug auf die Normalität; das Erhitzen eines n. Stahles in N₂ bei 885° ändert nicht seine Kohlhungseigg. Dies kann daher kommen, daß die Nitride bei der Stahlerwärmung in N₂ bei dieser Temp. nicht gebildet werden. Werden n. Stähle in O₂ bei 885° erhitzt, so nehmen sie anormale Carburierungseigg. an, was sicherlich auf die Bldg. u. Lsg. von Oxyden im Stahl zurückzuführen ist. Ebenso wird in CO₂ ein anormaler Stahl hervorgerufen, was in diesem Falle der oxydierenden Wrkg. der CO₂ zugeschrieben werden muß. Werden die n. Stähle in Berührung mit verschiedenen Oxyden bei der Carburierungstemp. erhitzt, so werden Oxyde im Austenit gel. u. anormale Stähle gebildet. Die Eindringtiefe der Oxyde ist proportional der Erhitzungszeit und auch zu einem großen Betrage vom Grade der Zusammenballung des Zementits abhängig. Fe₂O₃ scheint von den Oxyden bei einer bestimmten Erhitzungsdauer die höchste Eindringfähigkeit zu besitzen. Die Schnelligkeit des Eindringens des O₂ ist sehr langsam im Vergleich z. B. mit C. Röntgenstrahlenunters. lassen erkennen, daß die Gitterabstände im anormalen Stahl größer sind als die im n., was die Ggw. fremder Bestandteile — wahrscheinlich Oxyde — in fester Lsg. im Ferrit anzeigt. Wird ein anormaler Stahl im Vakuum in Alundumtiegeln geschmolzen, so verliert sich die anormale Eigenart in bezug auf den massiven Zementit ganz beträchtlich, aber beim Carburieren erhält man einen Stahl, der nicht eine übereutektoide Zone gibt. Beim Schmelzen eines n. Stahls im Vakuum erhält man einen Stahl ohne übereutektoide Zone. Zum Schluß wird ein Diagramm gegeben, das den vermutlichen Verlauf der Strukturldg. in anormalen carburierten Stählen erklären soll. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 961—1008. Minnesota, Univ., School of Mines and Metallurgy, u. Cleveland, Lincoln Electric Co.) WILKE.

F. Rapatz, *Der Einfluß der Gußstruktur auf die Fabrikation und Eigenschaften einiger legierter, besonders Schnelldrehstähle*. Viele Stähle, besonders Schnelldreh- u. hoch-Cr-haltige Stähle, enthalten einen Bestandteil, der dem Eutektikum des Roheisens entspricht; metallograph. sind die Stähle Roheisen. Die Größe des Netzwerks in den verschiedenen Teilen der Ingots, die in Fe gegossen worden sind, unterscheidet sich sehr. Unter den Bedingungen der Praxis kühlt sich das Innere viel zu langsam ab, um die feine Netzwerkldg. zu gestatten. Es ist schwierig, bei großen Querschnitten durch Schmieden eine gleichmäßige Verteilung der Carbide zu erhalten. Der F. des Eutektoids, das dem Ledeburit entspricht, wird nur wenig mit Cr bis zu

14% geändert, wogegen dieser Punkt in Schnelldrehstählen sich bis auf 1300° erhöht. Eine Wärmebehandlung unter diesen Temp. ändert nicht die Größe der Ledeburitecarbide. Es wird dann das Verh. der Carbide beim Härten der Schnelldrehstähle bei hohen Abschrecktemp. u. die Art der Wrkg. der Ledeburitecarbide bei Metallschneidwerkzeugen erörtert. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 1009—22. Düsseldorf, Gebr. Bohler & Co.)

WILKE.

H. J. French und T. G. Digges, *Wirkungen von Antimon, Arsen, Kupfer und Zinn auf Schnelldreh-Werkzeugstahl*. Den Schnelldrehstählen wurden Sb, As, Cu u. Sn zugesetzt; sie waren aus der niedrig W-hoch V-Klasse u. enthielten bis zu 1,7% Sb, 0,8% As, 1,8% Cu u. 1,8% Sn. Jedes der 4 Elemente beeinflusst die Arbeitseig. der Stähle in der Wärme ungünstig, aber verschiedene Zehntel-% Sb oder As, rund 0,8% Cu u. verhältnismäßig hohe Anteile Sn sind nötig, bevor merkbare Wrkgg. sichtbar werden. Alle Stähle konnten selbst schnell mit der Maschine bearbeitet werden, wenn sie angelassen waren, mit Ausnahme eines Stahles mit rund 1,8% Cu. Kleine Zusätze von Sb, As, Cu u. Sn — etwa 0,1—0,4% — beeinflussen die Korngröße der in Öl abgeschreckten Stücke (von 1290°) nicht. Erhöhung des Cu bewirkt Vergrößerung der Korngröße, während steigender Sb-, As- oder Sn-Geh. sie reduzieren. Die ROCKWELL-Härte wurde durch die Zusätze nicht besonders geändert. Sn-Zusätze verhielten sich ebenso, mit Ausnahme der Stähle, die von 1095° in Öl abgeschreckt wurden. Die Härte steigt mit zunehmendem Sn-Geh. bis zu 0,57%; weitere Zunahme macht sich in einer Abnahme der Härte bemerkbar. Große Anteile von Sn (1,8%) reduzieren die TAYLOR-Schnelligkeiten, dies macht aber nicht Cu bis 1,8%, Sb bis 0,4% oder As bis 0,8%. Jedes der Elemente reduziert die Lebensdauer der Werkzeuge; Cu war dabei am harmlosesten, dann kam Sn, As u. Sb wirkte am stärksten. Die zu gestattenden Grenzen für jedes der 4 Elemente hängen ganz von der Verwendung der Schnelldrehstähle ab. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 919—40. Washington [D. C.], Bureau of Standards.)

WILKE.

H. T. Morris, *Siliciumbaustahl für Brückenkonstruktion*. Die Stahlherst. zum Bau der Philadelphia-Camden-Brücke, die damit zusammenhängenden metallurg. Betrachtungen u. das ökonom. Problem der guten Baustähle werden besprochen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13. 954—60. Bethlehem [Pa.], Bethlehem Steel Company.)

WILKE.

O. Bauer, *Der Einfluß von Wismut auf das mechanische Verhalten von Blei*. Die Oberfläche einer Bleirohrwasserleitung, die wiederholt Anlaß zu Rohrbrüchen gab, zeigte keine Zers.-Erscheinungen, sondern Spalten u. Risse mit scharfen Kanten. Die Analyse zeigte 0,001% Sb, 0,003% Fe, 0,006% Cu u. 0,150% Bi an. Um festzustellen, ob u. in welchem Maße Biegefähigkeit u. Kugeldruckhärte von Pb durch Bi beeinträchtigt werden, wurden Pb-Bi-Legierungen mit steigendem Bi-Geh. untersucht. Die Biegezahl wurde schon durch Zusatz von verhältnismäßig kleinen Bi-Mengen merklich erniedrigt, die Kugeldruckhärte dagegen merklich erhöht. Die Anzahl der Hin- u. Herbiegungen wurde als Biegezahl bezeichnet. Die durchschnittliche Biegezahl des umgeschmolzenen Materials aus dem rissigen Bleirohr war derjenigen der gegossenen Pb-Bi-Legierung mit 0,15% Bi gleich. (Gießerci-Ztg. 25. 297—99. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.)

WILKE.

R. Winter, *Abtrennung und Wiedergewinnung von Atznatron beim Harrisprozeß der Bleiraffinierung*. Das verbrauchte Reagens enthält Natriumhydroxyd, -oxyd u. -chlorid zusammen mit einer oder allen folgenden Substanzen: Natriumarsenat, Natriumstannat, -antimonat, etwas Na₂CO₃ u. einige Pb-Kügelchen. Zuerst werden die Metalle enthaltenden Natriumsalze durch Filtration oder Absetzen aus wss. Lsgg. getrennt, wobei die Konz. der Lsgg. so gewählt wird, daß die maximale Unlöslichkeit der metall. Salze vorhanden ist. Das Filtrat wird dann zwecks Wiedergewinnung des geschmolzenen NaOH eingedampft. Es werden 2 Fälle eingehender besprochen, u. zwar die Mischungen, die von Ag-Pb u. die von zweiten u. abfallenden Pb-Sorten u. -Legierungen stammen. (Engin. Mining Journ. 125. 809—12. London.)

WILKE.

John Sterling, *Die Cadmiumgewinnung*. Folgende Punkte werden bei dieser Zusammenstellung berührt: Anwendungsgebiete, Cd-haltige Zwischenprodd., Gew. metall. Cd, Fortschritte in der Dest., moderne Praxis der Dest., Cd-Gew. durch Lsg. u. elektrolyt. Abscheidung u. Gießen von Knütteln. (Metal Ind. [London] 32. 563—66.)

—, *Die Entwicklung der Aluminiumindustrie*. Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung werden die handelsüblichen Formen des Al u. alle nur möglichen Anwendungen behandelt. (Metal Ind. [New York] 26. 114—15. 157—58. 217—18.)

WIL.

—, *Aluminium in der Zahntechnik.* (Aluminium 10. Nr. 10. 5—8.) WILKE.

Robert J. Anderson, *Schmelzen zweiten Aluminiums und von Aluminiumlegierungen.* VII. *Praxis im Schmelzen verschiedener Arten Abfall.* (VI. vgl. C. 1927. II. 1510.) Es wird eine Beschreibung der verschiedenen Schmelzverf. an Hand von Fließdiagrammen gegeben. (Metal Ind. [New York] 25 [1927]. 452—54.) WILKE.

—, *Ein Dezennium der Tätigkeit des Platininstitutes der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.* (Metallbörse 18. 1041—43.) WILKE.

P. Schwerber, *Die thermische Vergütbarkeit von Leichtlegierungen im Lichte neuerer Forschungen.* (Metallbörse 18. 873—74. 985—86. 1098—99. — C. 1928. I. 2296.) WILKE.

A. Mallock, *Härte von Legierungen.* (Vgl. C. 1927. II. 492.) Kurven für die Härte von Pb-Legierungen mit Sb, Sn u. Bi, welche die Härte als Funktion des Geh. an legierendem Metall darstellen, werden gegeben. Die Pb-Sb-Legierung hat ein Härte-maximum zwischen 50 u. 70% Sb. (Nature 121. 827. Exeter.) E. JOSEPHY.

Edmund R. Thews, *Über Manganbronzen.* Die bei der Herst. der Mn-Cu-Legierungen früher zu überwindenden Schwierigkeiten sind durch die Einführung der elektr. Öfen u. verschiedener chem.-metallurg. Prozesse fast restlos beseitigt worden. Als einziger techn. wichtiger Vorteil des Mn als Desoxydationsmittel ist die Tatsache anzusehen, daß ein geringer Überschuß dieses Elementes im Guß die mechan. Eigg. der Legierungen günstiger beeinflusst als ein gleichgroßer Überschuß an P. Zum Schluß wird der Einfluß höherer Mn-Gehalte in Bronzen behandelt. (Gießerei-Ztg. 25. 300—03. Philadelphia, Ver. Staaten.) WILKE.

Friedrich Badenheuer, *Der Einfluß der Kokille und der Desoxydation auf die Krystallisation ruhig erstarrender Blöcke.* Zuerst wird der Einfluß der Kokillenform zu klären gesucht. Es ist die Verwendung möglichst hoher Konizität bei umgekehrt kon. Kokillen zur Vermeidung sekundärer Fehlstellen anzustreben. Ein Einfluß der Wandstärke liegt bei unverhältnismäßig starker Kokillenwand (160 mm bei einem 300-mm-Durchmesser-Guß) vor. Bei den Verss. gelangt ein besonderer Massekopf zur Verwendung, dessen Wrkg. einer gesteigerten Konizität entspricht. Verhältnismäßig geringe Unterschiede in der Desoxydation sind geeignet, die Primärkrystallisation wesentlich zu beeinflussen, besonders bzgl. der Ausdehnung des inneren, kegelförmigen, globularen Blockteils. Durch geeignete Abkühlungsgeschwindigkeiten können die Krystalle dieser Zone, die spontanen Krystallisationsvermögen entsprechen, eine dendrit. Ausbildung erfahren. Es werden dann der Zusammenhang der Blockseigerung, insbesondere der umgekehrten Seigerung mit dem Primärgefüge, nachgewiesen u. die Erstarrungsvorgänge gedeutet. (Stahl u. Eisen 48. 713—18. 762—70. Essen.) WIL.

A. Keller und K. A. Bohacek, *Beiträge zur Kenntnis des Drahtbeizens.* Es werden behandelt: die Fragen, ob HCl oder H₂SO₄ vorteilhafter ist, die Konz. u. Temp. des Beizbades, Allgemeines über Beizzusätze, Kalkulation der Beizkosten mit einem Beispiel einer Betriebskalkulation u. Materialunkosten je t Walzdraht. (Draht-Welt 1928. Nr. 21. 3 Seiten Sep.) WILKE.

William Mason, *Das Schweißen von Aluminiumgußstücken.* Eine Beschreibung der prakt. Ausführung dieser Arbeit. Als Flußmittel wird eine Mischung mit 45% KCl, 30% NaCl, 15% LiCl, 7% KF u. 3% KHSO₄ empfohlen. (Metal Ind. [New York] 26. 205. Liverpool, England.) WILKE.

Hiram S. Lukens, *Der Einfluß der Kathode auf die elektrolytische Chromabscheidung.* Auf Fe u. Ni kann Cr nach Entfernung der Passivität ohne Schwierigkeit in einem großen Bereich von Stromdichte abgeschieden werden. Wird Pb als Kathode benutzt, so ist der Betrag des im Elektrolyt gebildeten Chromsalzes höher als bei Cu oder Ni. Beim Cr-Abscheiden aus einer Lsg., die 200 g/l CrO₃ u. 3,3 g/l Cr₂(SO₄)₃ enthält, wird so wenig vom Strom (7—17%) beim Niederschlagen unter n. Bedingungen benutzt, daß es wahrscheinlich scheint, daß eine beträchtliche Red. der Chromsäure zu Chromsalz in der Nachbarschaft der Kathode stattfindet. Daß das Chromsalz im Elektrolyten nicht schnell anwächst, kann durch die Annahme einer Reoxydation des Chromsalzes zu Chromsäure an der Anode erklärt werden. Der größte Betrag an Cr^{III} wird bei niedrigen Stromdichten, der geringste mit Ni, ein größerer mit Cu u. der höchste mit Pb erhalten. Den niedrigsten Betrag an Cr^{III} erhält man bei hohen Stromdichten. Von den 3 Metallen Ni, Cu u. Pb gibt Cu gute Ndd. im größten Stromdichtebereich, Ni im kleinsten. Die mit den 3 Metallen beobachteten Wrkgg. hängen sicherlich mit ihrer Wasserstoffüberspannung u. der Schnelligkeit, mit der die Metalloberflächen mit Cr bedeckt werden, zusammen. Handelsübliche Chromsäure enthält oft H₂SO₄ oder Chromsulfat oder andere Sulfate u. Bisulfate. Die sich deshalb ansammelnden

überschüssigen SO_4 -Ionen können aus dem Elektrolyten dadurch entfernt werden, daß eine entsprechende Menge einer Emulsion aus frisch gefälltem Bariumchromat zugesetzt wird. (Metal Ind. [London] 32. 567—68. Pennsylvania Univ.) WILKE.

—, *Verchromungskontrollapparat*. Zur genauen Aufrechterhaltung der richtigen Badtemp. bringt die Foxboro Company, Inc., Foxboro (Mass.) einen Temp.-Regler auf den Markt, der kurz beschrieben wird. (Metal Ind. [New York] 26. 230.) WILKE.

George B. Hogaboom, *Carbonate im Silberbad*. Bei über 97,5 g/l K_2CO_3 erhöht sich die Polarisation an beiden Elektroden. Es wird dann an Hand des Schrifttums die amerikan. Praxis, die einen geringeren Carbonatgeh. benutzt, beschrieben. Bei hoher Carbonatkonz. nimmt zwar die Leitfähigkeit zu, aber andererseits sind die entstehenden Nachteile größer. (Metal Ind. [London] 32. 401—02. Matawan [New Jersey], Hanson-Van-Winkle-Munning Co.) WILKE.

O. W. Brown und Amata Mc Glynn, *Elektrolytische Thalliumabscheidung*. Gute Überzüge erhält man mit einem Perchloratbad u. Pepton als anod. Depolarisator, Kresylsäure als Zusatz u. Stromdichten von 0,8—1,8 Amp./qdm. Niedrige Stromstärken (etwa 0,5 Amp./qdm) geben gute Überzüge mit nur 10 g/l HClO_4 im Überschuß. Ein gelber Nd. wird bei Anwendung von Pepton gebildet; das Bad wird dabei nicht verschlechtert. Höhere Stromstärken (0,9—1,8 Amp./qdm) geben gute Überzüge bei konz. Lsgg. u. bis 60 g/l freier Säure. Eine leichte u. angenehme Methode zur Oxydierung eines Ti -Salzes ist das Mischen der Lsg. mit einer Kaliumpersulfatlsg., Zusatz von Ammoniumhydroxyd im Überschuß u. Kochen. Um Thalliumoxyd zu reduzieren, wird in saurer Lsg. H_2O_2 zugesetzt u. gekocht. (Metal Ind. [London] 32. 570.) WILKE.

W. P. Barrows, *Fleckenbildung durch schwefelhaltige Lacke*. (Vgl. C. 1928. I. 970.) Verss. mit Cu- u. Messingblech oder mit Fe-Blechen, die mit Cu u. Messing plattiert sind, lassen erkennen, daß kein Unterschied im Verh. dieser Metalle zu erkennen ist. Die Fleckenbildg. ist eben von Kupfersulfid u. nicht vom unterliegenden Metall abhängig. Der Säuregeh. des Lackes ist ohne Einfluß auf die Fleckenbildg., ebenso ist es mit im Lack suspendierten Kupfersulfidteilchen. Mit Schellack u. Bakelit erscheinen die Veränderungen ebenso schnell wie mit Lack. Luft, die 0,1—1 Vol.-% H_2S enthielt, zeigte bei der geringsten Konz. Fleckenbildg., aber nicht so schnell wie freier S. Auch mit bestimmten Papiersorten kann man diese Erscheinung hervorufen, was sicher auch auf den S-Geh. der Papiere zurückzuführen ist. Die beschleunigende Wrkg. des S wird nicht stark durch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst, nur beim stark S-haltigen „Cellophan“-Papier ist es der Fall. (Metal Ind. [New York] 26. 211—13. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) WILKE.

S. Schütz, *Die Aktivhaltung von Verdampfer-, Kühl- und Kondensatorschlangen*. Nach einer Besprechung der Korrosionserscheinungen werden vor allem die *Anstrichmittel* ausführlich behandelt, vor allem „Siderosthen“, Stearinpech, Kopalacke, Schellacklacke, Chromfarben usw. (Webschr. Brauerei 45. 244—48.) WILKE.

Union Carbide Sales Co., New York, übert. von: **Louis F. Clark**, Grand Rapids, V. St. A., *Anreichern von Kupfererzen*. Gemahlene Kupfererze werden in schwach saurer, neutraler oder alkal. Aufschwemmung bei mäßig erhöhtem Druck u. Ggw. einer zu einem unl. Erzeugnis oxydierbaren organ. Verb. mit C_2H_2 behandelt u. der Brei, in welchem die kupfrigen Anteile mit einer Schicht von Cu_2C_2 überzogen sind, dem Schaumschwimmverf. unterworfen. Cu geht über, Zn, Fe, Pb u. Gangart bleiben zurück. (A. P. 1 670 021 vom 29/10. 1923, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

American Telephone and Telegraph Co., New York, übert. von: **Leland A. Gardner**, East Orange, V. St. A., *Legierungen für elektrische Kontakte*, bestehend aus einem Edel- u. einem oder mehreren unedlen Metallen, vorzugsweise aus 75% Au, 16,7% Ni, 5,34% Zn u. 2,96% Cu. (A. P. 1 565 358 vom 19/2. 1924, ausg. 15/12. 1925.) KÜHLING.

Max Speichert, Berlin-Tempelhof, *Aufarbeiten von Blei und Zinn enthaltenden Legierungen*. Die Legierungen, vorzugsweise Abfälle, welche neben Pb u. Sn andere Metalle, besonders Cu u. Sb enthalten, werden geschmolzen u. die Schmelzen langsam abgekühlt. Dabei scheiden sich die übrigen Metalle in kristallin. Zustand zuerst ab u. werden von der fl. bleibenden eutekt. Mischung von Pb, Sn, wenig Sb u. sehr geringen Mengen von Cu getrennt. (A. P. 1 669 580 vom 18/9. 1926, ausg. 15/5. 1928. D. Prior. 11/10. 1924.) KÜHLING.

Donald C. Lee, Spokane, V. St. A., *Flußmittel für die Herstellung von Lagermetallen*. Zn wird in HCl gel. u. der Lsg. CuSO₄ u. Harz zugefügt. (A. P. 1 670 459 vom 31/1. 1927, ausg. 22/5. 1928.)
KÜHLING.

Friedrich Politz, Breslau, *Autogenes Schweißen von Gußeisen*. Die Schweißung erfolgt bei Ggw. von FeO oder niederen Oxyden von anderen Metallen der Eisengruppe. Als Flußmittel dient z. B. eine Mischung von K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, Na₄B₂O₇ u. FeO. Es wird vermieden, daß die Schweißstellen bis zu einem Grade erhärten, welcher ihre mechan. Bearbeitbarkeit beeinträchtigt. (A. P. 1 669 840 vom 4/9. 1926, ausg. 15/5. 1928. D. Prior. 21/10. 1925.)
KÜHLING.

Ernst Kelsen, Wien, *Metallische Hohlkörper*. Auf leitend gemachten Wachs-, Paraffin- o. dgl. -modellen der herzustellenden Hohlkörper wird im k. Bade ein dünner metall. Überzug erzeugt, der Trägerkörper ausgeschmolzen u. die Metallmatrize im h. galvanoplast. Bade mit einem weiteren Metallbelag von der gewünschten Stärke versehen. Das Ausschmelzen der Wachs- usw. -masse kann gegebenenfalls auch erst nach der zweiten elektrolyt. Behandlung erfolgen. (Oe. P. 109 695 vom 20/1. 1927, ausg. 25/5. 1928.)
KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

W. Masslennikow, *Über die Praxis der Alkalischmelze der wasserhaltigen Natriumsalze der Sulfonsäuren*. Vf. hat die übliche Methode der Alkalischmelze dahin verbessert, daß in das geschmolzene Alkali bei ca. 300° das wss. Na-Sulfonat mit ca. 95° in kleinen Portionen eingetragen wird. Nach Eintragen der ersten Portion sinkt die Temp. der Schmelze durch den Wärmeverlust durch die Verdampfung des W., um dann wieder anzusteigen. Wenn ca. 305° erreicht sind, wird die nächste Portion eingetragen, darauf bei 310° abermals usf. Die Temp. darf nicht unter 240—250° sinken, wonach die Größe der zugefügten Sulfonatmengen zu bemessen ist. Dadurch, daß einesteils geringe Sulfonatmengen in hoch erhitztes Ätzalkali eingetragen werden, andererseits die Temp. rasch wieder sinkt, wird sowohl eine schnelle Verdampfung des W. als auch eine Verminderung der bei höherer Temp. lästigen Harzbdg. erreicht. Die Ausbeute steigt bis 95%, die Rk.-Zeit läßt sich für 600 kg NaOH u. 1234 kg Sulfonat (wasserfrei) auf 6 Stdn. herabdrücken. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 27—28.)
RÖLL.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield, und **John L. Osborne**, Elisabeth, New Jersey, *Herstellung von Ameisensäure*. Zu einem Gemenge von Ca(OOCH)₂ (60 Tle.), NaCl (40 Tle.) u. HCOOH (40 Tle.) wird unter Rühren u. Kühlen eine nicht flüchtige Säure, z. B. 98°/ig. H₂SO₄ (88 Tle.), die imstande ist, das Formiat zu zers., in solchen Mengen gegeben, daß nur das Formiat zers. wird. Die entstandene HCOOH, die über 90°/ig. ist, wird im Vakuum abdest. (A. P. 1 666 437 vom 10/12. 1923, ausg. 17/4. 1928.)
ULRICH.

Stefan Goldschmidt, Karlsruhe (Baden), *Oxydation des Alkohols*. Eine Mischung von A. u. Luft wird unter Vermeidung eines Überschusses von O₂ über einen Katalysator aus Ag bei 380—440° geleitet u. die Rk.-Gase unmittelbar nach dem Verlassen des Rk.-Raumes abgeschreckt. Zweckmäßig wird die Rk.-Wärme benutzt, um die in den Kontaktraum eintretenden Gase vorzuwärmen. Die Temp. wird durch Regulierung der Geschwindigkeit des Gasstroms auf der erforderlichen Höhe gehalten. Man erhält so in guter Ausbeute *Acetaldehyd u. Essigsäure*. (A. P. 1 666 447 vom 16/12. 1927, ausg. 17/4. 1928. D. Prior. 12/11. 1926.)
ULRICH.

Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Deutschland, *Herstellung konzentrierter Essigsäure unter gleichzeitiger Gewinnung nichtgesättigter KW-stoffe, wie Äthylen, aus verd. Essigsäure durch Veresterung in bekannter Weise mit Äthylalkohol zu Essigsäure-äthylester, der in Dampfform über einen Katalysator, wie Ag, Cu, Ag₃PO₄, Alkaliphosphat oder ein Phosphat von einem zwei- oder dreiwertigem Metall, bei 500—700° geleitet in Essigsäure u. Äthylen gespalten wird.* — Essigester wird z. B. durch ein mit reinem Ag gefülltes Rohr bei 600° geleitet, dabei ergeben 321 g Ester 217 g Essigsäure 99°/ig. u. 79,91 C₂H₄. (F. P. 636 781 vom 28/6. 1927, ausg. 16/4. 1928. D. Prior. 6/7. u. 20/7. 1926.)
M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich (Deux-Sèvres), *Gewinnung von wasserfreien Fettsäuren aus verdünnten wässerigen Lösungen durch Extraktion mit Estern, wie Äthyl-, Propyl- oder Butylacetat, für sich oder gemischt mit KW-stoffen.*

Das Extraktionsgemisch wird fraktioniert dest., wobei zunächst geringe Mengen W. u. der Ester übergehen u. die w.-freie Säure zurückbleibt. — 10%ig. *Essigsäure* wird mit der gleichen Menge *Essigester* verrührt; dabei gehen die Säure u. ca. 3% W. in den Ester. Beim Destillieren der Esterschicht gehen bei 70,4° zunächst W. u. Ester über, dann bei 77° säurefreier Ester u. Eg. bleibt zurück. — 5%ig. *Buttersäure* wird mit dem halben Volumen *Butylacetat* behandelt. Aus der Esterschicht mit ca. 10% *Buttersäure* dest. zunächst bei 92% W. u. Ester, dann bei 125° *Butylacetat* u. bei 160° w.-freie *Buttersäure* über. Im dritten Beispiel wird eine 20%ig. *Essigsäure* mit einem Gemisch von 75 Teilen *Essigester* u. 25 Teilen *Bzn.* in gleicher Weise behandelt. (F. P. 636 825 vom 29/6. 1927, ausg. 17/4. 1928. Blg. Priorr. 1/7. 1926 u. 23/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

Verein für Chemische Industrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Hans Walter**, Mainz-Mombach, *Herstellung von Additionsverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe* in Ggw. metall. oder nichtmetall. fl. Katalysatoren durch Einleiten des ungesätt. KW-stoffs gleichzeitig mit dem Dampf einer Substanz, die mit dem KW-stoff eine Additionsverb. zu liefern vermag. — Durch eine sd. Lsg. von 16 g HgO in 500 g H₂SO₄ (25%ig.) wird stündlich ein Gemisch von Litern C₂H₂-Gas u. 300 g W.-Dampf geleitet. Nach 8 Stdn. enthält das Kondensat 18 g CH₃·CHO. — Eine Lsg. von 30 g HgO in 1 l H. Eg. wird auf 125—135° erhitzt u. ein Gemisch von 15 l C₂H₂ u. 1000 g Eg.-Dampf durchgeleitet. Nach 4 Stdn. enthält die durchdest. Fl. 170 g *Äthylidenacetat*. — Eine Mischung von 1 Vol. *Acetylen* u. 3 Voll. *Propionsäuredampf* wird durch eine Lsg. von 12 g HgO in 150 ccm *Propionsäure* geleitet, u. im Kondensat wird *Äthylidenpropionat* erhalten. — *Acetylen* u. *Trichloressigsäuredampf* durch eine Lsg. von 10 g HgO in 100 g geschmolzener *Trichloressigsäure* geleitet, liefert *Trichloressigsäurevinylester*. *Trichloressigsäure* durch *Isobutylalkohol* ersetzt, liefert *Äthylidenisobutylester*. Ein Gemisch von *Glykol* u. *Acetylen* durch eine Lsg. von 15 g HgSO₄ in 200 *Äthylenglykol* geleitet, gibt *Äthylenäthylidenäther*, CH₂·CH <math display="block">\begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} In gleicher Weise wird

Allylen in *Aceton* u. in Ggw. von *Isobutylalkohol* in *Methylvinylisobutyläther*, CH₂·CH=CH—O—CH·(CH₃)₂, übergeführt. (A. P. 1 669 384 vom 18/1. 1927, ausg. 8/5. 1928. D. Prior. 21/1. 1924. E. P. 288 707 vom 11/1. 1927, ausg. 10/5. 1928.) M. F. MÜ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Alfred Thauss**, **Gustav Mauthe** und **Alfred Günther**, Köln, *Herstellung einer sulfonierten Dibenzylölsäure* von nebenst.

Form durch Erhitzen von 282 Teilen *Ölsäure*,
 253 Teilen *Benzylchlorid* u. 5 Teilen ZnCl₂ auf
 150° ca. 2 Stdn. lang. 50 Teile dieses Prod.
 werden mit 140 Teilen H₂SO₄-Monohydrat
 verrührt u. mit 30 Teilen Cl·SO₃H bei tiefer Temp. sulfoniert, worauf das Prod. auf
 Eis gegossen, sich in zwei Schichten trennt. Die obere ölige Schicht wird in 400 Teilen
 W. gel., mit 150 Teilen *Natronlauge* (34° Bé) neutralisiert u. die Lsg. eingedampft.
 Es bleibt ein gelbgefärbtes Pulver zurück, das in W. ll. ist u. insbesondere als *Türkischrotölersatz* dient. (A. P. 1 667 225 vom 21/12. 1926, ausg. 24/3. 1928. D. Prior. 22/12. 1925.) M. F. MÜLLER.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Charles L. Gabriel** und **Charles Bogin**, *Terre Haute* (Indiana), *Herstellung von Milchsäure-n-butylester*. Z. B. werden 100 Teile 70%ig. *Milchsäure* u. 225 Teile *n-Butylalkohol* gekocht, wobei zunächst bei 92° ein Gemisch von W. u. *Butylalkohol* überdest. Sobald die Dest. des W.-Gemisches nachläßt, wird 2 Stdn. lang trockenere HCl-Gas unter Rückfluß eingeleitet u. das Rk.-Prod. absetzen gelassen. Nach dem Abziehen der unteren HCl-Schicht wird die Esterschicht mit W. gewaschen u. fraktioniert dest., wobei der Ester zwischen 186—189° übergeht. Ausbeute 75%. (A. P. 1 668 806 vom 29/11. 1926, ausg. 8/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., *Wilmington*, übert. von: **Charles Ebert**, *Leonia*, **William B. Newkirk**, *Riverside*, **Meyer Moskowitz**, *Spring Valley*, *Gewinnung von Dextrose aus Stärke* durch Hydrolyse einer wss. Stärkelslg. von 13 bis 20° Bé mittels HCl unter Druck, Neutralisation der Rk.-Lsg. mit Na₂CO₃ bis zur [H] = 4,5—4,8, Abfiltrieren von den ausgefällten Metallsalzen, Proteinen u. kolloidalen Verunreinigungen, u. nochmalige Hydrolyse der Lsg. mit HCl bei einer [H] wie im ersten Arbeitsgang. Auf diese Weise wird in hoher Ausbeute eine reine *Dextrose* gewonnen. (A. P. 1 668 308 vom 29/4. 1927, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Corn Products Refining Co., *V. St. A.*, *Gewinnung von Dextrose aus Stärke* durch Hydrolyse mit Säuren. Nach dem Abtrennen des ersten *Dextrosekrystallprod.* wird

die Mutterlauge bei 77° mit Na₂CO₃ bis zur [H] = 7,2 neutralisiert. Dabei fallen die Verunreinigungen aus, wie die Metallsalze, insbesondere Fe- u. Cu-Salze, die von den Metallgefäßen herrühren, ferner die Proteine, Fette u. Kolloide. Nach dem Abfiltrieren event. unter Zusatz von Tierkohle etc. wird die Fl. mit HCl bis zur [H] = 1,6—1,8 angesäuert u. 1/2 Stde. in einem emaillierten Autoklaven erhitzt, wobei die Polysaccharide zu Dextrose hydrolysiert werden. Nach dem Neutralisieren der Fl. mit Na₂CO₃ bis zur [H] = 4 u. nach dem Filtrieren wird durch Eindampfen die Dextrose gewonnen. (F. P. 634 927 vom 24/5. 1927, ausg. 2/3. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Carleton Ellis, übert. von: **Joseph. V. Meigs**, Montclair, V. St. A., *Herstellung von Reaktionsprodukten aus aromatischen Aminen und Schwefelchloriden*. Aromat. Amine werden mit Schwefelchloriden, gegebenenfalls in Lsg., behandelt, wobei die Amine im großen Überschuß vorhanden sind. Z. B. gelangen auf 1 Mol. S₂Cl₂ 6,4 Moll. Amin oder auf 3 Moll. S₂Cl₂ 13 Moll. Amin zur Anwendung. Sofern die Rk. in der Kälte erfolgt, erhält man Prodd., die in angesäuertem W. gut l. sind. Beim Erwärmen ist die Löslichkeit geringer. Meist lösen sie sich in Alkoholen oder KW-stoffen. Als Beispiele für aromat. Amine sind *Anilin*, *Toluidin*, *Xylidin*, *Benzidin*, *Phenylendiamin*, *Aminophenol*, *Anisidin*, *Naphthylamin* angeführt. Als Schwefelchloride dienen S₂Cl₂ oder SCl₂. (A. P. 1 631 280 vom 10/5. 1919, ausg. 7/6. 1927.)

NOUVEL.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

E. C. Holton, *Geschichte der Farben und Firnisse*. Teil I. Überblick über die als Malerfarben verwendeten Sulfide u. Oxyde nebst Bemerkungen über ihr Vorkommen u. ihre Darst. (Journ. chem. Education 5. 515—30. Cleveland [Ohio], Sherwin-Williams Company.)

BÖTTGER.

Karl-Ivar Skärblom, *Ostwalds Farbenlehre und die Farbenanalyse und Pulfrichs „Stufen“-Photometrie*. Ein Vortrag. (Teknisk Tidskr. 58. Kemi 28—32. 35—40.) W. W.

Harry B. Weiser und **Everett E. Porter**, *Die physikalische Chemie der Farbtackbildung*. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 369—90. Houston [Texas], The Rice Inst. — C. 1927. II. 2164; 1928. I. 310. 2240.)

KRÜGER.

S. Aczel, Budapest, Ungarn, *Bleichen und Oxydieren von Faserstoffen, Wachsen, Ölen, Nahrungsmitteln usw. mit Ozon*. Man setzt die zwischen oder um die Elektroden angeordneten Gegenstände unmittelbar der Einw. der elektr. Entladung aus. Cellulose kann auf diese Weise vollständig in Oxycellulose übergeführt werden. Zum Bleichen führt man das Gewebe an den Elektroden vorbei. Man kann hiernach auch Drucke u. Färbungen entwickeln. (E. P. 287 904 vom 24/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 29/3. 1927.)

FRANZ.

Oranienburger Chemische Fabrik A.-G., Berlin, übert. von: **Chemische Fabrik Milch A.-G.**, Berlin, *Herstellung eines Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmittels durch Sulfonierung von Fetten, Ölen, Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Tran, Harzen, Harzölen, Harzdest.-Prodd., Tallöl oder Naphthensäuren, u. Mineralöl, Lactonen, Alkoholen, Ketonen oder aliphat. oder aromat. Fettsäuren, wie Essigsäure, Propion- oder Buttersäure, oder deren Anhydriden oder Chloriden mittels stark sulfonierender Mittel*. — Z. B. wird *Ricinusöl* mit *Essigsäureanhydrid* gemischt u. mit Cl·SO₂H sulfoniert. Im zweiten Beispiel wird *Olein* mit 50% Unverseifbarem mit *Milchsäure* gemischt u. mit Cl·SO₂H sulfoniert. Die erhaltenen Prodd. dienen auch als *Schutzkolloide*, *Stabilisierungsmittel* u. *Fettspalter*. (E. P. 288 126 vom 20/12. 1927, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 1/4. 1927.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Emulgierungsmitteln durch Sulfonierung von höheren nichtgesätt. Fettsäuren in Ggw. von Phenolen*. — 12 Teile *Phenol* u. 30 Teile *Ölsäure* werden bei 10—15° mit 45 Teilen *Oleum* (20% SO₃) unter Kühlung sulfoniert u. einen Tag stehen gelassen. Nach Zusatz von 100 Teilen Eisstückchen trennt sich die sulfonierte Säure; sie wird mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen, mit Natronlauge neutralisiert u. zu einer sirupösen M. eingedampft. Das Prod. hat türkischrotähnliche Eigg., u. es liefert beim Kochen mit verd. Säuren klare Lsgg. (F. P. 636 817 vom 29/6. 1927, ausg. 17/4. 1928. D. Prior. 16/7. 1926.)

M. F. MÜLLER.

Carl Dreyfus, Deutschland, *Darstellung von Schwefelsäureestern von Polyoxysfettsäuren* durch Behandlung der Oxyfettsäuren unter heftigem Rühren bei tiefer Temp.

mit rauchender H₂SO₄ mit 5—10% SO₃-Gehalt, die mittels Düsen etc. in feinsten Verteilung in die Fettsäure eingespritzt wird, wodurch eine vollständige u. rasche Einwirkung der H₂SO₄ eintritt. *Ricinusölsäure* liefert *Dioxystearinsulfonsäure*, *Dioxy*-, *Trioxy*- u. *Polyoxystearinsäuren* geben die entsprechenden Schwefelsäureester. (F. P. 636 488 vom 23/6. 1927, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 14/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Carl Dreyfus, Deutschland, *Herstellung sulfonierter Öle und Fette mit hohem Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure* durch Einwirkung eines Gemisches aus molekularen Mengen SO₃ oder Cl·SO₃H u. einer niederen Fettsäure, deren Anhydrid oder Chlorid, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- oder Milchsäure, auf Fettsäuren, Fette oder Öle, wie Olivenöl, Ricinusölsäure, Olein u. a. — 1 Mol. Eisessig u. 1 Mol. SO₃ werden unter gutem Rühren u. Kühlen gemischt, u. dazu wird 1 Mol. Olivenöl oder Ricinusölsäure gegeben u. das Gemisch einige Zeit verrührt. Das Rk.-Prod. wird mit konz. Na₂SO₄- oder NaCl-Lsg. ausgewaschen u. neutralisiert. — 2 Moll. Eisessig werden mit 2 Moll. Ricinusöl gemischt u. 2 Moll. Cl·SO₃H bei 0—25° zugesetzt. Das Rk.-Prod. wird wie vorher aufgearbeitet. Die erhaltenen Sulfonsäuren liefern ll. Erdalkalisalze u. finden in der Textil- u. Lederindustrie Verwendung als Netz-, Reinigungs- u. Emulgierungsmittel. (F. P. 636 586 vom 25/6. 1927, ausg. 12/4. 1928. D. Prior. 23/12. 1926 u. 24/1. 1927.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, London, *Beizen und Färben von Celluloseestern oder -äthern*. Zum Beizen verwendet man die Salze der Metalle mit aliphatischen Säuren, insbesondere der Oxysäuren, wie Milch-, Citronen-, Glykol- oder Essigsäure. Man behandelt die Celluloseacetatseide 1 Stde. mit einer 15%ig. Lsg. von Al-Acetat bei 60—70°, nach dem Waschen mit einer 1%ig. Sodalg. bei 30° färbt man bei 75° mit einer Flotte, die 7,5% Alizarin u. 1% Ca-Acetat enthält; an Stelle des Al-Acetats kann man auch das Al-Lactat oder -Acetolactat verwenden. (E. P. 287 204 vom 3/12. 1926, ausg. 12/4. 1928.) FRANZ.

T. Robinson & Son, Ltd. und **H. W. Lawrence**, Rochdale, *Herstellung von Druckflächen*. Ein Block aus Holz wird zur Entfernung der weichen Teile mit einem Sandstrahlgebläse behandelt u. dann geglättet, der Block kann direkt zum Drucken benutzt oder mittels einer Matrize zur Herst. von Druckflächen verwendet werden. Man kann die weichen Anteile auch durch Scheuern mit Sand entfernen, wobei ein Lösungs- oder Erweichungsmittel für diese Stoffe zugesetzt werden kann. (E. P. 288 088 vom 7/9. 1927, ausg. 26/4. 1928.) FRANZ.

William H. Landers, Collinsville, V. St. A., *Lithopon*. Rohlithopon wird in feuchtem Zustand durch innenbeheizte lange, zweckmäßig gedrehte, zylindrische Öfen geleitet. Dem Heizstoff wird eine Menge Luft zugeführt, welche zu seiner völligen Verbrennung nicht ausreicht. Während des Durchganges durch den Ofen erfolgt zunächst Trocknen, dann Glühen des Farbstoffes. (A. P. 1 669 476 vom 21/2. 1925, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

Eagle-Picher Lead Co., Cincinnati, übert. von: **John H. Calbeck**, Joplin, V. St. A., *Rohlithopon*. Stark verd. Lsgg. von ZnSO₄ u. BaS werden in annähernd äquivalenten Mengen einem mit Rührvorr. ausgestatteten Behälter ständig zugeführt. Durch Überlaufrohre läuft die Mischung einem zweiten u. gegebenenfalls dritten Mischbehälter u. von diesem einem Absetzgefäß zu, von dessen Boden das Erzeugnis abgezogen wird. (A. P. 1 669 857 vom 21/1. 1926, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

G. C. Given, *Moderne Lacke und ihre Anwendung*. Überblick über die Eig. der Nitrocelluloselacke u. die Technik ihrer Verarbeitung. (Journ. Soc. automot. Engineers 22. 419—22.) SIEBERT.

R. Arnot, London, übert. von: **Elektrochemische Fabrik** und **Dr. Brandenburg u. Weyland**, Kempen a. Rh., *Hochglänzende, saure-alkali- usw. beständige Flächen* bringt man an geformten Gegenständen dad. hervor, daß man sie mit einem synthet. Harz überzieht, erhitzt u. schließlich unter Druck setzt. (E. P. 288 303 vom 4/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 6/4. 1927.) KAUSCH.

Glasurit-Werke M. Winkelmann Akt.-Ges., Hamburg, Deutschland, *Überziehen von Gegenständen mit Lacken oder Anstrichfarben*. Man vermischt Ölfirnisse, Lacke, Ölfarben usw. mit ungel. Celluloseestern oder man setzt die Lacke zu konz. Lsgg. von Celluloseestern, wobei diese ausfallen. — Man vermischt eine mit A. angefeuchtete

Nitrocellulose mit einer Ölfarbe, nach dem Auftragen läßt man trocknen u. besprüht dann mit einem Lösungsm. für Nitrocellulose oder überzieht mit einem Nitrocellulose-lack. — Man vermischt trockne Acetylcellulose mit einem Öl- oder Kopallack u. besprüht nach dem Aufbringen mit einem Lösungsm. für Acetylcellulose oder überzieht mit einem Acetylcellulose-lack. (E. P. 288 221 vom 21/7. 1927, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 9/4. 1927.) FRANZ.

Griffiths Bros. & Co., London, Ltd., und Reginald Percy Leopold Britton, Berrnondsey, England, *Herstellung harzartiger Produkte.* Es sind 2 verschiedene Verff. zur Darst. von l. Harzen angegeben. Entweder werden aromat. Alkohole für sich, oder aromat. KW-stoffe zusammen mit CH_2O oder dessen Äquivalenten kondensiert. In beiden Fällen dienen Säuren, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , P_2O_5 oder Gemische derselben in einer Menge von mindestens 20 $\%$, bezogen auf Alkohol oder KW-stoff als Kondensationsmittel. Als aromat. Alkohole werden solche mit gesätt. oder ungesätt. Seitenketten, wie *Benzylalkohol* oder *Zimtalkohol*, oder auch solche, die Halogen im Kern enthalten, verwendet. An aromat. KW-stoffen kommen ein- oder mehrkernige in Betracht, jedoch nur solche, deren F. unterhalb von 140° liegt, z. B. *Benzol* oder seine Homologen, *Naphthalin* oder *Phenanthren*. *Anthracen* dagegen liefert unl. Harze. Die Kondensation erfolgt gegebenenfalls in Lsg. oder unter Druck bis zu einer Höchsttemp. von 130°. Die Harze werden zweckmäßig zur Neutralisation der Säure mit Alkali oder Kalk u. h. W. gewaschen u. durch Zentrifugieren oder W.-Dampfdest. gereinigt. Sie dienen zur Herst. von Firnissen. (E. P. 269 973 vom 27/1. 1926, ausg. 26/5. 1927.) NOUVEL.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Leo H. Bækeland,** Yonkers, Amerika, *Harzartige Kondensationsprodukte aus Dioxydiphenyläthan und Körpern mit aktiver Methylengruppe.* Das aus Phenol u. Acetaldehyd mittels HCl in der Kälte hergestellte kristallisierte *Dioxydiphenyläthan* wird mit CH_2O oder dessen Äquivalenten bei 180 bis 200° kondensiert. Man erhält bei Anwendung von ca. 10 $\%$ des methylenhaltigen Körpers *Novolake*, bei 20 $\%$ oder mehr *Resite*. Die Harze finden in Mischung mit Füllstoffen oder Plastifizierungsmitteln oder als *Lacke* Verwendung. (A. P. 1 637 512 vom 30/6. 1922, ausg. 2/8. 1927. F. P. 634 925 vom 24/5. 1927, ausg. 2/3. 1928.) NOUV.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Charles E. Burke** und **Horace H. Hopkins,** Wilmington (Delaware), *Herstellung eines künstlichen Harzes* durch Erhitzen von $\frac{3}{4}$ Mol. *Pentaerythrit*, 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* u. 1 Mol. *Leinöl* oder $\frac{1}{2}$ Mol. *Leinöl* u. $\frac{1}{2}$ Mol. *Harz* oder *chines. Holzöl* unter Ausschluß von Luft im CO_2 -Strom 7—10 Stdn. auf 180—265°. Es können auch andere mehrbas. Säuren, wie *Malonsäure*, *Bernstein-*, *Fumar-*, *Malein-*, *Wein-* oder *Citronensäure*, u. trocknende Öle, wie *Sojabohnenöl* oder *Fischöl*, verwendet werden. Diese Harze sind in fast allen Lösungsmitteln l., in W. unl. u. geben sehr harte u. widerstandsfähige Lacke. (A. P. 1 667 189 vom 28/4. 1927, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Kurt Ripper, Berlin, *Herstellung eines künstlichen Harzes aus Dicyandiamid u. Formaldehyd*, dessen Polymeren oder anderen Aldehyden in Ggw. einer formaldehyd-bindenden Substanz, wie *Harnstoff*, *Thioharnstoff*, *Phenole*, oder ausgehend von *Methylharnstoff* u. *Phenyl-* oder *Kresylalkohol*, event. unter Zusatz von Füllstoffen, wie *Asbest*, *Cellulose*, *Baumwolle*, *Holzmehl*, *Kork*, *Wolle* u. a. Die Prodd. dienen als Isoliermaterialien oder als Glas- u. Porzellanersatz. — Es werden z. B. kondensiert 1 Mol. *Dicyandiamid* u. 1 Mol. $H \cdot CHO$ in wss. Lsg.; 1 Mol. *Dicyandiamid*, 1 Mol. *Harnstoff*, *Thioharnstoff*, *Phenol* oder *Kresol* u. 2 Moll. $H \cdot CHO$ in wss. Lsg. Das Kondensationsprod. wird in k. W. gegossen, wobei sich ein hydrophobes Harz ausscheidet, das in ein feines Pulver verwandelt wird. (E. P. 287 177 vom 15/3. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. D. Prior. 18/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: **Charles R. Downs,** Cliffside, und **Louis Weisberg,** Grantwood, *Herstellung eines künstlichen Harzes* aus einer mehrbas. Säure, wie *Fumar-*, *Malein-*, *Malon-*, *Bernstein-* oder *Weinsäure*, u. (oder) einer mehrkernigen aromat. Säure, wie *Diphensäure*, *1,8-Naphthalindicarbonsäure* oder *Benzoylbenzoesäure*, u. einem mehrwertigen Alkohol, wie *Glykol* oder *Glycerin*, durch Erhitzen 20 Stdn. auf 170—200°, 10 Stdn. unterhalb 35° u. dann wieder auf höhere Temp. bis zur Gewinnung eines gegen W. widerstandsfähigen Prod. (A. PP. 1 667 197, 1 667 198, 1 667 199, 1 667 200 vom 22/12. 1920, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., Westminster, England, übert. von: **Henry Charles Paul Weber,** Edgewood, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von*

Harzen. Kondensationsprodd. aus *Phenol* oder *Kresol* u. *Furfural* werden mit Harzen aus mehrwertigen aliphat. Alkoholen u. mehrbas. Carbonsäuren (*Glyptal*) in beliebigem Verhältnis im A- oder B-Zustande mit oder ohne Füllstoffe u. mit oder ohne Hilfe von Lösungsm. gemischt. Die Harzmischungen finden als *Firnisse* oder Preßmischungen Verwendung. Beim Härten unter Druck u. Hitze liefern sie ein vorzügliches *Isoliermaterial*. (E. P. 253 519 vom 7/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. A. Prior. 10/6. 1925.)

NOUVEL.

Eric Everard Walker, Streatham, England, *Herstellung von Phenolformaldehydharzen.* 1 Mol. *Phenol* u. etwas mehr als 1 Mol. CH_2O werden mit alkal. Kontaktmitteln so weit kondensiert, daß 50 ccm des Rk.-Gemisches ein Redwoodviscosimeter bei 25° in 5—6 Min. durchlaufen. Das abgekühlte Kondensationsprod. wird mit so viel Säure kräftig durchgeschüttelt, daß die $pH = 3,2-7$ beträgt. Das Harz wird mit W. gewaschen, im Vakuum dest. u. durch Erhitzen bis 130° gehärtet. An Stelle von *Phenol* können *m-Kresol* oder Gemische von *Phenol* u. *Kresol*, an Stelle von CH_2O dessen Äquivalente verwendet werden. Es können Aufhellungsmittel, Farb- oder Füllstoffe vor dem Härten zugesetzt werden. Man erhält durchsichtige oder durchscheinende Harze von heller Farbe u. großer Lichtbeständigkeit. (E. P. 259 046 vom 9/4. 1925, ausg. 4/11. 1926.)

NOUVEL.

Germaine Augustine Lacroux, Seine, Frankreich, *Herstellung von künstlichen Harzen durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden.* *Phenolaldehydharze* werden mit $CaCO_3$ u. darauf zur Neutralisation mit Milchsäure versetzt. Gegebenenfalls wird noch $Na_2S_2O_3$ zugegeben. Man erhält ein weißes, gegen Alkalien widerstandsfähiges Harz. Durch Zusatz von Lithopone erhält das Harz das Aussehen von Elfenbein, durch Citronensäure das von gemasertem Elfenbein, durch $CaCl_2$ das von Perlmutter. Pb-Verbb. machen das Harz für Röntgenstrahlen undurchlässig. (F. P. 623 535 vom 17/8. 1926, ausg. 25/6. 1927.)

NOUVEL.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvania, übert. von: **Arthur L. Brown**, Wilkinsburg, Amerika, *Phenolkondensationsprodukt.* *Phenol* oder *Kresol* u. CH_2O oder dessen Äquivalente werden mit Hilfe von Siccativen, zweckmäßig unter vermindertem Druck, kondensiert, wobei die Temp. nicht über 90° steigen soll. Als Siccative dienen z. B. die Pb- oder Mn-Salze von Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren. Das Rk.-Prod. wird unter gewöhnlichem Druck eingedampft. Es wird ein härteres Harz erhalten, das nach dem Auflösen in einem A.-Bzl.-Gemisch als *Lack* für Imprägnierzwecke Verwendung findet. (A. P. 1 632 113 vom 7/4. 1922, ausg. 14/6. 1927.)

NOUVEL.

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., Pennsylvania, übert. von: **Arthur L. Brown**, Wilkinsburg, Amerika, *Herstellung von elastischen Gegenständen.* 1 Mol. *Phenol* oder *Kresol*, 1 Mol. CH_2O oder dessen Äquivalente u. ein trocknendes Öl werden mit Hilfe eines Siccativs bei 100—110° kondensiert. Das Öl, z. B. *chines. Holzöl*, gelangt in einer Menge von 15—25% der Gesamtmenge zur Anwendung. Das Siccativ, z. B. ein Pb- oder Mn-Salz einer Harzsäure oder hochmolekularer Fettsäure, soll etwa 2% der Ölmenge betragen. Das Rk.-Prod. wird eingedampft u. in Bzl. oder einem Bzl.-A.-Gemisch gel. Da Fe von nachteiliger Wrkg. ist, empfiehlt sich die Benutzung emaillierter App. Der *Lack* dient zum Imprägnieren u. liefert nach dem Härten unter Druck u. Hitze elast., gegen Stoß u. Schlag widerstandsfähige Gegenstände. (A. P. 1 633 976 vom 24/9. 1920, ausg. 28/6. 1927.)

NOUVEL.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung von schwefelhaltigen Phenolharzen.* Phenolhaltige Substanzen u. *Schwefel* werden mit Hilfe von Alkali bei Temp. von 150—200° kondensiert, wobei unter H_2S -Entw. ein Harz entsteht, das mit *Paraffin* oder dessen Äquivalenten nach Zusatz von Füllstoffen unter Druck u. Hitze gehärtet wird. Als *Phenole* können auch saure Öle des Hoch- oder Tieftemp.-Teers benutzt werden. Auf 1 Mol. *Phenol* werden mehr als 3 Atome, zweckmäßig 4,5 bis 6 Atome S angewandt. (A. P. 1 636 596 vom 30/12. 1922, ausg. 19/7. 1927.)

NOUVEL.

Howard Vincent Potter, **John Willies Crump**, Birmingham, und **Damard Lacquer Co. Ltd.**, London, *Härten von Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Produkten.* Die nach E. P. 256 711 (vgl. C. 1928. I. 2464) aus *Phenol*, *Harnstoff* u. CH_2O hergestellten Harze werden mit Hilfe von Säuren oder sauer reagierenden Salzen gehärtet. Als solche dienen vorzugsweise H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , P_2O_5 , Oxalsäure, Anilinhydrochlorid, Phenylhydrazinhydrochlorid, Harnstoffnitrat, NH_4Cl , NH_4CNS . Die Härtung erfolgt bereits in der Kälte, rascher beim Erhitzen. Die Härtungsgeschwindigkeit wird erhöht durch einen Überschuß von Harnstoff gegenüber *Phenol* u. dadurch,

daß saure oder bas. Kondensationsmittel verwendet waren. Sie ist ferner von der Art u. Menge des Härtungsmittels abhängig. Die erhaltenen Prodd. sind weiß oder schwach gefärbt u. unl. in den gebräuchlichen Lösungsm., werden aber von Alkalien u. starken Säuren angegriffen. (E. P. 264 601 vom 23/10. 1925, ausg. 17/2. 1927. A. P. 1 667 675 vom 11/9. 1926, ausg. 24/4. 1928. E. Prior. 23/10. 1925. F. P. 622 369 vom 21/9. 1926, ausg. 28/5. 1927. E. Prior. 23/10. 1925.) NOUVEL.

American Insulator Corp., New Freedom, übert. von: **Trevor S. Huxham**, York, Amerika, *Verfahren zum Härten von Phenolharzen*. Schmelzbare Harze, die aus *Phenol* oder *Kresol* u. CH_2O , *Acetaldehyd* oder *Furfurol* bzw. deren Polymeren hergestellt sind, werden durch Erhitzen mit Rk.-Prodd. aus *Furfurol* u. arom. Aminen, insbesondere *Anilin* gehärtet. Zweckmäßig werden das Harz u. das Härtungsmittel jedes für sich gel. u. die Lsgg. zu einem Firnis gemischt. Das Härtungsmittel kommt in einer Menge von 90%, bezogen auf das Harz, zur Anwendung. Bei 100° tritt noch keine Härtung ein. Erst mehrstd. Erhitzen auf 150° liefert ein glänzend schwarzes *Resit*. Es können hochsd. Lösungsm., Füll- oder Farbstoffe zugesetzt werden. (A. P. 1 606 943 vom 27/3. 1924, ausg. 16/11. 1926.) NOUVEL.

Manufacture de Machines Auxiliaires pour l'Électricité et l'Industrie Soc. Anon., Nueilly, Seine, Frankreich, *Imprägnieren von Gegenständen mit Phenolformaldehydkondensationsprodukten*. Die Gegenstände werden in einem Autoklaven getrocknet u. in einem zweiten Autoklaven mit der Lsg. der Phenolformaldehydkondensationsprodd., getränkt, nach dem Ablassen der Imprägnierungsfl. u. Verdunstern der Lösungsm. werden die Gegenstände wieder in den ersten Autoklaven gebracht, wo sie zur Polymerisation erhitzt werden. (E. P. 286 305 vom 28/2. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 3/3. 1927.) FRANZ.

Verreries de Folembay, Aisne, Frankreich, *Plastische Masse aus Phenolen und Aldehyden*. Die Kondensation von *Phenol* oder *Kresol* u. CH_2O erfolgt mit Hilfe von Erdalkalichlorid, insbesondere $CaCl_2$. Die Menge des Katalysators beträgt 10 bis 50% des angewandten CH_2O . Die erhaltenen plast. Prodd. bleiben in allen Stadien der Polymerisation, die dem Endzustand vorausgehen, k. knetbar u. können bequem mit inerten Füllstoffen gemischt werden. Sie werden unter Druck u. Hitze gehärtet. (F. P. 30 787 vom 16/4. 1925, ausg. 23/8. 1926. Zus. zu F. P. 563 777; C. 1926. II. 1595.) NOUVEL.

Edouard Jean Paul Claude de Jarny, Brie sur Marne, Frankreich, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*. (A. P. 1 643 447 vom 6/4. 1926, ausg. 27/9. 1927. F. Prior. 16/4. 1925. E. P. 265 033 vom 30/3. 1926, ausg. 24/2. 1927. — Vgl. vorst. Ref.) NOUVEL.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Gilbert L. Peakes**, Perth Amboy, Amerika, *Herstellung von geformten, phenolhaltigen Isolierstoffen*. Geformte Isolierstoffe, die ein *Phenolharz* enthalten, werden einer therm. Nachbehandlung unterworfen. Die Temp. soll dabei unterhalb der bei der Herst. verwendeten Höchsttemp. liegen u. 125—135° betragen. Erhitzt wird mindestens 48 Stdn., vorzugsweise 70—80 Stdn. Der Dielektrizitätswert beträgt dann bei 100° über 50%, in manchen Fällen sogar 100%, desjenigen bei 20° in unbehandeltem Zustande, während er ohne Wärmebehandlung meist bei 100° auf 10—25% sinkt. (A. P. 1 602 249 vom 19/11. 1923, ausg. 5/10. 1926. Can. P. 265 674 vom 31/10. 1924, ausg. 9/11. 1926. E. P. 275 011 vom 12/7. 1926, ausg. 25/8. 1927. F. P. 620 144 vom 17/7. 1926, ausg. 15/4. 1927. Schwz. P. 123 045 vom 14/7. 1926, ausg. 17/10. 1927.) NOUVEL.

Samuel Meerew Kropman, Manchester, und **Phineas Horowitz**, London, *Herstellung von Gebissen*. Gleiche Teile *Phenol* u. CH_2O werden mit geringen Mengen Säure so lange auf 65—70° erhitzt, bis das Rk.-Prod. bei gewöhnlicher Temp. einen weißen, festen, aber geschmeidigen Teig bildet, der beliebig gefärbt werden kann. Das Harz dient dazu, Abdrücke für Gebisse zu nehmen, ohne daß es dabei in die Poren eindringt. Es wird dann in einem Vulkanisierkessel gehärtet. (E. P. 261 447 vom 14/7. 1925, ausg. 16/12. 1926.) NOUVEL.

Sidney William Wilding und **Amalgamated Dental Co. Ltd.**, London, *Herstellung von künstlichen Zähnen*. Die aus *Phenol* u. CH_2O mittels Alkali hergestellten härtbaren Kondensationsprodd. werden zur Anfertigung von künstlichem Zahnfleisch benutzt. Dabei wird für den Untergrund zart gefärbtes, undurchsichtiges u. für die Oberschicht durchscheinendes *Harz* verwendet. (E. P. 260 319 vom 27/6. 1925, ausg. 25/11. 1926. F. P. 617 424 vom 11/6. 1926, ausg. 19/2. 1927. E. Prior. 27/6. 1925.) NOUVEL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

M. Kröger, *Die lamellare Packung des Kautschuks*. Vf. untersucht das Verh. des Kautschuks bei Überführung in lamellare Packung. Untersucht werden Rohkautschuk bei verschiedenen Temp., künstlicher glasiger Kautschuk sowie Vulkanisate bei 18°. Da eine in der Ebene nach allen Seiten gleichmäßig wirkende Dehnung u. Spannung experimentell sauber u. einfach nicht durchzuführen ist, begnügt sich Vf. mit der Durcharbeitung einer Annäherung an diesen idealen Fall, nämlich dem Aufblähen einer Membran. Die Energieaufnahme beim Übergang zur lamellaren Packung erfolgt anders als beim Übergang zur Stäbchenpackung. Die Spannung durchläuft bei zunehmender Deformation ein Maximum u. ein Minimum. Das Fassungsvermögen für potentielle Energie ist optimal geringer als bei der Längsdehnung u. beträgt etwa 2—3 mkg/ccm. Die durch Zusätze hervorgerufenen Lamellareffekte sind allen Zusätzen gleichen Verteilungsgrades gemeinsam. Es werden mkr. Oberflächenbilder bei lamellarer Packung wiedergegeben. (Kolloid-Ztschr. 45. 46—52. Leipzig.) LE.

M. Kröger, *Die Doppelbrechung des Kautschuks im undeformierten und im deformierten Zustand*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt die Doppelbrechung des Kautschuks im deformierten u. undeformierten Zustand. Theoret. sind alle Arten von Doppelbrechung zu erwarten. Die vorliegenden Messungen werden durch Unters. im Polarisationsmikroskop ersetzt. Rohkautschuk wird beim Lagern doppelbrechend. Zu zweiachsig positiver Doppelbrechung führt die Längsdehnung. Die Entscheidung ist eindeutig, sobald man in der Dehnungsrichtung beobachten kann. Bei den Vulkanisaten kann nur von ein- oder zweiachsiger positiver Doppelbrechung gesprochen werden. Die lamellare Deformation führt in allen Fällen zu schwacher zweiachsiger negativer Doppelbrechung. (Kolloid-Ztschr. 45. 52—56. Leipzig, Physik.-chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Rich. Weil, *Chemisch-Technisches in der Kautschukindustrie*. Allgemeiner Überblick über die Technologie der Kautschukherst. (Gummi-Ztg. 42 [1927]. 412—14. Hannover.) SIEBERT.

H. W. Huber, *Die Herstellung von Gasruß*. Die verschiedene Art der Gewinnung von Gasruß in den Vereinigten Staaten wird besprochen, die Möglichkeit, auch in anderen Ländern, wie z. B. Rumänien, Gasruß herzustellen, wird erörtert. (Rev. gén. Caoutchouc 5. Nr. 39. 23—24.) HÜNEMÖRDER.

Lothar Hock und August Wegelin A.-G., *Kritische Besprechung von Prüfungsergebnissen an Rußmischungen in bezug auf ihre Hysteresisverluste und deren Zusammenhang mit der Zermürbungsfestigkeit*. Vf. berichtet über einige im Auftrag der Fa. WEGELIN ausgeführte Verss. zur Best. der Zermürbung u. elast. Hysteresis in Rußmischungen. (Kautschuk 4. 89—90.) HÜNEMÖRDER.

Naugatuck Chemical Co., übert. von: **J. Mc Gavack**, New York, und **R. A. Shive**, Bellemoor, Delaware, V. St. A., *Stabilisieren von Kautschukmilchsaft*. Man vermischt die Kautschukmilch in neutraler oder saurer Lsg. ($pH = 7-4,5$) mit Alkylarylsulfonsäuren, z. B. den Prodd., die durch Einw. von Zimtsäure auf Butylalkohol, *p*-Kresol auf Ölsäure, Anthracen, Naphthalin usw. auf Propylalkohol in Ggw. von H_2SO_4 oder $HClSO_3$ entstehen. Man vermischt 1000 ccm Kautschukmilch mit 3,5 g des Zimtsäure-Butylalkoholprod. u. 10—15 cem 38%ig. CH_2O . — 1000 cem einer mit NH_3 versetzten Kautschukmilch wird mit 5—10 g des *p*-Kresolölsäureprod. behandelt, NH_3 durch Einblasen von Luft entfernt u. 40 cem 38%ig. CH_2O zugesetzt. Zum Ansäuern kann man statt des CH_2O auch Essig-, Bor- oder andere schwache Säuren verwenden. Die so behandelte Kautschukmilch trocknet schneller als die alkal. u. ist beim Verarbeiten plastischer. (E. P. 288 268 vom 24/3. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 8/4. 1927.) FRANZ.

India Rubber, Gutta Percha & Telegraph Works Co., Ltd., London, und **E. J. Smith**, Burton-on-Trent, England, *Herstellung von Kautschukfäden*. Man bringt eine Schicht von unvulkanisiertem Kautschuk auf eine Unterlage, auf der der Kautschuk nach dem Vulkanisieren nur leicht klebt, z. B. Sn-Folie, vulkanisiert die Schicht, schneidet sie in Fäden u. zieht sie von der Unterlage ab. — Man bringt die Kautschuk-schicht auf eine Zinnfolie, wickelt die Schicht auf eine Walze, wobei die obere Seite zur Verhütung des Zusammenklebens mit Talk eingestäubt wird. Die Walze wird dann vulkanisiert, die Schicht durch eine drehbare Schneidvorr. unter W. zu Fäden ge-

schnitten, von der Zinnfolie abgezogen u. getrennt aufgewickelt. (E. P. 286 066 vom 10/2. 1927, ausg. 22/3. 1928.) FRANZ.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, **G. W. Trorbridge** und **E. A. Murphy**, Erdington, Birmingham, *Herstellung von Gegenständen aus Kautschukmilch*. Die zum Tauchen benutzte Form wird mit Stoffen behandelt, die das Agglomerieren des Kautschuks erleichtern. Man taucht eine Form aus porösem Stoff in eine CaCl_2 -Lsg. u. vermindert den Druck im Inneren der Form; der Druckunterschied kann während der Vulkanisation aufrechterhalten werden. (E. P. 287 946 vom 20/10. 1926, ausg. 26/4. 1928.) FRANZ.

H. Broomfield, Northampton, *Herstellung von nichtdurchlässigen porösen Kautschukmassen*. Man vermischt Rohkautschuk mit Füllstoffen, wie gemahlene vulkanisierten Kautschuk, Lithopone, ZnO , Vulkanisiermittel, Faserstoffen u. einem Poren erzeugenden Mittel, wie W. , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Nach dem Zumischen des Vulkanisationsbeschleunigers vulkanisiert man bei $90-120^\circ$ unter gewöhnlichem Druck. Der Zusatz des W. richtet sich nach der Größe der Poren; in manchen Fällen genügt der Feuchtigkeitsgeh. des gewaschenen Kautschuks. Eine harte Oberfläche erhält man, wenn man eine Kautschukmischung auf den vulkanisierten porösen Kautschuk mit oder ohne Hilfe einer vulkanisierbaren Lsg. aufpreßt u. dann vulkanisiert; die Zellstruktur des zuerst vulkanisierten Teiles wird hierbei nicht zerstört. Die Mischungen dienen zur Herst. von Schuhen usw. (E. P. 288 354 vom 7/12. 1926, ausg. 3/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanisieren von Kautschukmilchsaft*. Man vulkanisiert die Kautschukmilch durch abwechselnde Behandlung mit SO_2 u. H_2S ; die Koagulation wird durch Zusatz der Kondensationsprodd. aus Naphthalin, CH_2O u. H_2SO_4 oder der Sulfonsäuren der Alkyl-naphthaline, Ölen, Naphthen- oder Fettsäuren verhindert. (E. P. 288 206 vom 2/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 4/4. 1927.) FRANZ.

Technische Chemikalien Co., G. m. b. H., und **G. Fessel**, Halle a. S., *Mittel zum Weichmachen und Verhüten des Alterns von Kautschukgegenständen*. Man entfernt aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Schiefer- oder Torfteer die Phenole u. die aromat. Basen, aus den so erhaltenen Teeren oder Destillaten der Teere werden die leicht sd. durch Erhitzen auf $135-150^\circ$ entfernt. Nach dem Abkühlen setzt man den Kautschukmischungen 5—10% des Öles zu. (E. P. 286 171 vom 21/9. 1927, ausg. 22/3. 1928. F. P. 633 794 vom 3/5. 1927, ausg. 3/2. 1928. D. Prior. 18/8. u. 10/9. 1926.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: **L. B. Sebrell**, Cuyahoga Flaks, Ohio, V. St. A., *Zwischenlage für frisch mit Kautschuk überzogene Gewebe*. Frisch mit Kautschuk überzogene Gewebe für die Herst. von Radreifen werden mit Lsgg. von Nitrocellulose u. Weichmachungsmitteln überzogen. Man vermischt eine Lsg. von Diäthylphthalat mit einer Nitrocelluloselsg. Man kann die Lsg. des Weichmachungsmittels auch nach dem Überziehen des Gewebes mit der Nitrocelluloselsg. aufsprühen. (E. P. 288 244 vom 7/2. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 6/4. 1927.) FRANZ.

Shoe Inventions Ltd. und **H. Broomfield**, Northampton, *Plastische Masse zum Ausfüllen von Schuhböden*. Man verwendet eine Mischung aus gemahlene vulkanisiertem Kautschuk, Leder- oder Korkmehl, Baumwolle oder Wolle, Lsg. von Bitumen in leichten KW-stoffen mit oder ohne Zusatz von Kollodium, Rohkautschuklsg., Schwefel, ZnO u. einen bei niedriger Temp. wirksamen Katalysators. (E. P. 287 206 vom 7/12. 1926, ausg. 12/4. 1928.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, Mass., *Ruß*. KW-stoffe werden k. in eine nicht oxydierende Gasmasse eingeführt, deren Temp. über der krit. Zersetzungstemp. der ersteren liegt, dann wird abgekühlt u. der Ruß gesammelt. (A. P. 1 669 618 vom 2/1. 1925, ausg. 15/5. 1928.) KAUSCH.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: **Charles S. Venable**, Chester, *Ruß aus Gemischen von Acetylen und anderen Kohlenwasserstoffen*. Man leitet CH_4 , einen anderen (gasförmigen) KW-stoff u. Luft in eine Kammer unter Druck ein, bringt das Gemisch zur Explosion u. kühlt die Kammer ab. (A. P. 1 669 636 vom 11/7. 1923, ausg. 15/5. 1928.) KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

David J. Price, *Verhütung von Staubexplosionen*. Zusammenfassende Erörterung der einschlägigen Fragen. (Sugar 30. 69—70.) RÜHLE.

J. Dědek und J. Nováček, *Oberflächenspannung und Adsorptionsmittel*. (Vgl. C. 1928. I. 2878.) Fortsetzung. (Sugar 30. 199—200.) RÜHLE.

Julius Stoklasa, *Die modernen Ziele des Aufbaues neuer lebender Materie in der Zuckerrübenzelle*. Vf. nimmt an, daß nicht der Formaldehyd das erste Prod. der Red. der CO₂ ist, sondern daß der grundlegende endotherme Vorgang der photosynthet. Assimilation der CO₂ auf der Zers. des KHCO₃ unter der Einw. des Lichtes zu Ameisensäure, O₂ u. K₂CO₃ beruht, u. auf der weiteren Zers. der Ameisensäure zu Formaldehyd u. O₂. Hierbei muß auch die Radioaktivität des K voll zur Geltung kommen. In der Tat ist es Vf. gelungen, nach 56-std. Einw. der β- u. γ-Strahlen in Ggw. von KOH aus CO₂ u. Ferrihydroxyd oder H₂ eine Hexose darzustellen. Vf. zeigt an Vegetationsverss. wie durch Einw. von β- u. γ-Strahlen die Bldg. neuer lebender Pflanzenmasse der Zuckerrübe viel energ. vor sich geht, u. daß zur vollen Ausnutzung des Ra auch CO₂ gehört, die die Pflanzen nicht nur aus der Luft entnehmen, sondern auch durch ihr Wurzelsystem aus dem Boden in Form von Dicarbonaten. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 565—70.) RÜHLE.

L. Kayser, *Arbeiten mit schwefliger Säure*. Die Verss. hatten u. a. den Zweck, die Größenordnung u. den Verlauf des qualitativ bekannten Angriffes von SO₂-haltigen Säften auf zahlreiche Sorten von Schmiedeeisen unter bestimmten Bedingungen zu zeigen, u. wenn möglich, andere Baustoffe zu finden, die unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen werden. Untersucht wurden 30 Proben Werkstoffe, darunter 24 Arten Schmiedeeisen, 2 Nickelstähle, 1 weicher Chromstahl, 3 Schmiedeeisen mit Al-Überzug. Die Verss. zerfielen in Angriffsverss. im kleinen u. in der Saturation des Betriebes, u. wurden auf den saftbespülten Teil der Saturasionsgefäßwandung beschränkt. Die Anstellung der Verss. u. deren Ergebnisse werden besprochen. Bleche mit Überzug von Al sind äußerst korrosionsfest; auch Chromstähle genügen hohen Anforderungen. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 517—20.) RÜHLE.

C. Tschaskalik, *Hat das Aufkochen, wenn in Scheidung und Saturation richtig gearbeitet wird, Zweck in bezug auf Reinigung der Säfte und Reinhaltung der Verdampfapparate?* Die in der Verarbeitungszeit der Rüben 1927 wieder angestellten Verss. haben die Ergebnisse aus 1926 (C. 1927. II. 177) bestätigt. Bei richtiger Saftarbeit ist das Aufkochen zwecklos; es hat in bezug auf die Reinheit der Säfte u. die Reinhaltung der Verdampfapp. keine ersichtlichen Vorteile. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 555 bis 557.) RÜHLE.

Ringel und Berthold Block, *Ursachen der einseitigen Abnutzung des Kalkofen-futters und deren Abhilfe*. Zusammenfassende Besprechung der Erscheinung an Hand zahlreicher Abbildungen, ihrer Ursachen u. der Maßnahmen, ihr vorzubeugen. (Dtsch. Zuckerind. 53. 501—04.) RÜHLE.

G. Oddo und V. Fonzo, *Gewinnung kristallisierter Saccharose aus Caroben*. Sie enthalten 20—26% Saccharose u. etwa 15% Invertzucker. Zur Lsg. der Saccharose dienen organ. Lösungsm., wie A., oder CH₃·OH, Aceton usw., aus denen sich der Zucker sofort kristallisiert ausscheidet. Aus den Mutterlaugen wird das Lösungsm. fast vollständig wiedergewonnen. Es hinterbleibt eine Melasse, die Glucose, Lävulose u. 2—3% Saccharose enthält. Die Kerne sind auf mancherlei Weise zu verwerten. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 45. 453—54.) RÜHLE.

—, *Elektrische Bestimmung des Aschengehaltes von Zucker*. Beschreibung u. Abbildung eines App. zur Best. des Aschengeh. von Zucker. Der App. enthält eine WHEATSTONEsche Brücke u. eine Zelle zur Aufnahme einer Lsg. von bekanntem spezif. Gewicht. Eine Meßeinrichtung zeigt direkt die spezif. Leitfähigkeit der Lsg. an u. einer Tabelle ist der Aschengeh. zu entnehmen. (Chem. Age 18. 383.) SIEBERT.

Emil Buschhorn, Schladen a. H., und Hans Mathis, Otleben b. Oschersleben, *Vorrichtung zur ununterbrochenen Auslaugung von Rübenschnitzeln o. dgl.*, bestehend aus einem doppelwandigen, im Innern mit einer Schnecke ausgerüsteten Zylinder, dessen Außenwand geschlossen, dessen Innenwand aber siebartig durchbrochen u. der Zwischenraum in einzelne Kammern geteilt ist. Die Kammern sind derart versetzt, daß die Auslaugfl. aus einer Kammer durch die Schnitzel in eine versetzt zu ihr liegende Kammer strömt u. so allmählich den Ringraum seiner ganzen Länge nach durchfließt. Der sich über die ganze Länge der hohlen Welle erstreckende Hohlraum ist durch Querwände in einzelne Abschnitte geteilt, die ebenfalls von der Auslaugfl. durchflossen werden. (D. R. P. 460 895 Kl. 89c vom 3/2. 1925, ausg. 6/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

Home and Colonial Investments Ltd., London, *Rübenzuckergewinnung für kleine Zuckerfabriken.* (D. R. P. 460 070 Kl. 89c vom 6/5. 1923, ausg. 21/5. 1928. It. Prior. 9/1. 1923. — C. 1924. I. 2644 [E. P. 209 738].) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Lasausse, *Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die chemische Zusammensetzung eingemachter Erbsen.* Es werden beträchtliche Unterschiede in der Zus. herbeigeführt, wenn man die gekochten Erbsen sofort nach dem Kochen durch starkes Waschen abkühlt u. dann in die Büchsen füllt, oder wenn man sie nur einfach abtropfen läßt u. dann in die Büchsen gibt, also ohne Waschen u. Abkühlen (vgl. MUTTELET, Ann. Falsifications 19. 283; C. 1926. II. 836, u. FROIDEVAUX, Ann. Falsifications 19. 536; C. 1927. I. 660). (Ann. Falsifications 20 [1927]. 539—42.) RÜHLE.

Robert Schnick, *Das Aschendiagramm der Weizenmühle und seine Bedeutung für die Betriebsüberwachung.* Besprechung eines Aschen- u. Passageausbeutediagramms einer Weizenmühle an Hand einer Kurvenzeichnung. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 106—09. Montauban.) GROSZFELD.

Mohs, *Gutachtliche Stellungnahme zum Färbeverbot für Teigwaren.* Vf. wendet sich gegen ein allgemeines Färbeverbot, von Teigwaren, das besonders die Verarbeitung von aus deutschem Weizen hergestellten Grießen erschweren würde. Eine Verwechslung mit Eierteigwaren kommt nach Vf. nicht in Frage. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 112—16. Berlin, Inst. f. Müllerei.) GROSZFELD.

G. van der Lee, *Die Bedeutung des Feinheitsgrades des Mehles für die Müllerei und Bäckerei.* (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 78—85. 110—12. — C. 1928. I. 1337.) GROSZFELD.

M. P. Neumann und **A. Mühlhaus**, *Starkhefen und Schnellhefen in der Bäckerei.* Die geprüften Hefen entsprachen äußerlich guten Backhefen. Es sind ausgesprochene Eiweißhefen, aber doch mit gewissem Glykogengeh. Die Triebkraft war sehr verschieden. Bei den Backverss. erteilten sie den Gebäcken einen mit üblicher Hefe nicht erreichbaren Lockerungsgrad u. wirkten soviel stärker, daß sie eine Hefeersparnis von mindestens 30% zulassen. Als Schnellhefen verkürzen sie die Gärung im Teig um 1/2 Stde., die Gärzeit um 10 Min. Die Hefen sind besonders bei Beschleunigung der Abwicklung der Betriebsführung (Morgenarbeit) in der Bäckerei wertvoll. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 95—106. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) GROSZFELD.

M. P. Neumann und **A. Mühlhaus**, *Die Beschädigung des Brotgetreides durch Auswuchs. Verhalten auswuchshaltiger Mehle im Backprozeß.* Unter Mitarbeit von **H. Kalning**. Der in feuchter Umgebung an dem Getreide sich bildende Auswuchs findet sich im Handelsgut in verschiedenen Entwicklungsstufen, der Grad wird durch den Anteil sichtbar ausgekeimter Körner bestimmt. Kennzeichnend sind der hohe Wassergeh., der sich leicht herabdrücken läßt, u. die Änderungen in Geh. u. Beschaffenheit der Mineralstoffe, des Proteins u. in der Stufe des Stärkeabbaues, die Menge der l. Kohlenhydrate ist gering. Bei 20% Auswuchsbesatz war der Nachweis des Stoffabbaues sehr schwer zu erbringen, am besten noch aus Zunahme der Eiweißlöslichkeit u. Verfolg des Säuregrades durch Stufentitration u. Wasserstoffzahl. Am deutlichsten zeigte der Enzymvorrat den Zustand von Korn u. Mehl an, wobei sich die Best. der diastat. Kraft nach LINTNER am geeignetsten erwies. — Der Teig aus Getreide mit Auswuchs verliert durch die Bldg. der einfacheren Stoffformen u. die Zunahme der l. Stoffe an Zusammenhang u. Plastizität. Die Teigfl. wird zwar begierig aufgenommen, aber nicht voll zur Quellung ausgenutzt, was sich in der Anfangsstufe in einer feuchten Oberfläche äußert, bei zunehmendem Grade die Teige lehmig u. schwer macht. In der Brotkrume entstehen grobe Porung u. rohe Krume, große Gärblasen, Auseinanderreißen u. schließlich vollständiges Loslösen u. Zusammenfahren der Krume. Geringe Auswuchsmengen (2—3% bei Weizen, 3—5% bei Roggen) schaden noch nicht, bei bis zu 5 bzw. 10% sind die Mehle zwar minderwertig, aber noch aufarbeitungsfähig. Bei höheren Gehh. ist vorherige Präparierung nötig, wobei Mischen mit gesundem Mehl (auch Roggen mit Weizen), Trocknen des Kornes u. Mehles am meisten Erfolg verspricht. Bei der Gärführung ist schnellste Aufarbeitung der Teige unter Anwendung junger, aber kräftig wirkender Gärstücke angebracht. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 24—35. 49—61. Berlin, Staatsinst. f. Bäckerei.) GROSZFELD.

K. Mohs, *Methoden zur Erkennung des Gesundheitszustandes des Getreides.* In einem besonderen Keimkasten wird bei 15—18° die Keimenergie = % Keimmengen in 48 Stdn.

ermittelt, die mindestens 90%, im Mittel 95% beträgt, z. B. bei amerikan. Straight-Weizen, dagegen bei Tough-Weizen unter 80 bis auf 70%. Die Beobachtung von JAGO (1895), daß Weizenmehl die Gärung von *Bierhefe* hemmt, wurde bestätigt gefunden u. auf Zersetzungs Vorgänge (*Toxaminge*.) bei ungenügendem Luftzutritt zurückgeführt. Der Toxaminge. wird durch Verminderung der Kohlensäuremenge von einer bestimmten Menge Hefe unter gewissen Bedingungen meßbar. Besonders muffig riechende u. bitter schmeckende Mehle wirkten viel stärker toxaminös als stark saure Mehle. Der äußere Befall des Getreides wird nach dem HILTNERschen Ziegelgrusverfahren, nach Vf. am besten bei der Bruttemp. von 37° in 48 Stdn. mit Hilfe eines besonders konstruierten sterilisierbaren Keimkastens. Die Feststellung der Art der Kleinwesen ist von großer Bedeutung, wie näher erörtert wird. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 85—90. Berlin, Inst. f. Müllerei.)

GROSZFELD.

E. Haglund, A. Silversparre und E. Sandberg, *Beitrag zur Frage des Einflusses der Salzmenge und der Salzungsweise auf die Umsetzungen im Käse*. Es wird der Einfluß von Kochsalz auf gewisse bakteriolog. u. chem. Umsetzungen im Käse untersucht, u. festgestellt, ob die Salzmenge, die dem Käse ohne Veränderung seiner Qualität hinzugesetzt werden kann, von der Art der Salzung abhängig ist. — Die eine Hälfte einer Käsemasse wird sofort nach der Entfernung der Molken vor dem Pressen in der für schwed. Käse üblichen Weise gesalzen, darauf geformt u. gepreßt; die andere Hälfte wird sofort geformt u. gepreßt u. dann in einer Lake gesalzen. Von Zeit zu Zeit werden Geh. an Bakterien u. Milchzucker sowie p_H bestimmt. — Die Bakterienzählungen werden nach der für Käse abgeänderten SKARSschen Methode vorgenommen u. die erhaltenen Resultate mit denen der Plattenzählmethode verglichen. Dabei ergibt sich, daß der nach letzterem Verf. gefundene Wert mit 6,4 ($\pm 0,23$) multipliziert den nach SKAR berechneten Wert liefert. — Salzt man sofort nach dem Abziehen der Molken, so hat das Salz einen augenblicklichen wachstumsverhindernden Einfluß auf die Bakterien, indem ihre Anzahl langsamer als in den nach 2 Tagen gesalzenen Käsen zunimmt u. stets eine geringere Höhe erreicht. In Übereinstimmung damit nimmt der Prozentsatz an Milchzucker u. die p_H in den auf erstere Weise bereiteten Käsen beträchtlich langsamer ab. Mit zunehmendem Salzgeh. wird der Unterschied noch deutlicher. — Ein Salzgeh. von 4% u. mehr des im Käse enthaltenen W. führt bei Käsen, die gleich nach der Entfernung der Molken gesalzen sind, zu einem harten, brüchigen u. krümeligen Prod., während ein Salzgeh. von bis zu 8% bei Käsen, die in der Lake gesalzen sind, keinen nennenswerten Einfluß ausübt. — Auch der Zeitpunkt der Zugabe des Salzes zur M. ist von großer Bedeutung. (Medd. Centralanstalten Försöksväsendet Jordbruksområdet 1928. Nr. 334. 1—21.)

W. WOLFF.

M. P. Neumann, *Die Handelsbewertung des Brotgetreides. Ein Beitrag zur Frage der Standardisierung*. Vf. hält die übliche Schematisierung auf Grund der Bewertungsmerkmale nach der Herrichtung des Marktgetreides für verfehlt, nicht dagegen die mit dem inneren Zustande des Kornes zusammenhängenden physikal. u. chem. Kennwerte. Er warnt aber auch davor, aus solchen Unterschieden Zwischenstufen herzustellen. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 5—13. Berlin.)

GROSZFELD.

Kurt Ritter, *Zur Methodik der Bestimmung der diastatischen Kraft*. Bei der Best. der DK. nach RUMSEY entsprechen die Ergebnisse dem in erster Linie durch das Gasproduktionsvermögen bedingten Verlauf der Gare, nicht bei der Best. nach WINDISCH-KOLBACH, ein Verf., das auch besonders bei sauer gewordenen Mehlen infolge Änderung des p_H versagt. Angabe einer vereinfachten Arbeitsweise: 20 g Mehl werden im Thermostaten auf 27° erwärmt, dann mit 100 ccm W. von 27° vermischt, 1 Stde. bei 27° gehalten, wobei jede $\frac{1}{3}$ Stde. umgeschüttelt wird. Dann Klärung mit 6 ccm 15%ig. Phosphorwolframsäurelg., 8 Tropfen H_2SO_4 , auffüllen auf 200, filtrieren, im Filtrat Zuckerbest. nach BERTRAND, bei der das Cu_2O in schwefelsaurem Ferrisulfat gel. u. das Ferrosulfat dann mit $KMnO_4$ titriert wird. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 13—19. Frankfurt a. M., MC-Mühlenchemie G. m. b. H.) GD.

François Emile Guillard, Frankreich, *Konservieren von Butter, Käse, Wurst und Fleischwaren* mittels eines Gemisches von NaCl, H_3BO_3 u. $Na_2B_4O_7$, z. B. aus 3 Teilen NaCl, 7 Teilen H_3BO_3 u. 90 Teilen $Na_2B_4O_7$, oder aus 3 Teilen NaCl, 33 Teilen H_3BO_3 u. 64 Teilen $Na_2B_4O_7$. Auf 100 kg Butter werden 500 g davon benötigt. In dem Zusatz wird Na-Perborat als Konservierungsmittel verwendet. (F. P. 567 107 vom 7/6. 1923, ausg. 25/2. 1924. F. P. 31 875 [Zus.-Pat.] vom 10/5. 1926, ausg. 18/6. 1927.)

M. F. MÜLLER.

Henry Adolph Kohman, Pittsburgh (V. St. A.), *Herstellung von Brot. Das Teig* werden als Treibmittel beim Gehen des Teiges K-Persulfat, -Bromat, -Jodat u. Persulfatjodatsalze zugesetzt. Auf 1000 g Mehl werden 1,5—2,5 g K-Persulfat, 0,2—0,3 g K-Bromat, 0,015—0,025 g K-Jodat u. 0,01—0,015 g K-Perjodat, je nach der Quantität des Mehles, zugesetzt. (E. P. 244 489 vom 14/12. 1925, ausg. 10/2. 1926. A. Prior. 12/12. 1924.) M. F. MÜLLER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

G. G. Colin, *Mißwirtschaft in der mexikanischen Seifenindustrie*. Aus Mangel an chem. Kontrolle gehen große Mengen NaOH, NaCl u. Glycerin mit den Unterlagen verloren. (Ind. engin. Chem. 20. 526—27.) RIETZ.

—, *Ein neuer Schnelltrockenapparat*. Relativ kleiner, isolierter, mit Turbolüftern versehener Horden-Trockenschrank der Firma F. HAAS, Lennep (Rhld.). (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 318.) RIETZ.

J. Avellar de Loureiro, *Ist Ozon ein normaler Bestandteil des Lebertrans?* In allen Rohölen wurde Ozon gefunden; nur ein sehr helles, geruchloses u. saures Ozonöl enthielt sehr wenig. Um diese Frage zu entscheiden, wurde selbst *Leberöl vom Weißling* (meclan) untersucht, aber nur der fl. Anteil. Das Öl hatte nur schwachen Geruch, die Farbe war hell goldgelb, die Säurezahl war 2,5 mg KOH pro cem, Ozon wurde nur in Spuren nachgewiesen. Wurde dagegen das Öl — anstatt Auskochen — mit Alkohol-Chlf. extrahiert, so wurde ein Rohöl von rötlicher Farbe, sehr scharfem Geruch erhalten, mit starker Ozonrk. — wie bei anderen Handelstranen. Daraus geht hervor, daß die Ozonide im ursprünglichen Fischtran nicht enthalten sind, sie entstehen durch Autoxydation; deshalb findet man die meisten Ozonide bei den Ölen, die durch Autolyse der Lebern gewonnen werden. Ob die ozonhaltigen Öle therapeut. wirksamer sind als die anderen, ist noch nicht erwiesen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 879—80. Lissabon, Pharmakol. u. therapeut. Inst. d. med. facultat.) REWALD.

—, *Verteilung von Grund und Korn in Naturkornseifen*. Eine Naturkorn-Alabasterseife zeigte Geh. an Korn bzw. Grund: 20,2% bzw. 79,8%; Fettsäuregeh. in Gesamtseife, Korn u. Grund: 40,4 bzw. 59,3 bzw. 35,6%; JZ. (HANUS) der Fettsäuren: 72 (Gesamtseife), 27,4 (Korn), 77,7 (Grund). Die „Wachskuchenmethode“ zur Fettsäurebest. soll der vereinheitlichten Ätherextraktmethode (der Wizöf) gleichwertig sein. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 316—17.) RIETZ.

Archibald Rayner und Sidney G. Campbell, *Zusammensetzung der Palmölfettsäuren*. Palmöle aus 9 Provenienzen zeigten: Titer (Methode ?) 44—46 (ferner Congoöl: 48,5; Lahouöl: 41,4); JZ. (Methode ?) der Gesamtfettsäuren 49—60 (Congo: 33,6; Lahou: 63,3); Geh. an festen Fettsäuren (Bleisalz-Äther-Methode; JZ. 0) 43—50 (Congo: 57,9; Lahou: 39,7). Aus dem Vergleich mit dem Titer künstlicher Palmitinsäure-Stearinsäuregemische wird auf 12,5—18,5% Stearinsäuregeh. der festen Fettsäuren geschlossen, aus der rechner. ermittelten JZ (!) auf durchschnittlich 20% Linolsäure u. 80% Ölsäuregeh. der fl. Fettsäuren. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 149—50.) RIETZ.

Hans Heller, *Über die Sesamölreaktion nach Baudouin*. Bei raffinierten, namentlich bei über 200° erhitzten Sesamölen versagt häufig die Prüfung mit Furfurol u. HCl, auch in der BAUDOUINSchen Originalausführung mit „rauch.“ HCl, während die SOLTSIENSche Rk. eindeutig u. positiv ausfällt; diese sollte daher in den amtlichen u. einheitlichen Untersuchungsmethoden bevorzugt werden. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 315—16.) RIETZ.

E. Tchétcheroff, *Neue kombinierte Methode zur Bestimmung der flüchtigen wasserlöslichen und -unlöslichen Fettsäuren in Butter und anderen Fetten*. Es ist bisher nur unvollkommen gelungen, die Best. der mit Wasserdampf flüchtigen wasserlöslichen u. -unl. Fettsäuren (RMZ. bzw. WAUTERS-REYCHLER-POLENSKE-Z.), der Buttersäure (KIRSCHNER-Z., Xylol.-Z. nach RAALTE, Buttersäure-Z. u. der VZ. (nach KÖTTSTORFER) zu einem einfachen Analysengang zusammenzufassen. Vf. hat mit folgender Ausführung zufriedenstellende Ergebnisse erhalten: An 5 g Fett wird wie üblich die VZ. bestimmt (Verseifungsdauer 20 Min.); in dem schwach alkal. gemachten Verseifungsgemisch werden die K-Seifen mit MgSO₄ in Mg-Seifen übergeführt u. in einem aliquoten Filtratteil des Fällungsgemisches RMZ. u. PZ. bestimmt. Die RMZ.-Titration wird dann mit äquivalenter Menge $\frac{1}{20}$ -n. H₂SO₄ rückgängig gemacht, die Mischung mit Xylol extrahiert u. die Buttersäure in der wss. Schicht titriert. Zu den Titrationsdienen stets $\frac{1}{20}$ -n. Lsgg.; Blindverss. sind zu jeder einzelnen Operation erforderlich. —

Die „kombinierten Xylolzahlen“ (Buttersäure-Äquivalent) liegen z. B. für Butter zwischen 19 u. 24,4, für Cocosfett etwas über 1, für Palmkernfett unter 1, für die meisten übrigen Fette nahe bei 0. Die Einzelheiten der Versuchsausführung u. die Vergleichswerte sind im Original ausführlich niedergelegt. Die kombinierte Methode erlaubt auch die Ermittlung des %o-Geh. an Butter-, Cocos- u. Palmkernfett, ferner die Erkennung der Ranzigkeit an dem Steigen der Xylolzahl. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 153—63. [Brüssel. Städt. Labor.]) RIETZ.

Johannes Scheiber, Über das „Fließverfahren“ zur Unterscheidung fetter Öle. Prinzipielle u. prakt. Bedenken gegen den Wert u. die Ausbaufähigkeit der JÄGERSchen Fließmethode. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 123—25. Leipzig, Univ., Lab. f. ang. Chem. u. Pharm.) RIETZ.

Hans von Nabell, Beiträge zur Paul Jägerschen Fließmethode zur Unterscheidung von Ölen. Wiedergabe von Fließbildern nach der JÄGERSchen Methode (Broschüre: P. JÄGER, Fließverf. zur Unterscheidung pflanzlicher Öle, Stuttgart 1927) zur Anregung ihres systemat. Ausbaues. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 121 bis 123.) RIETZ.

American Sheet & Tin Plate Co., Pittsburg, V. St. A., Gewinnung von Öl aus wässrigen Emulsionen. Durch Erhitzen auf ca. 50° unter Zusatz von H₂SO₄, NaNO₃, NaCl, CaCl₂, Kalk, FeSO₄, Al₂(SO₄)₃, KAl(SO₄)₂. Die weitere Aufarbeitung geschieht nach E. P. 283 830; C. 1928. I. 2676. (E. P. 287 438 vom 13/9. 1926, ausg. 12/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Ettore Checchia, Italien, Apparatur zur Extraktion von Olivenöl. Die Früchte werden vor dem Extrahieren zerkleinert u. die nach der ersten Pressung erhaltenen Ölkuchen werden mehrere Male wieder zerkleinert u. extrahiert. (F. P. 635 652 vom 3/11. 1926, ausg. 22/3. 1928. It. Prior. 16/12. 1925, 31/5. u. 15/10. 1926.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung eines dem Türkischrotöl ähnlichen Produktes durch Sulfonierung einer ungesätt. Fettsäure, wie Ricinusöl, mittels eines Rk.-Gemisches aus einer niederen Fettsäure oder deren Anhydrid, wie Eg. oder Essigsäureanhydrid, u. rauchender H₂SO₄. (E. P. 288 127 vom 23/12. 1927, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 1/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

Charles Xavier Jouhaud, Seine, Frankreich, Mittel zum Entfernen von Flecken aus Kleidungsstücken. Es besteht aus einer Mischung von 1/2 l denaturiertem A. von 90%o, 1/2 l Benzin u. 5 g Borsäure. (F. P. 636 618 vom 16/10. 1926, ausg. 13/4. 1928.) FRANZ.

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

L. Meunier und G. Rey, Über die Eigenschaften der Wolle. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1928. 137—48. — C. 1928. I. 1597.) STATHER.

P. P. v. Weimarn, Darstellung haltbarer Fäden aus Seidenkoagulaten. Die Fäden, die sich aus dem Seidenkoagulum ausziehen lassen, das erhalten wird, wenn man hochkonz., zähfl., kolloide, salzhaltige (z. B. NaJ, NaSCN), wss. Seidenlsgg. in konz. Lsgg. aggregierender Salze (Na-Citrat, K-Na-Tartrat) gießt (vgl. C. 1927. I. 38), wurden zur Herauslg. der Salze in kochendem dest. W. gewaschen, bei Zimmer-temp. getrocknet u. zur Beobachtung der Haltbarkeitsänderungen mit der Zeit verwandt. Etwa ein Drittel der Fäden zeigte nach 1 1/2 Jahren noch keine Veränderung, die übrigen Fäden wurden brüchig. Vf. gibt eine Übersicht über die Literaturangaben, die sich auf die Sprödigkeit verschieden behandelte Naturseidenfäden beziehen. Es werden eingehende Vorschriften zur Herst. haltbarer künstlicher Naturseidenfäden gegeben u. es wird auf die Ähnlichkeit der beschriebenen Methode mit der bei der Herst. von „fil de Florence“ oder „crins de Florence“ verwandten Methode hingewiesen. (Kolloid-Ztschr. 45. 36—39. Kobe.) LESZYNSKI.

P. P. v. Weimarn, Über die Eigenschaften von Seidenkoagulaten, die man durch Eingießen kolloider Seidenlösungen in konzentrierte Tanninlösungen erhält. (Vgl. vorst. Ref.) Die Eigg. der Seidenkoagula, die man durch Eingießen kolloider, in konz. wss. Salzlsgg. (z. B. NaJ) gel. Seide in eine wss. Tanninlsg. (30—40%o) erhält, entsprechen den Eigg. der beiden kolloiden Komponenten: Fibroin u. Tannin. In feuchtem Zustand kann das Koagulum in sehr lange Fäden ausgezogen werden, die einen wunder-

baren Seidenglanz haben u. eine aus dünnen Fasern bestehende Parallelstruktur zeigen; diese Eigg. sind auf das Fibroin zurückzuführen. Beim Trocknen treten dann die Eigg. der zweiten Komponente hervor: Die Fäden nehmen glasartige Konsistenz an, werden völlig durchscheinend u. zerbrechlich. Da sich das Tannin aus dem Koagulum nur schwer allein herauslösen läßt, lassen sich dauerhafte Fäden nach dieser Methode nicht erzielen. Es kann aber gezeigt werden, daß sich im Verhältnis der fortschreitenden Entfernung des Tannins immer stabilere Fäden herstellen lassen, die schließlich solche Festigkeit erreichen, daß sie weder durch langes Kochen in W. zerstört werden, noch bei kräftigem Sieden in 9—15% Seifenlsg. sich auflösen. (Kolloid-Ztschr. 45. 39 bis 42. Kobe.)

LESZYNSKI.

Erik Hägglund, *Neue eigene Untersuchungen in der Holz- und Cellulosechemie*. Ein Überblick. (Teknisk Tidskr. 58. Kemi 25—28.)

W. WOLFF.

—, *Hölzer aus Britisch-Guiana für die Papierfabrikation*. II. (I. vgl. C. 1924. II. 1755.) Es wird eine weitere Reihe von Hölzern durch Kochen mit 20% NaOH in 4%ig. Lsg. 5—6 Stdn. bei 160° auf Zellstoff verarbeitet. Alle Hölzer gaben kurzfasrige Zellstoffe verschiedener Bleichfähigkeit, die sich verschieden gut für die Herst. von Papier eignen. Der NaOH-Verbrauch u. die Ausbeuten an gebleichten u. ungebleichten Stoffen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Bull. Imp. Inst. London 26. 4—17.)

BRAUNS.

Hisashi Nakamura und **Yasuo Sasaoka**, *Chemische Untersuchungen beim Herstellungsprozeß von Holzschliff*. Die Hauptfaktoren, welche die chem. Eigg. des Holzschliffs bei seiner Herst. beeinflussen, sind die Oberfläche der Schleifsteine, der beim Schleifen angewandte Druck u. die Temp. Die Analyse des vom Schleifstein genommenen Holzschliffs unterscheidet sich durch seinen hohen Pentosengehalt von dem des vom Sieb genommenen Holzschliffs. (Sexagint. Collection of Papers dedicated to Yukichi Osaka, in celebration of his 60. Birthday, Kyoto 1927. 181—84.)

BRAUNS.

Roger Simonet, *Die Kunstseide*. Allgemeiner Überblick über die Geschichte u. Entw. der verschiedenen Verff. zur Herst. von künstlicher Seide. (Science mod. 5. 211—24. Dijon.)

SIEBERT.

C. Schwalbe, *Der Quellgrad von Pflanzenfasern und seine Bestimmung*. Zur raschen Best. des Quellgrades von Zellstoffpappen hat sich die SCHWALBESCHE Streifenmethode bewährt. Natronzellstoffe quellen mit W. weit stärker als die Sulfitzellstoffe; bei letzteren ist der Unterschied der W.-Bindung der ungebleichten u. gebleichten Zellstoffe wichtig. Die ungebleichten zeigen stets höhere Werte. Auffallend niedrig wurde das W.-Bindungsvermögen bei einem Pergamynzellstoff gefunden. Bei Filtrierpapieren bewirkt die Behandlung mit Pergamentiersäure (78%ig.) eine Herabsetzung des W.-Bindungsvermögens. Bei ungebleichten Baumwollgeweben entspricht der Einw. von Natronlaugen verschiedener Konz. das mehr oder weniger große W.-Bindungsvermögen. Das Quellungsmaximum wird bei 15%ig. NaOH erreicht. Pergamentierung zeigt hier keinen Rückgang der W.-Bindung. Bei gebleichten Baumwollgeweben führt die Streifenmethode zu übersichtlichen Ergebnissen. Für die mit NaOH verschiedener Konz. vorbehandelten Baumwollgewebe liegt das Maximum der W.-Aufnahme bei Vorbehandlung mit 12%ig. NaOH. Vorbehandlung der Baumwolle mit 1%ig. Essigsäure u. folgende Trocknung bewirkt Zunahme der W.-Bindung. Vorbehandlung mit HNO₃ wirkt ebenso stark wie die mit NaOH. H₂SO₄ (78%ig.) bewirkt deutlichen Rückgang. Da sich mittels der Streifenmethode nicht erkennen läßt, wieviel W. in den Membranen selbst nach der Quellung vorhanden ist, bestimmt man das Toluolbindungsvermögen der Zellstoffpappen u. Baumwollgewebe. Aus dem Vol. des aufgenommenen Toluols u. dem des aufgenommenen W. ergibt sich eine rohe Best. der Vol.-Zunahme bei der Quellung. Vf. wendet sich gegen die Anschauung, die eine Zwischenlagerung von W.-Moll. zwischen die Miscellen als Ursache der Quellung annimmt. Die Beobachtungen der Praxis deuten auf eine Quellung der Membranen u. damit der Miscellen. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1928 62—63.)

SIEBERT.

Josef Obrist, *Kolloidtechnische Sammelreferate*. II. *Plastische Massen*. (I. vgl. LIESEGANG, C. 1928. I. 2288.) Überblick über die neueren Fortschritte der Technologie plast. Massen, soweit hierbei kolloidchem. Gesichtspunkte in Frage kommen. (Kolloid-Ztschr. 45. 82—92. Brünn.)

LESZYNSKI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfetten von Wolle und anderen Textilrohstoffen mittels Cyclohexanon event. mit anderen organ. Fettlösungsmm.*,

denen geringe Mengen Fett zugesetzt werden, damit noch geringe Mengen Fett in der Wolle verbleiben. (E. P. 287 230 vom 16/12. 1926, ausg. 19/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Jerome Payet, Woodcliff, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zum Kreppen von Seidengewebe*. Man behandelt das Seidengewebe unter lebhafter Bewegung mit W. unter Zusatz eines Gleitmittels, Seife u. Wasserweichmachungsmitteln, NH₃, Soda, bei so niedrigen Temp., daß der Bast der Seide nicht entfernt wird. (A. P. 1 668 694 vom 8/1. 1927, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

Louis Fernand Charles Girardet, Frankreich, *Verfahren zum Leimen von Papier* mit einem Harzleim, der aus *Kolophonium* durch Behandlung mit Sodalsg. in der Kälte hergestellt wird. Der wss. Lsg. des harzsauren Alkalis wird vor der Verwendung Al₂(SO₄)₃ zugesetzt, um die Papierfaser aufnahmefähig zu machen, u. um ein Ausflocken des Leimes zu vermeiden. (F. P. 635 419 vom 2/6. 1927, ausg. 15/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

American Bank Note Co., New York, übert. von: **William Henry Smith** und **Albert Stewart Webster**, Ottawa (Ontario), *Herstellung von gummiertem Papier* durch Überziehen eines endlosen Papierbandes mit einem Klebmittel, Trocknen bei zunächst niedriger u. später bei höherer Temp., Pressen zwischen beheizten Walzen u. Aufrollen des Papierbandes. Das Papier ist glatt u. nicht gewellt u. eignet sich zur Herst. bedruckter, gummierter u. nicht gewellter Papiere. (A. P. 1 665 611 vom 26/1. 1926, ausg. 10/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Eastman Kodak Co., Kodak Ltd., London, übert. von: **H. T. Clarke**, **J. C. Malm** und **R. L. Stinchfield**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Celluloseestern*. Man behandelt *Cellulose* mit einer organ. Säure in Ggw. eines organ. Säureanhydrides. Baumwolle gibt mit einem Gemisch von Propionsäure, Essigsäureanhydrid, Eg u. ZnCl₂ einen Acetyl- u. Propionylgruppen enthaltenden *Celluloseester*. Ein Gemisch von techn. Stearinsäure, Essigsäureanhydrid, Chloressigsäure u. Mg-Perchlorat gibt ein Acetopalmitostearat der Cellulose. Mit dem Gemisch aus Chloressigsäure, o-Methoxybenzoesäure u. Mg-Perchlorat entsteht ein Celluloseacetomethoxybenzoat. In ähnlicher Weise kann man die Propionate, n-Butyrate, Isobutyrate, n-Valeriate, Isovaleriate, n-Capronate, n-Heptylate, Caprylate, Pelargonate, Caprate, Laurate, Myristate, Palmitate, Stearate, Crotonate, Cyclohexancarboxylate, Benzoate, o-Methoxybenzoate, o-Chlorbenzoate, Acetylsalicylate, Phenylacetate, Hydrocinnamate, Cinnamate u. gemischte Ester herstellen. Die Ester dienen zur Herst. von Filmen, plast. MM., Kunstfäden usw. (E. P. 287 880 vom 27/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 28/3. 1927.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Cellulosefettsäureestern*. Man erhitzt Cellulose mit einer Fettsäure mit mehr als einem u. weniger als 8 C-Atomen unterhalb der Zersetzungstemp. der Bestandteile, bis der Geh. an Acylgruppe konstant geworden ist. Man erhitzt Baumwolle mit 30 Teilen Essigsäure von 99—100% auf 117°; der erhaltene Ester enthält 1 Mol. Fettsäure auf 24 C-Atome der Cellulose, er unterscheidet sich äußerlich wenig von der verwendeten Cellulose, er ist beständig gegen Hydrolyse durch Kochen mit W., er kann durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid weiter acetyliert werden, man braucht 10—25% weniger von diesen Acetylierungsmitteln. (A. P. 1 668 944 vom 12/7. 1926, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Harry Le B. Gray** und **Cyrill J. Staud**, Rochester, New York, V. St. A., *Herstellung von Celluloseacetat*. Man behandelt Cellulose, die Zuckeraanhydride usw. enthalten kann, wie Baumwollabfälle, Baumwollstaub, Sulfitzellstoff, mit einer nicht esterifizierend wirkenden H₂SO₄ von 35—75% 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., wäscht dann mit W., bis die Cellulose neutral gegen Lackmus reagiert, trocknet u. acetyliert dann mit dem Acetylierungsgemisch unter Verwendung eines Katalysators, der schwächer wirkt als H₂SO₄, wie das Gemisch von Cl mit rotem P oder ZnCl₂. (A. P. 1 668 959 vom 17/2. 1926, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verarbeiten von Celluloseäthern*. Man behandelt Celluloseäther in der Wärme mit Lösungsmm. oder Lösungsmittelgemischen, die die *Celluloseäther* nur in der Wärme lösen; beim Abkühlen gelatiniert die Lsg. oder die Celluloseäther fallen als Flocken oder Körnchen aus, die h. Lsg. kann durch Filtrieren gereinigt werden. Als Lösungsmm. für Celluloseäthyläther verwendet man Bzl., Ligroin, u. hydroaromat. KW-stoffe, wie Hydrotoluol, Hydro-naphthaline usw. (E. P. 288 143 vom 22/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 31/3. 1927.) FRANZ.

Raymond F. Bacon, Alcan Hirsch und Alexander Frieden, New York, Gewinnung von Campher aus Celluloid. Das zerkleinerte Celluloid wird in eine alkal. Lsg. (Na₂CO₃-Lsg.) gebracht, die so schwach ist, daß der größte Teil der Nitrocellulose unzers. bleibt (3—12% Alkali vom Gewicht des Celluloids); der Campher wird alsdann durch Wasserdampfdest. übergetrieben. (A. P. 1 666 645 vom 7/3. 1927, ausg. 17/4. 1928.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Aufnahmeverrichtung für die Kunstseidefäden (Spulen), die hergestellt ist aus einer Legierung von 70% Fe, 19% Cr, 6,6% Ni, 3,6% Mo u. 0,8% Verunreinigungen. (F. P. 636 893 vom 1/7. 1927, ausg. 18/4. 1928. D. Prior. 5/10. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Reinigen von Cellulosexanthogenat. Man behandelt Cellulosexanthogenat mit einem verd. Alkohol, Methanol, die Menge des W. muß so bemessen sein, daß ein Quellen des Xanthogenats nicht eintritt. Die Behandlung erfolgt so rasch wie möglich u. bei niedriger Temp. Die Fl. wird rasch abgetrennt u. die Preßkuchen zum Verspinnen gel. (E. P. 287 492 vom 21/3. 1928, Auszug veröff. 16/5. 1928. Prior. 21/3. 1927.) FRANZ.

W. Harrison, Manchester, Herstellung von Derivaten der Cellulose, Stärke und anderer Kohlehydrate. Man oxydiert Kohlehydratverbb., die eine CSS-Gruppe enthalten, in Ggw. von NH₃ oder keine organ. Gruppen enthaltenden Substitutionsprodd., wie NH₂OH. Als Oxydationsmittel verwendet man Ferricyanide, Bichromate, Chlorate, Hypochlorite, Peroxyde, salpetrige Säure, SO₂, Ferrisalze, Luft oder Sauerstoff mit oder ohne Anwendung von Sauerstoffüberträgern. Man behandelt Cellulosexanthogenat oder -dixanthogenat in neutralisierter Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder 60 oder 100° mit dem Oxydationsmittel, das Prod. scheidet sich aus der Lsg. ab, man kann es vorher oder nachher mit Säuren waschen. (E. P. 286 331 vom 30/10. 1926, ausg. 29/3. 1928.) FRANZ.

W. Harrison, Manchester, Herstellung von Derivaten der Cellulose, Stärke und anderer Kohlehydrate. Man behandelt Kohlehydrate, die eine CSS-Gruppe enthalten, in Ggw. eines organ. NH₂-Deriv., bei dem mindestens ein H-Atom durch eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe oder durch eine Oxyalkyl-, -aryl- oder -aralkylgruppe ersetzt ist, wie Alkylamine, Arylamine, Aralkylamine, Säureamide, Aminosäuren, Harnstoffe oder ihre Derivv. usw. Man vermischt Cellulosexanthogenat oder -dixanthogenat mit dem organ. Ammoniakderiv. u. oxydiert dann. Die Prodd. lösen sich in Alkalien, ZnCl₂, H₂SO₄, ammoniakal. Cu-Lsg. Die Lsgg. dienen zur Herst. von Filmen, Kunstfäden usw. (E. P. 286 332 vom 30/10. 1926, ausg. 29/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Filmen. Zur Herst. der Unterlage verwendet man Lsgg. von solchen Cellulosederivv., die noch freie OH-Gruppen enthalten; diese quellen nicht in den zur Herst. der Filme benutzten organ. Lösungsm. Man überzieht eine Trommel, auf der ein Acetylcellulosefilm gegossen werden soll, mit einer Nitrocelluloseschicht (8% N-Geh.) mit Hilfe einer Lsg. in Aceton, Äthylenchlorhydrin u. W. (E. P. 288 223 vom 13/9. 1927, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 9/4. 1927. Zus. zu E. P. 279 047; C. 1928. I. 770.) FRANZ.

Cem Securities Corp., New York, übert. von: George Schellhaas, New York, Korkmassen. Man vermischt den granulierten, gut getrockneten Kork mit einer Lsg. von Leim u. Glycerin, hierzu gibt man CH₂O u. eine das Härten verzögernde Verb., wie Salicylsäure, Essigsäure, formt zu Gegenständen u. läßt ohne Erhitzen erhärten. (A. P. 1 660 529 vom 17/2. 1927, ausg. 28/2. 1928.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

D. Mac Gregor, Änderung in der Zusammensetzung der Luft, die in einem abgeschlossenen Raum des Barnsleyvorkommens enthalten ist. Der in der Arbeit beschriebene Vers. wurde während der Weihnachtsfeiertage 1927 im Bentley Bergwerk bei Doncaster ausgeführt. Es ist eine bekannte Tatsache, daß CH₄ in verschiedenen Mengen frei wird, wenn ein Kohlenflöz abgebaut wird. Daneben findet auch ein Verbrauch an O₂ statt. Durch Verss. sollten nun nähere Einzelheiten über diese Vorgänge gewonnen werden. Vor allem war von Interesse folgendes festzustellen: Die Zeit, die nach dem Abschließen notwendig ist, um eine explosive Gasmischung entstehen zu lassen; ob Verhältnisse eintreten, die ein Gas nicht explosionsfähig machen, die Zeit, die vergeht, bis der O₂-Gehalt so tief fällt, daß spontane Verbrennung un-

möglich ist, u. ob u. bis zu welchem Ausmaße Druckunterschiede innen u. außen herrschen, um die Wirksamkeit der Abschlüsse festzustellen. In sehr kurzer Zeit — weniger als 1 Tag — hatte die Luft innen die Explosionsgrenze erreicht. In rund zwei Tagen jedoch war der durchschnittliche O₂-Gehalt unter 12,4 gefallen u. dadurch war die abgeschlossene Luft zu einer CH₄-Explosion nicht mehr fähig. Nach 7 Tagen betrug der O₂-Gehalt noch 5%. (Iron Coal Trades Rev. 116. 834—36.) WILKE.

G. A. Brender à Brandis und P. van't Spyker, *Ist nasses oder trockenes Löschen von Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit von Koks*. Vff. untersuchten im Laboratorium den Einfluß des nassen u. trocknen Löschens von glühendem Koks auf seine Reaktionsfähigkeit an Proben genau gleicher Herkunft u. bestimmten zu diesem Zweck die Verbrennungsgeschwindigkeit bei 575° im elektr. erhitzten Quarzrohr u. die Entzündungstemp. in Luft (nach BUNTE). Ergebnis: Entgegen der allgemein herrschenden Ansicht ist naß gelöschter Koks gemäß dem geringeren O₂-Geh. in den Verbrennungsgasen bei der gleichen Berührungsdauer reaktionsfähiger als trocken gelöschter. Der Unterschied ist aber bei den in Frage kommenden Betriebstemp. so gering, daß er prakt. keine Bedeutung besitzt. (Het Gas 48. 208—10. Delft, Lab. f. chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) WOLFFRAM.

Gilbert T. Morgan, Raymond Taylor und Thomas Johnson Hedley, *Hochdrucksynthesen. Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Vff. untersuchen die Einw. verschiedener Katalysatoren auf die Bldg. von CH₃OH aus CO u. H₂; es wird eine Laboratoriumsdruckapparatur beschrieben, bei der die Katalysatoren in einem Metallbad auf Temp. von 290—410° erhitzt wurden; nach Einfüllung des CO-H₂-Gemisches auf 200 at wurden die Zeiten einer Druckabnahme von 10 oder 20 at gemessen. Die Verss. wurden ausgeführt mit ZnO, Zn-Staub + ZnO, ZnO + CuO, ZnO + Ag₂O, ZnO + Uraniumoxyd, Zinkchromat (ZnO, CrO₃), bas. Zinkchromat (3 ZnO, CrO₃), bas. Zn-Chromat mit 10% CdCO₃, bas. Zn-Chromat mit 5% Cu-Chromat, ferner mit Zn-Manganat, -Molybdat, -Wolframat, -Uranat u. -Vanadat. Als günstigste Bedingungen für die Synthese von CH₃OH wurde die Anwendung eines Katalysators aus Zn-Chromat u. bas. Zn-Chromat, sowie eine Temp. zwischen 350 u. 400° u. ein Druck von 200 at gefunden. — Verss. mit einer Strömungsanlage, durch die ein Gemisch von 2 Tln. H₂ u. 1 Tl. CO in einer Menge von 1600 l in der Stunde über 60 cem eines Katalysators, bestehend aus bas. Zn-Chromat mit 5% Cu-Chromat, bei 200 at strömten, ergaben eine Bldg. von CH₃OH in Höhe von 77 cem je Stunde bei 380°, während bei 450° u. 335° nur 38 bzw. 43 cem in der Stunde erhalten wurden. — Verss. mit einer Zirkulationsapparatur zeigten den Einfluß der H₂-Konz. auf die Alkoholausbeute. Sobald der H₂-Anteil an dem Gasgemisch unter 66% fiel, nahm die Ausbeute rasch ab. Bei einem Durchsatz von etwa 2000 l pro Stunde durch 60 cem des Katalysators (n. u. bas. Zn-Chromat) betrug die stündliche Ausbeute genau das doppelte Volumen des vom Katalysator eingenommenen Raumes, bei Anwendung von ZnO allein jedoch nur das 0,4-fache. Das erhaltene Prod. enthielt 91% CH₃OH, 2,5% höhere Alkohole u. 4% H₂O. — Die Anwendung eines alkal. Katalysators, bestehend aus 15 Tln. ZnO, 23,5 Tln. K-Chromat, 11,5 Tln. K₂CO₃, ergab neben CH₃OH die Bldg. höherer Alkohole neben Estern u. freien Säuren. — Steigerung CO-Geh. im Katalysator begünstigt die Entstehung anderer Alkohole als CH₃OH, welche durch Erhöhung der Temp. wiederum reduziert werden kann. So wurde bei Anwendung von bas. Zn-Chromat + 10% Co-Chromat bei 400° ein Prod. erhalten, das zu 82% aus CH₃OH bestand, neben 9% höheren Alkoholen u. 8% H₂O; bei 450° dagegen entstanden 90% CH₃OH, 1,6% höhere Alkohole u. 8,4% H₂O. Die höheren Alkohole bestanden zu 80% aus *n*-Propyl- u. *iso*-Butylalkohol. Von den bei den Synthesen gleichzeitig in geringen Mengen gebildeten Aldehyden wurden *Acetaldehyd*, *Propaldehyd* u. *n*-*Butyraldehyd* isoliert; daneben sind wenigstens noch drei weitere, nicht identifizierte Aldehyde vorhanden. Ein Katalysator aus 10 Tln. ZnO, 20 Tln. Chromsäure, 60 Tln. Co-Nitrat u. 10 Tln. CuCO₃ lieferte ein Prod., dessen Alkoholanteil aus 77,0% CH₃OH, 20,3% C₂H₅OH u. 2,7% höheren Alkoholen bestand u. das dazu noch etwa 45% H₂O enthielt. Vff. schließen aus ihren Verss., daß das primäre Prod. der Rk. zwischen CO u. H₂ bei hoher Temp. in Ggw. von Katalysatoren, wie Zn-Chromat, der Formaldehyd darstellt, der entweder zu CH₃OH hydrogenisiert wird, oder Aldolkondensation erleidet mit folgender Bldg. von Aldehyden mit 2 oder mehr C-Atomen. Jeder der gebildeten Aldehyde vermag dann in gleicher Weise zu reagieren, entweder unter Bldg. der entsprechenden Alkohole, oder durch weitere Kondensation. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T. 117—22. Teddington, Middlesex.) SIEBERT.

Heinrich Wiesenthal, *Das Schaumlöschverfahren in der Teerverarbeitung*. (Asphalt-Teerind.-Ztg. 28. 598—601.) BÖRNSTEIN.

Berger, *Fortschritte im Unfall- und Gesundheitsschutz in Gaswerken*. Der Unfall- u. Gesundheitsschutz in den Gaswerken hat z. Zt. einen Zustand erreicht, der als durchaus befriedigend anzusprechen ist. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 15. 133—35. Hamburg.) SPLITTGERBER.

Norton H. Humphrys, *Einheitlichkeit in der Zusammensetzung von reinem Kohlen-gas*. Vf. erörtert theoret. die voraussichtliche einheitliche Zus. von reinem Kohlen-gas, falls die Möglichkeit unbedingt gasdichter u. feuerbeständiger Retorten gegeben wäre, den Einfluß des Dampfzusatzes u. der unverbrennlichen Bestandteile. (Gas Journ. 182. 536—38.) WOLFFFRAM.

L. S. Gregory, *Theorie und Praxis bei der Fraktionierung von Naturgasolin*. Verf. u. Wrkg. der Fraktionierung, Dephlegmation u. Rektifikation werden beschrieben u. an Hand von Tabellen gezeigt, wie die Fraktionierung von Gasolin u. Gas, von angereichertem (Absorptions-) Öl u. schließlich die Fraktionierung von Gasolin bei hohem u. niedrigem Druck in der Praxis vor sich geht. Es wird eine Übersicht über die Technik der Naturgasolinherst. gegeben u. gezeigt, wie man wirtschaftlich ein Endprod. mit dem gesamten Pentan u. Hexan, mit dem erforderlichen Butan u. einem Minimum von Propan erhält. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 1. 93. 139. 151.) NAPHTALI.

G. G. Oberfell, *Zur Charakteristik wechselnder Flüchtigkeit von Naturgasolin*. An Stelle der ausschließlichen Bewertung von Gasolin nach der Siedepunktskurve (Dest. nach ENGLER) u. dem Dest.-Verlust soll zur Beurteilung der Flüchtigkeit auch der Dampfdruck herangezogen werden. Im Anschluß daran wird an Hand von Kurven erörtert, in welchen Mengen Propan, Butane u. Pentan — vom Standpunkt der Naturgasolinindustrie — im Handels- u. besonders im Flugzeuggasolin enthalten sein dürfen. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 1. 88—91. 194. 197. 198. 200.) NAPHTALI.

J. G. Voogd, *Der Generatorgasprozeß*. Vf. erörtert auf Grund der Verss. von HASLAM u. SCHACK u. seiner Erfahrungen auf dem Gaswerk „Keilehaven“ die Vorgänge im Generator, seinen Zweck u. die Möglichkeit zielgemäßer Beeinflussung des Prozesses u. folgert daraus: 1. Sowohl bei vorgebauten wie bei zentralen Generatoren ist Gleichmäßigkeit der Menge u. Güte des Gases anzustreben. 2. Beim vorgebauten Generator ist hoher Heizwert je cbm Gas das Ziel, nicht niedriger CO₂-Geh. 3. Beim Zentralgenerator muß das Verhältnis CO + H₂: CO + CO₂ möglichst groß sein. 4. Hohes Brennstoffbett (2—4 m) ist stets empfehlenswert. 5. Der Brennstoffverbrauch je qm Generatorquerschnitt soll nicht zu gering sein u. kann in Einzelfällen mit sichtbarem Vorteil bis zu 300 kg/qm/Std. gesteigert werden. 6. Der günstigste Dampfverbrauch hängt von bestimmten Generatorverhältnissen ab, liegt aber vielfach wesentlich höher als die von anderen Beobachtern genannte Zahl von 0,4 kg Dampf je kg Koks. Sowohl die Verss. von HASLAM wie die des Vf. lassen auf eine Verhältniszahl von etwa 0,7 schließen. (Het Gas 48. 214—24. Rotterdam, Gaswerk „Keilehaven“.) WOLFFFRAM.

S. J. M. Auld, *Probleme bei der Naturgasgewinnung. Trennung von Gas u. Öl* wird bei gasreichen Vorkk. mittels horizontaler Hochdruckseparatoren (60—100 lb. per sq. in.) u. schließlich in gasdichten Tanks erreicht. *Messung* u. Anordnung geeigneter Gasmesser wird beschrieben. Die entsprechenden Formeln werden abgeleitet u. diskutiert, besonders hinsichtlich der Reibung. Die Schätzung der voraussichtlichen Dauer eines Gas/Ölvorkommens ist wirtschaftlich sehr wichtig, aber sehr schwierig. Sie hängt unter anderem ab vom Verhältnis Gas: Öl, der Löslichkeit, dem Gasdruck auf der Berührungsfläche, dem Partialdruck der kondensierbaren KW-stoffe u. dem Barometerdruck. Ein App. zur Best. des Gasgehalts wird abgebildet u. beschrieben. *Die Anwendung S-haltiger Gase* (6—12 Vol.-% H₂S) zur Heizung von Kesseln ist zulässig. Anfressung soll nur eintreten bei direkter Wrkg. der Flamme von unvollständig verbranntem Gas auf korrodierbares Metall u. bei besonders niedriger Temp. metall. Oberflächen, wobei momentane Kondensation von Lsgg. von H₂SO₄ oder H₂SO₃ stattfindet. Eingehende Verss. hierüber werden beschrieben. Die Extraktion von kondensierbaren KW-stoffen mittels akt. Kohle aus S-haltigen Gasen verbietet sich. Verf. u. Bedingungen zur *Extraktion der Gasolin-KW-stoffe* mittels Ölabsorption werden ausführlich beschrieben. Einzelheiten, Abbildungen, Diagramme im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 190—221.) NAPHTALI.

Ion Edeleanu, *Gasolinsgewinnung aus Ölfeld- und Raffineriegasen unter besonderer Berücksichtigung des Bayer-Verfahrens*. Die V. St. A. gewinnen täglich 13 460, Rumänien 410 t Gasolin aus Ölfeld u. Raffineriegasen. In Rumänien wird die Entw. a) durch neue

Verf. zur Rohölgewinnung (air-lift), b) durch Verbesserungen in Betrieb u. Magazinierung begünstigt. Die Verf. zur Gewinnung von Gasolin durch Kompression u. Absorption werden in U. S. A. angewendet (s. vorst. Ref.). Hier wird das Adsorptionsverf. mittels akt. C beschrieben. Die Qualität der akt. C hängt ab 1. von der Ausdehnung der innercapillaren Oberfläche auf die Gewichtseinheit, 2. vom Capillarvolumen per Gewichtseinheit, 3. vom Capillardurchmesser, 4. vom chem. Charakter der Oberfläche. Für die wirtschaftliche Durchführung ist der Ejector-Vakuumevaporator (Metallbank-JOSSE-GENSECKE) von besonderem Wert. Über Einrichtung, Wirksamkeit u. Wirtschaftlichkeit des Verf. geben Abbildungen, Diagramme usw. eingehenden Aufschluß. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 296—317.) NAPHTALI.

Paul Nicolardot, *Einige Torfprobleme*. Überblick über die Verwendung von Torf in der Industrie u. Landwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung der Torfvergasung. (Science mod. 5. 225—29.) SIEBERT.

Richard Kissling, *Die Erdölindustrie im Jahre 1927*. Fortschrittsbericht. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35. 126—31. 145—49.) RIETZ.

J. O. Chesley, *Versuche an Aluminiumtanks zur Kenntnis der Korrosionswirkungen*. An Tanks, die aus Al bzw. aus Al u. Stahl zusammengesetzt sind, deren Konstruktion im einzelnen beschrieben wird, sollen Korrosionsverss. über die Wrkg. von West-Texasölen, Gasen, W. bzw. Salzlauge angestellt werden, deren Resultate seinerzeit der Industrie zugänglich gemacht werden sollen. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 52. 38. 159.) NAPHTALI.

H. P. Rue, *Schneller Korrosionstest für Gasolin*. Bei der Raffination („Doctortest“) von Gasolin ist die nachstehende Probe in 5' ausführbar, während die Kupferstreifenmethode 30' dauert. — Ein 100 ccm Muster aus dem Agitator wird (wenn nötig filtriert) in einer Flasche 2' mit 4 ccm Hg geschüttelt, dann wird das Gasolin durch „8 inch“ qualitatives Filtrierpapier filtriert, das dann getrocknet wird (elektr. Ofen o. dgl.). Die Intensität des schwarzen Nd. auf dem Papier ist das Maß der Korrosionskraft des Gasolins. Ein reines oder nur wenig gefärbtes Papier gibt an, daß das Muster bei der Kupferstreifenprobe genügt. Ein schwarzer Nd. u. negativer Doctortest bedeuten, daß man mehr S zugesetzt hat, als zur Durchführung der „Doctortest“ notwendig war. Das Muster ist infolge S-Überschuß korrosiv. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 51. 162.) NAPHTALI.

W. Allan, *Abscheidung und Raffination von Paraffin*. Kurze Beschreibung der Paraffingewinnung. Die Redest. des Paraffindestillats vor dem Pressen soll möglichst schnell u. mit möglichst wenig Dampf erfolgen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 328.) NAPHTALI.

H. I. Waterman, J. N. J. Perquin und H. A. van Westen, *Zersetzung von Paraffin beim Erhitzen*. Das Verf. zur Mol.-Gew.-Best. nach RAST (Erniedrigung des F. des Camphers) wurde geprüft u. modifiziert u. auf Paraffin, seine Crack- u. Berginierungsrückstände angewandt. Das Mol.-Gew. dieser Rückstände war beträchtlich niedriger als das des Ausgangsmaterials, was auf Zers. des Paraffins hinweist. Die D. der Crackrückstände ist größer als die der Berginrückstände, da die ersteren mehr cycl. Eigg. haben. Bis zu 370° ist Paraffin relativ hitzebeständig. Das Mol.-Gew. wird durch 10-std. Erhitzen auf diese Temp. von 410 auf 360 reduziert, die entwickelten Gase u. leichten Destillate enthalten ungesätt. KW-stoffe. Stundenlange Erhitzung auf 327 u. 340° ergibt kaum einen Unterschied, die Gasentw. ist gering, der F. des Rückstandes wird um 1° erniedrigt. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 318 bis 327.) NAPHTALI.

A. Nessi und L. Nisolle, *Elementare graphische Methode zur Lösung der Probleme der Erwärmung und Abkühlung fester Körper*. (Chaleur et Ind. 9. 127—32.) BÖRNST.

Hugo Kiemstedt, *Athylgasolin, eine Gefahr für die Öffentlichkeit*. Vf. sieht in der Verwendung von Tetraäthylblei zur Erhöhung der Klopfestigkeit von Motorbetriebstoffen eine erhebliche Gefahr. Abgesehen von den Vergiftungsmöglichkeiten bei der Herst. der Verb. u. ihrer Zumischung zum Betriebsstoff wird nach Vfs. Meinung auch das Straßenpublikum erheblich gefährdet, da die mit den Auspuffgasen ausgestoßenen Bleiverbb. die Möglichkeit chron. Vergiftungen geben, besonders an Orten stark gehäuften Automobilverkehrs. Seine Verwendung sollte daher verboten werden. (Auto-Technik 17. Nr. 9. 9—12. Essen.) RÖLL.

—, *„Athylgasolin“, eine Gefahr für die Öffentlichkeit?* (Vgl. vorst. Ref.) Tetraäthylblei bedeutet für den Motor eine größere Gefahr als für den Menschen, da von dem im Betriebsstoff gel. Blei bei längerem Betrieb etwa 30% in den Auspuff gelangen,

während der Rest Zylinder u. Schmieröl verunreinigt. Die Pb-Konz. in Garagenluft bei ungünstigen Verhältnissen wurde zu 0,2 mg Pb pro cbm Luft gefunden; dagegen blieben bei 2 Betriebsverss. mit je ca. 130 l *Aethylgasolin* 2,6 g Pb im Zylinder bzw. 15 g Pb im Schmieröl. (Auto-Technik 17. Nr. 11. 6—7.) RÖLL.

G. B. Maxwell und R. V. Wheeler, *Charakteristische Flammerscheinungen bei klopfenden und nichtklopfenden Kraftstoffen*. In einem mit Glasfenster versehenen Stahlzylinder von 6" Durchmesser konnten Vff. die Explosionserscheinungen von Gemischen von Luft mit Pentan, Bzl., CO u. Pentan mit $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ u. gleichzeitig die opt. aufgezeichneten Druckschwankungen photographieren. Die Zündung geschah mittels Funkenstrecke im Zylinder. Die Länge des Zylinders u. damit die Entfernung des Zylinderendes von der Funkenstrecke konnte mittels kolbenartiger Verschlussvorr. von 15 auf 10 Zoll reduziert werden. Es wurde der Verlauf der Explosion bei Anfangsdrucken von 1—2 at beobachtet. Die erhaltenen 20 Bilder werden nach Gestaltung der Flamme u. Druckverlauf hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Klopfereffekt eingehend diskutiert. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 175—89.) NAPHTALI.

—, *Petroleumbestimmungsapparat*. Beschreibung eines Schüttelapp. zur Best. des Aromatikgeh. von Petroleum. (Chem. Age 18. 384.) SIEBERT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vergasen oder Erhitzen von gepulverten Stoffen*. Man verwendet hierbei einen App., der aus einer engen, zylindr. Retorte besteht, in die Luft u. die gepulverten Stoffe tangential durch Düsen eingeführt werden. (E. P. 288 491 vom 8/10. 1927, ausg. 3/5. 1928.) KAUSCH.

A. K. Croad, London, und Zieley Processes Corp., New York, *Destillation und Vergasung von festen Brennstoffen*. Leichte KW-stoffe (Bzn.) erhält man aus Kohle o. dgl. durch Imprägnieren der letzteren mit einer Substanz wie NaCl, die beim Erhitzen auf 2500° F. sich zers. (E. P. 287 999 vom 14/2. 1927, ausg. 26/4. 1928.) KAU.

Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G., Frankfurt a. M., *Schwelven wasserreicher Brennstoffe durch Innenheizung mittels brennbarer Gase*, wobei die Brennstoffe vor Einführung in die Schwelvorrichtung getrocknet werden. Für die Schwelung wird nur so viel brennbares Gas zugeführt, daß die aus dem Schwelbetrieb ständig anfallende Menge brennbarer Gase bei der Verbrennung im wesentlichen nicht mehr Wärme liefert, als für die Durchführung der Trocknung der W.-reichen Brennstoffe nötig ist, so daß ein im Schwelverf. nicht verwendbarer Überschuß an brennbarem Gas vermieden wird. Die Einstellung der in bezug auf die Gaszuführung hintereinandergeschalteten Trocken- u. Schwelbetriebe aufeinander u. die Regelung der beiden Betriebe erfolgt durch Änderung der Zus. u. Temp. des in die Schwelzone eingeführten Gases oder (u.) durch Zurückführung veränderlicher Mengen von Gasen aus der Schwelung oder von Dämpfen oder Abgasen aus der Trocknung in den Schwelprozeß oder (u.) durch Änderung des Trocknungsgrades des zur Schwelvorrichtung gelangenden Brennstoffs. Das Schwelmittel wird vor Einführung in die Schwelzone durch teilweise Verbrennung auf Schweltemp. gebracht. (Oe. P. 109 704 vom 11/1. 1924, ausg. 25/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

M. Migeon, Brüssel, *Verkoken von geringwertigen Brennstoffen* (Torf, Holz oder Schiefer). Die Brennstoffe werden erst getrocknet durch die Abwärme der Anlage, dest. bei tiefer Temp. unter Mischen oder Kneten u. dann dest. bei hoher Temp. in Vertikalretorten. Die Destillate werden getrennt gesammelt. (E. P. 288 335 vom 5/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 8/4. 1927.) KAUSCH.

Thomas Oil Byproducts Co., New Jersey, übert. von: Henry R. Gundlach, Baltimore, *Herstellung einer bituminösen Emulsion* aus hochschmelzendem Material, das geschmolzen in einem Rührgefäß mit einer wss. Lsg., die ein kolloidales Material enthält, z. B. 30% Ton, verrührt wird. Das doppelwandige Rührgefäß wird mit Dampf oder Öl geheizt, u. in das Gefäß wird Druckluft eingepreßt, um die Entstehung von W.-Dampf bei der höheren Temp. zu verhindern. Das Prod. wird mit inertem Material, wie Holzmehl oder Papiermasse, versetzt u. unter Druck u. Hitze getrocknet. (A. P. 1 663 652 vom 25/4. 1923, ausg. 27/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

George Samuel Hay, London, *Herstellung bituminöser Emulsionen* aus geschmolzenem oder fl. Bitumen durch Zusatz bis zu 10% Stärke, Mehl oder Dextrin u. einer wss. Alkalilauge, event. unter Zusatz von Fettsäuren, wie Ölsäure, vor oder nach der Zugabe von Stärke. (E. P. 243 398 vom 31/5. 1924, ausg. 24/12. 1925.) M. F. MÜ.

John Alexander Montgomerie, Glasgow, *Herstellung bituminöser Emulsionen* aus geschmolzenem Bitumen unter Zusatz von Steinkohlenteer oder -pech u. Seife. —

Es werden z. B. 2% Seife u. 20% Steinkohlenteer zugesetzt. (E. P. 244 561 vom 28/10. 1924, ausg. 14/1. 1926. Zus. zu E. P. 226 032; C. 1925. II. 1239 [F. P. 588 886].) M. F. MÜ.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Entemulgieren von Kohlenwasserstoffen*. Man dest. die wss. Emulsion bei geregelter Temp. u. gegeltem Druck u. spritzt in den Dampfraum NaOH zur Entwässerung der Emulsion. (A. P. 1 670 107 vom 7/1. 1921, ausg. 15/5. 1928.) KAUSCH.

Chemisch-Technische Ges., Duisburg, übert. von: **S. Sternberg**, Berlin-Charlottenburg, *Koks*. Man erhält Halbkoks mit einem gewünschten Aschengeh., wenn man den Brennstoff mit solchen Flußmitteln mischt, die während des Erhitzens eine chem. Rk. zwischen sich u. der Asche nicht eingehen, u. gegebenenfalls Stoffe wie Fe₂O₃, Al₂O₃ oder Mn₂O₃ zusetzt. (E. P. 288 264 vom 19/3. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Priorität 6/4. 1927.) KAUSCH.

Chemisch-Technische Ges., Duisburg, *Rauchloser Brennstoff*. Man mischt feinkörnigen oder staubartigen Anthracit o. dgl. mit einem bituminösen Brennstoff u. erhitzt die Mischung auf 500—600 oder 1000—1200°. (E. P. 288 235 vom 13/1. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 7/4. 1927.) KAUSCH.

Barrett Co., New York, übert. von: **S. P. Miller**, Tenafly, N. J., *Teerdestillation*. Man zerstäubt den Teer in Berührung mit h. Kohlendgasen u. reinigt die dabei entstehenden Gase u. Dämpfe noch h. durch elektr. Entladung, kühlt u. kondensiert die Gase. (E. P. 288 270 vom 26/3. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1926. Prior. 6/4. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spaltung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in niedrig siedende durch Behandlung mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren*. Steinkohlen-, Braunkohlen-, Tieftemperaturteer, Naphthalin, Kresole, Schwer- u. Mittelöle werden mit H₂O-Dampf bei beliebigem Druck über Katalysatoren geleitet, die neben hydrierend wirkenden Stoffen wie Ni, Co, Fe, Cu oder deren Verbb. noch Verbb. von Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen, einschließlich Be u. Mg, oder Zn oder Zn-Verbb. enthalten. Auch Katalysatoren, die O-Verbb. der Elemente der 4. bis 7. Gruppe u. solche, die neben hydrierend wirkenden Stoffen Zusatzstoffe wie Al₂O₃, Kaolin, BaO enthalten, sind anwendbar. Ferner kann Zn mit den wenig reduzierbaren Metalloxyden der 4. bis 7. Gruppe oder diese für sich, im Gemisch untereinander u. mit anderen Stoffen benutzt werden, z. B. *Magnesiumvanadat*. Auch können diese vorteilhaft nur in geringen Mengen, besonders in Ggw. der Metalle der Fe-Gruppe verwandt werden. — Entschwefeltes Naphthalin wird bei 300—350° mit H₂O-Dampf unter Atmosphärendruck über einen Ni-Al₂O₃-Kaolin-Katalysator geleitet. Man erhält Benzol neben wenig Homologen, wie Toluol. Dem gleichen Zweck dient ein *Magnesiumvanadatkatalysator* bei 600—700°. — Geschleudertes Rohnaphtalin mit 10—15% Phenolen wird von Kontaktgiften befreit u. bei 450° über einen MoO₃-ZnO-Katalysator zur Umwandlung der Phenole in KW-stoffe geleitet u. darauf mit H₂O-Dampf über den Katalysator des vorigen Beispiels geleitet. Man erhält Benzol-KW-stoffe. Dem gleichen Zweck dient auch ein Zn-, Ba-, UO₂-haltiger, ferner ein Zn-, Cr-, BaO-haltiger Katalysator. — *o-Kresol* bei 450° mit H₂O-Dampf über einen *Bauxit-Cu-Katalysator* geleitet ergibt Phenol. — Über einen Katalysator, der Ni, Fe, Al, Ba u. K enthält, wird von Kontaktgiften befreites Naphthalin bei 350° u. 80—100 at Druck mit Wasserdampf geleitet. Man erhält Benzol. (F. P. 612 327 vom 3/3. 1926, ausg. 21/10. 1926 u. F. P. 32 260 [Zus.-Pat.] vom 1/10. 1926, ausg. 26/11. 1927. Schwz. P. 123 330 vom 26/3. 1926, ausg. 16/11. 1927. E. P. 277 394 vom 13/3. 1926, ausg. 13/10. 1927.) DERSIN.

Power-Gas Corp., Ltd. u. N. E. Rambusch, Stockton-on-Tees, *Wassergas*. Man verwendet in einer Wassergasanlage einen rohrförmigen Überhitzer für den Dampf, dessen Rohre mit einem nichtmetall. Schutzmittel (Feuerton, Terracotta) von hoher Wärmesammelfähigkeit überzogen sind. (E. P. 288 463 vom 6/7. 1927, ausg. 3/5. 1928.) KAUSCH.

O. Misch, Frankfurt a. M., *Gaserzeuger*. Bei Erzeugung von Wassergas aus bituminösem Brennstoff wird das untere Ende der ersten Destillationsretorte von außen durch ein komprimiertes Luft-Wassergasgemisch erhitzt. (E. P. 288 426 vom 21/3. 1927, ausg. 3/5. 1928.) KAUSCH.

Barrett Co., New York, übert. von: **S. P. Miller**, Tenafly, N. J., *Kohlengas und Oldestillation*. Die h. Kohlendgase aus einer Koksofenbatterie oder Retorten werden gekühlt u. vom Teergeh. durch Besprühen mit Öl beim Durchgang durch die Sammel-

leitung gereinigt. (E. P. 287 900 vom 19/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. Prior. 29/3. 1927.) KAUSCH.

E. Menz, Berlin-Friedenau, *Apparat zur Erzeugung von Acetylen*. Um die Menge des in der Erzeugungskammer des App. zurückbleibenden CaC₂ anzuzeigen, wird der aufwärts gerichtete Druck, der durch die Generatorlocke erzeugt wird, durch eine Meßvorr. registriert. (E. P. 288 185 vom 2/4. 1928, Auszug veröff. 31/5. 1928. Prior. 31/3. 1927.) KAUSCH.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Pew, jr.**, Bryn Maws, und **Henry Thomas**, Ridley Park, Pennsylvan., *Trennung von Gasolin aus rohem Öl*. Man erhitzt das Mineralöl auf Destillationstemp. u. läßt einen Strom des h. Öles in einer Blase unter allmählichem Steigen zirkulieren, u. verteilt das h. Öl in eine beschränkte Zahl von Einzelströmen. Das zu verdampfende Material läßt man in den Oberteil des Behälters (Blase) eintreten, wobei es Wärme austauscht. (A. P. 1 666 300 vom 23/2. 1924, ausg. 17/4. 1928.) KAUSCH.

Paul Lechler, übert. von: **Eugen Hutzenlaub**, Stuttgart, *Herstellung eines haltbaren Produktes aus bituminösen Stoffen*, wie Teer, Pech, Teeröl, u. W. unter Zusatz einer geringen Menge einer bitumenhaltigen Emulsion. — 65 Teile *Pech*, 35 Teile *Teeröl* u. 2 Teile einer Emulsion werden mit 100 Teilen W. verrührt u. liefern dabei eine Paste, die sich insbesondere zur Straßenteerung eignet. — 75 Teile *Steinkohlenteer*, der von Leichtenlofen befreit ist u. 55% Pech enthält, werden mit 10 kg *Kalkmilch* u. 15 kg W. verrührt. Dabei wird ein Prod. erhalten, das sich nicht trennt u. zu Imprägnierzwecken, Straßenteerung u. a. geeignet ist. (A. P. 1 665 881 vom 26/6. 1926, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 8/7. 1925.) M. F. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator-Nobel, Schweden, *Abtrennen der Paraffinbestandteile und ähnlicher Stoffe aus Ölen* durch Zentrifugieren nach Zusatz einer Substanz zu dem jeweiligen Öl, die eine D., wie sie der schwerste Bestandteil aufweist, besitzt, aber leichter als das Öl ist. (F. P. 637 229 vom 8/7. 1927, ausg. 25/4. 1928. Schwed. Prior. 24/3. 1926.) KAUSCH.

Action-Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie und Ernst B. Auerbach, Berlin, *Behandlung von Mineralölen und Mineralölprodukten, insbesondere zu ihrer Trennung in verschiedene Bestandteile*. (D. R. P. 460 531 Kl. 23b vom 26/9. 1926, ausg. 2/6. 1928. — C. 1928. I. 284.) KAUSCH.

Lazar Edeleanu, Karl Pfeiffer, Karl Gress und Paul Jodeck, Berlin, *Raffinieren von schweren Mineralölen mittels Schwefeldioxyd in fortlaufendem Betriebe*. Zur Trennung der beim innigen Verrühren erhaltenen Emulsion wird diese in ein gefülltes, mit Über-u. Ablauf versehenes Absitzgefäß derart hineingelassen, daß sie in die Mitte der Fl.-Schicht einfließt, wodurch eine leichte Trennung der Emulsion eintritt, indem die fl. SO₂ sich oben u. das schwere Öl unten absetzt. Die Apparatur besteht aus mehreren hintereinandergeschalteten Wasch- u. Absitzgefäßen, so daß fortlaufend im Gegenstrom gearbeitet werden kann derart, daß das abfließende Öl mit der frischen SO₂ u. die mit Verunreinigungen angereicherte SO₂ mit dem Rohöl behandelt wird. (A. P. 1 666 560 vom 25/6. 1927, ausg. 17/4. 1928. D. Prior. 12/6. 1924.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bleichen von Mineralölen und -fetten nach der Raffination mit Säuren u. Laugen* mittels wss. Hypochloritlsg. unter Zusatz von Stoffen, die die Zers. des Hypochlorits begünstigen, wie NaHCO₃ oder andere saure Salze oder Metallsalze, wie Ni-, Cu- oder Co-Salze. — 1000 kg *Mineralöl* werden mit 50 kg *Na-Hypochloritlsg.* mit 150 g Cl₂ im Liter unter Zusatz einer Lsg. von 500 g NiSO₄ in 50 kg W. behandelt. — Geschmolzene *Vaseline* wird mit 10% einer *Chlorkalklsg.*, bestehend aus 1 Teil Chlorkalk mit 36% Cl₂ in 10 Teilen W. gel., u. 2% NaHCO₃ bei 60° behandelt. (F. P. 635 454 vom 2/6. 1927, ausg. 16/3. 1928. D. Prior. 21/7. 1926.) M. F. MÜLLER.

Joseph Hidy James, Pittsburgh (Pennsylvanien), *Oxydation von Mineralölkohlenwasserstoffen*. Die bei der Dest. von Rohmineralöl entweichenden Dämpfe werden mit erhitzter Luft oder einem anderen O₂-haltigen Gase event. in Ggw. von W.-Dampf oder einem anderen Verdünnungsmittel nacheinander über mehrere Katalysatorschichten geleitet. (A. P. 1 667 419 vom 6/12. 1921, ausg. 24/4. 1928.) M. F. M.

Verlassenschaft nach Hugo Strache und Günther Polcich, Wien, *Ununterbrochen arbeitender Schachtofen zur Verkohlung von Holz*. (Oe. P. 109 397 vom 12/11. 1922, ausg. 25/4. 1928. — C. 1927. I. 2700 [H. STRACHE u. G. POLCICH].) KAUSCH.

Arthur B. Low, Denver, Colorado, *Brennstoff*, bestehend aus einem Gemisch

von feinzerteilten Fe-Pyriten u. einem feinzerteilten Nitrat, sowie einer geringen Menge an feinzerteiltem Kohlehydrat. (A. P. 1 669 341 vom 26/1. 1926, ausg. 8/5. 1928.) KAUSCH.

Chester A. Walter, Philadelphia, und **Francis B. Muhlenberg**, Oakmont, Pennsylvania., *Brennstoff für Verbrennungskraftmaschinen und Motoren*. Als Anreger für Petroleum-brennstoffe dient ein Gemisch von Petroleum, das mit NH_4Cl verrührt worden ist u. dem wenig CuSO_4 u. ZnSO_4 zugesetzt wurde. (A. P. 1 669 181 vom 10/5. 1924, ausg. 8/5. 1928.) KAUSCH.

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: **Thomas Midgley jr.**, Dayton, Ohio, *Motortreibmittel*. (A. P. 1 668 022 vom 6/1. 1925, ausg. 1/5. 1928. — C. 1926. I. 3198 [E. P. 245 281].) KAUSCH.

Eusebio Bizzarri, Italien, *Motortreibmittel*. Man vermischt KW-stoffe verschiedener Natur von vegetabil. oder mineral. Herkunft mit Alkoholen, wenn diese Substanzen auch wenig homogen u. schwer zu mischen sind. (F. P. 637 195 vom 7/7. 1927, ausg. 24/4. 1928.) KAUSCH.

Paul Ramdohr, *Mikroskopische Beobachtungen an Graphiten und Koksen*. Düsseldorf: Verlag Stahl Eisen 1928. (4 S.) 4^o. [Kopft.] Gruppe A, N. 25. M. — 90.
[russ.] D. Sskolow, *Die Naphtha*. Moskau u. Leningrad 1928. (110 S.) Rbl. 0.75.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

G. Baldracco, *Roberto Lepetit*. Eingehende Würdigung des Lebenswerkes des bekannten Forschers. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 6. 73—79.) GRIMME.

H. Zoehner, *Über Strukturbildung in kolloiden Lösungen*. Vortragender erläutert im Hinblick auf die kolloide Natur der tier. Haut an einigen Beispielen allgemein die in kolloidalen Lsgg. auftretenden Orientierungserscheinungen der Kolloidteilchen. (Collegium 1928. 203—08. Berlin.) STATHER.

P. Huc, *Ein Schaden auf gepickelten Häuten*. Vf. schildert das Auftreten schwärzlicher Flecken auf der Narbenseite gepickelter afrikan. Häute, die auch nach der Gerbung mit Quebracho auf dem Leder noch stark sichtbar sind. Auf chem. Wege konnte ein Eisengeh. an den betr. Stellen als Ursache der Fleckenbildg. ermittelt werden. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1928. 129—30.) STATHER.

E. R. Theis und **E. L. McMillen**, *Eine kritische Studie zur Biochemie des Weichens*. I. Veränderungen innerhalb der Haut. Im Anschluß an die Arbeiten von **Mc. Laughlin**, **Theiss** u. **Rockwell** (C. 1923. IV. 550. 1924. II. 907. 1650), die den Weichprozeß durch Unters. der Veränderungen des Weichwassers verfolgten, suchen Vf. die in der Haut beim Weichen auftretenden Veränderungen festzustellen. Zunächst wurden Würfel frischer Haut a) ohne Behandlung, b) nach 48 Stdn. Einlegen in gesätt. Salzlake, c) nach 48-std. Einlegen in Salzlake u. 24 Stdn. Weichen in W. u. d) nach 48 Stdn. Einlegen in Salzlake, 24 Stdn. Weichen u. 120 Stdn. Äschern untersucht. Der Geh. der Haut an Melanin-N nimmt von a nach d ab, ebenso, wenn auch weniger stark, der bas. N, der nichtbas. N nimmt gleichmäßig zu. Zur Best. des Einflusses des eigentlichen Weichprozesses wurde gesalzene Zahnhaut ungeweicht u. nach 24, 48, 72, 96 u. 120 Stdn. Weiche bei 25° untersucht. Der Geh. der Haut an Amid-N bleibt konstant, der bas. N nimmt in den ersten 24 Stdn. stark u. im weiteren Verlauf der Weiche mäßig ab, in gleicher Weise nimmt der Geh. der Haut an nichtbas. N zu. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 23. 226—33. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) STATHER.

I. Weißberg, *Schnellgerbung in Rußland*. Vf. gibt eine Übersicht über die in der Lederfabrik Nr. 2 in Taganrog in den letzten Jahren erzielten Erfolge auf dem Gebiete der beschleunigten Gerbung. Eine starke Verkürzung der Fabrikationsdauer konnte erzielt werden durch: 1. Schnellächer ohne vorhergehende Weiche (24 Stdn.); 2. Schnellgerbung (mittels Brühen) in Kufen u. Fässern (14 oder 8 Tage), oder Ultraschnellgerbung ausschließlich im Faß (4 Tage); 3. Anwendung der hydraul. Presse statt des Abwelkens; 4. Benutzung von Trockenanlagen nach **GRUM-GRZIMAILO**. (Gerber 54. 81—83.) STATHER.

E. Mezey, *Über das Fettaufnahmevermögen von Chromleder gegenüber sulfurierten und unsulfurierten Fetten*. Vf. untersucht quantitativ die Fettaufnahme von Chromleder aus Fettlickeremulsionen aus sulfurierten u. nichtsulfurierten Fetten u. Ölen. Je 20 g gefalztes u. entsäuertes Chromleder, entsprechend 8,5 g wasserfreiem Leder, wurden mit 100 cem Fettlicker (je 1,51 g Fettsäure) 45 Min. bei 50° gefettet u. in

der Restbrühe das nicht aufgenommene Fett durch Zers. mit HCl, Ausäthern usw. im üblichen Arbeitsgang ermittelt. Aus sämtlichen untersuchten Emulsionen (sulfuriertes Klauenöl-Klauenöl, sulfuriertes Klauenöl-Mineralöl, sulfurierter Tran-Tran, sulfurierter Tran-Mineralöl) nimmt Chromleder um so mehr Fett auf, je größer der Anteil an unsulfuriertem Fett in der Mischung ist. Aus Mischungen, bei denen die sulfurierten Anteile zur Emulgierung der unsulfurierten Bestandteile nicht ausreichen, vermag Chromleder nur wenig Fett zurückzuhalten. (Collegium 1928. 209—13. Offenbach a. M., Lederwerke BECKER & Co.)

STATHER.

A. Deforge, *Die Absorptionsspektren der Gerbextrakte im Ultraviolett*. Nach einer einleitenden Erläuterung der Absorptionsspektren u. ihrer Messung im ultravioletten Licht bespricht Vf. die Anwendung der Spektrophotometrie zur Charakterisierung von natürlichen u. künstlichen Gerbstoffen sowie die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Gerbextraktsgg. von der [H⁺] der Lsgg. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1928. 131—36.)

STATHER.

Giuseppe Antonio Bravo, *Die Bedeutung des Symbols p_H und die Messung der Wasserstoffionenkonzentration von Lösungen*. (Vgl. C. 1928. II. 83.) Vf. bringt eine von MEDALITA ausgearbeitete Indicatorentabelle für Messung von p_H, beschreibt verschiedene prakt. App. zur p_H-Best. u. macht auf mögliche Fehlerquellen aufmerksam. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 6. 61—68.)

GRIMME.

Lloyd Balderston, *Biegsamkeitsprobe für Leder*. Die Veränderung der Eigg. von Leder durch ständig wiederholtes Biegen ist zur Beurteilung von Treibriemenleder von Wichtigkeit. Vf. beschreibt eine Maschine, auf der Ledermuster fortlaufend in rascher Folge in bestimmtem Winkel gebogen werden. Die Verluste an Reißfestigkeit verschiedener untersuchter Leder nach dem kontinuierlichen Biegen betragen 0 bis 75%. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 23. 221—23. Wilmington, Delaware, Labor. J. E. RHOADS a. Soons.)

STATHER.

F. Löwe, *Über Farbmessungen an Lederproben mit dem Stufenphotometer von C. Pulfrich*. Nach Erörterung der Anforderungen, die an einen Farbmesser zu stellen sind, erläutert Vortragender die Ausrüstung des Stufenphotometers u. seine Verwendungsmöglichkeit als Farbmesser in der Lederindustrie. (Collegium 1928. 197 bis 202. Berlin.)

STATHER.

J. Berkman und A. Kiprianow, *Eine rationelle chemische Analyse synthetischer Gerbstoffe (technische Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfosäuren)*. Die als synthet. Gerbstoffe benutzten kondensierten arom. Sulfosäuren stellen allgemein Gemische von reiner Sulfosäure, Natronsalz der Sulfosäure u. Salzen dar. Die reine Sulfosäure bildet den akt. Bestandteil des Gerbstoffs. Sulfosalz wird von der Haut zwar absorbiert, ohne jedoch zu gerben, ist aber durch seine puffernde Wrkg. auf die freie Säure von Wichtigkeit; Mineralsalz wird von der Haut nur mäßig absorbiert, doch ist es auf die Durchgerbungsgeschwindigkeit u. Schwellung nicht ohne Einfluß. Zur rationellen chem. Analyse eines synthet. Gerbstoffs, der außer Na₂SO₄ keine Salze enthält, ist die Best. von Na, H, SO₄ u. RSO₃ (Sulfosäurerest) nötig. Säurewasserstoff u. Na sind äquivalent der Summe der Säurereste. Der Säurewasserstoff kann durch Titration ermittelt werden, die beiden anderen unabhängigen Bedingungen müssen indirekt ermittelt werden.

Das bequemste Objekt zur quant. Best. ist der S. Vff. wählen die Best. des Gesamtschwefels, die die Summe von organ. u. anorgan. gebundenem S ergibt, während die Best. des S in der Asche des genau neutralisierten Prod. die Hälfte des organ. gebundenen S minus dem anorgan. gebundenen S liefert. Die direkte S-Best. durch Fällung als BaSO₄ erwies sich als unmöglich, da die kondensierten arom. Sulfosäuren die Fällung verhindern. (Vf. verweisen in diesem Zusammenhang auf die Wertlosigkeit der Unters. VANDER HOEVENS [C. 1914. II. 1651. 1925. I. 1259].) Einwandfreie Resultate werden durch vorsichtiges Veraschen mit Na₂CO₃, Auslaugen der Schmelze, Oxydation mit Br u. Fällung mit BaCl₂ erzielt. Die durch Red. von Na₂SO₄ zu Na₂S oder Verflüchtigung der Asche möglichen Fehler sind unbedeutend. — An Stelle der Best. von Gesamtschwefel u. Schwefel in der Asche des genau neutralisierten Prod. kann auch Aschenschwefel u. flüchtiger Schwefel bestimmt u. daraus die Berechnungen ausgeführt werden. Es eignet sich hierzu die Schwefelbest. nach DENNSTEDT. — Für beide Best.-Arten ist genaue Ermittlung des Säuregeh. des Gerbstoffs Vorbedingung. Sie erfolgt am besten, wie Vff. durch Vergleich mit elektrometr. Best. feststellen, durch Titration des Gerbstoffs in konz. Lsg. mit 1/2-n. Lauge nach der Tüpfelmethode unter Verwendung von Methylorangepapier. — Eine Unters.

verschiedener synthet. Gerbstoffe durch die Vff. nach der ersten Methode zeigt, daß die Menge des mineral. gebundenen u. organ. gebundenen SO₃ bei verschiedenen Gerbstoffen ziemlich stark schwankt.

Enthalten die synthet. Gerbstoffe im neutralisierten Zustand neben Na₂SO₄ u. RSO₃ auch NaCl, so erfolgt beim Veraschen eine Verdrängung von HCl, die durch Veraschung mit überschüssiger H₂SO₄ quantitativ gemacht werden kann. Man erhält dann in der Asche des neutralen Gerbstoffs: 1. den gesamten Sulfat-S, 2. die Hälfte des S der Sulfogruppen u. 3. den durch Umwandlung von NaCl in Na₂SO₄ in nicht flüchtige Form gebrachten S. Demgemäß ist Best. des NaCl nötig. Diese erfolgt am besten nach CARIUS, da in den synthet. Gerbstoffen vermutlich organ. gebundenes Cl nicht vorhanden ist.

Mit Hilfe der ermittelten Methoden bestimmen Vff. Säuregeh., Geh. an anorgan. u. organ. gebundenem S in verschiedenen synthet. Gerbstoffen. Der Geh. an anorgan. Salzen schwankt bei verschiedenen Gerbstoffen, er hängt von der zum Sulfurieren verwandten u. von der tatsächlich an der Rk. teilnehmenden H₂SO₄-Menge ab. Um einigen Einblick in die prakt. Seite der Gerbstoffsynthese zu erhalten, bestimmen Vff. in verschiedenen synthet. Gerbstoffen das Verhältnis H₂SO₄: organ. Stoff. Den Sulfitierungsgrad, der zur Charakteristik der Gerbstoffe von wesentlicher Bedeutung ist, drücken Vff. durch das Verhältnis organ. gebundenes SO₃: organ. Stoff bei den verschiedenen Gerbstoffen aus. Das zur Beurteilung der Gerbwrgk. ebenfalls wichtige Verhältnis Sulfosalz: Sulfosäure kann berechnet werden. Ein Zusammenhang zwischen diesem bei den einzelnen synthet. Gerbstoffen stark unterschiedlichen Verhältnis u. ihren gerber. Eigg. kann nicht festgestellt werden. Zum Schluß geben Vff. eine tabellar. Übersicht über die nach ihrer Analysenart ermittelte Zus. verschiedener synthet. Gerbstoffe. (Collegium 1928. 177—97. Charkow, Ukrain. Inst. f. angew. Chemie.)

STATHER.

Andrew Turnbull, *Neue Methode zur Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten*. Vf. verwendet zur Best. des Unlöslichen in Gerbextrakten gefrittete Glasfilter (SCHOTT u. Gen. „17 G“), durch die zunächst wiederholt eine Aufschlemmung von 1 g Kaolin in 75 ccm der analysenstarken Gerbextraktlg. u. dann die Analysenlg. selbst abgesaugt wird. Die nach dieser Methode bei verschiedenen Extrakten ermittelten Gehalte an Unlöslichem zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den bei der Filtration mit der Kerze erhaltenen, sind dagegen geringer als die nach der neuen offiziellen Methode mit Papier u. Kaolin erhaltenen Werte. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 23. 224—25.)

STATHER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Dachlauer** und **Christoph Thomsen**, Höchst a. M.), *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, dad. gek., daß man die Hautblößen mit den aus einfachen oder gemischten halogenierten Ketonen oder Äthern oder halogenierten Aldehyden oder deren Derivv. mit arom. Oxyverb., mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, erhaltenen sulfonierten oder auf andere Weise in wasserl. Form gebrachten Kondensationsprodd., mit oder ohne Zusatz von anderen synthet. oder von natürlichen Gerbstoffen, behandelt. — Das Gerben der Häute mit den in W. I. *Sulfonsäuren*, deren Darst. bereits im D. R. P. 453 430 (vgl. C. 1928. I. 2457) beschrieben ist, erfolgt in üblicher Weise nach dem Anneutralisieren mit 10—20%ig. NaOH, bzw. mit verd. CH₃CO₂H (bei den durch Einw. von CH₂O u. Alkalisulfiten wasserl. gemachten Kondensationsprodd.) u. Vord. mit W. Die Sulfonsäuren können auch zu Kombinationsgerbungen, z. B. mit *Sumach*, verwendet werden. (D. R. P. 453 477 Kl. 28a vom 11/3. 1925, ausg. 8/12. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Ernest J. Schelling, Toledo (Ohio), *Schlicht- und Appreturmittel für Leder*, insbesondere für Bremsbekleidungen von Fahrzeugen, bestehend aus 95% *Ricinusöl* u. 5% *Tran*. (A. P. 1 667 222 vom 12/1. 1925, ausg. 24/4. 1928.)

M. F. MÜLLER.

John Arthur Wilson, *The chemistry of leather manufacture*. Vol. I. 2nd edit. A. C. S. Monograph No. 12. New York: The Chemical Catalog Co., Inc 1928. (495 S.) Lw. \$ 10.00.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Wolff** und **August Stock**, Höchst, und **Kurt Jochum**, Frankfurt a. M.), *Kopierfarbe*. Verwendung

von schwarzen Azofarbstoffen, die aus diazotiertem Dialkylphenosafranin u. einem Kresol erhältlich sind, als kopierfähige Farbstoffe. (D. R. P. 455 956 Kl. 22g vom 30/4. 1926, ausg. 24/5. 1928.)
SCHALL.

Günther Wagner, Hannover, *Herstellung von mit einem elastischen Überzuge eines Celluloseabkömmlings versehenen Schablonenblättern für Vervielfältigungszwecke*, dad. gek., daß dieser Überzug entweder auf einer, u. zwar der Celluloseschichtseite, oder auf beiden Seiten mit einer Schicht eines Proteinstoffes bedeckt wird, so daß die öligen Weichmachungsmittel nicht mit den Kautschukwalzen der Maschine in Berührung kommen. — Die Proteinschicht ist ohne vorheriges Anfeuchten beschreibbar, da der darunterliegende elast. Cellulosefilm als Polster wirkt. (D. R. P. 460 330 Kl. 151 vom 13/4. 1926, ausg. 25/5. 1928.)
FRANZ.

D. Gestetner Ltd., übert. von: **David Gestetner**, London, *Vervielfältigungsblatt*. Yoshino- o. dgl. Papier wird mit einer Vervielfältigungsmasse, die einen weißen Ti-Farbstoff enthält, überzogen. (A. P. 1 664 675 vom 15/6. 1923, ausg. 3/4. 1928. E. Prior. 27/10. 1922.)
KAUSCH.

Shinjiro Horii, Kanda-Ku, Tokyo, Japan, *Schablonenblatt*. Man überzieht eine Papierschicht mit einem Gemisch von 5 Teilen Cellulosenitrat, 20 Teilen Aceton, 20 Teilen Methylalkohol, 40 Teilen Amylacetat, 15 Teilen Amylalkohol, 25 Teilen Oleinalkohol u. 3 Teilen fettem Öl. Die so hergestellten Schablonenblätter kleben nicht an den Typen der Schreibmaschine, sie liefern klare Drucke. (A. P. 1 664 777 vom 14/1. 1927, ausg. 3/4. 1928.)
FRANZ.

Edwin Nagelstein, Mannheim, *Herstellung eines Parkettreinigungsmittels*, dad. gek., daß ein Gemisch von A., H₂O₂, Weinsäure u. Milchsäure bei 50° unter Druck bis zur klaren Lsg. der Bestandteile gerührt u. nach Zusatz von Terpentinöl in gleicher Weise weiterbehandelt wird. (D. R. P. 459 779 Kl. 22g vom 10/11. 1925, ausg. 12/5. 1928.)
SCHALL.

XXIV. Photographie.

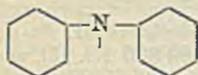
Raphael Ed. Liesegang, *Zur Subhaloidtheorie*. Vf. weist auf Literaturstellen hin, die die Existenz von Metallsubhaloiden (Ag₂F, Subchloride des Pb, Cd u. a.) als möglich erscheinen lassen. Ohne sich dafür oder dagegen auszusprechen, scheint Vf. die Wiederkehr einer *Subhaloidtheorie des latenten Bildes* (in abgeänderter Form) für möglich zu halten. Die Messungen der DE. können nicht entscheidend sein, da hier mit sehr starken Überbelichtungen gearbeitet wurde, die für die Bldg. des n. latenten Bildes nicht in Betracht kommen. (Photogr. Industrie 26. 521. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physik. Grundlagen d. Medizin.)
LESZYNSKI.

Werner Leszynski, *Über den metastabilen Zustand bei der Entstehung des latenten Bildes*. Es wird ausgeführt, daß die Annahme metastabiler Zustände als Folgerung der neueren Anschauungen über die Entstehung des latenten Bildes angesehen werden kann. Als Dauer des metastabilen Zustands wird definiert die Zeit von der durch das Licht bewirkten Abtrennung eines Elektrons bis zur Bindung dieses Elektrons in einer stabilen, auch bei Umlagerungen beständigen Form. Es wird ferner gezeigt, daß durch die Annahme metastabiler Zustände eine Möglichkeit der Deutung der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz u. des Intermitzenzeffektes gegeben ist. Es wird angenommen, daß bei Belichtung mit starker Intensität das Silber in „geordneter Form“ abgeschieden wird, die entweder selbst schon als Entwicklungskeim wirken kann oder aber das Anwachsen zu einem Entwicklungskeim ermöglicht, daß dagegen bei Belichtung mit schwacher Intensität das Silber in „ungeordneter Form“ abgeschieden wird, die weder selbst als Entwicklungskeim wirken kann, noch das Anwachsen zu einem solchen ermöglicht. Da angenommen werden kann, daß die Silberabscheidung nur an einem der nur in endlicher Zahl vorhandenen Abscheidungscentren vor sich gehen kann, wird in Übereinstimmung mit der Erfahrung durch die Abscheidung in „ungeordneter Form“ mit der Ausschaltung eines dieser Centren die Empfindlichkeit der Emulsion gegen weitere Belichtung herabgesetzt. (Photogr. Industrie 26. 574—75.)
LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Cystin und seine Verwandten*. Cystin u. seine Abbauprodukt., bzw. seine *Ketopiperazine* dürften die bei weitem wichtigsten Schwefelkörper der *Gelatine* sein. Der *sensibilisierende S* liegt in der Gelatine nicht in der labilen Form vor, wie im Thiosinamin, er ist weniger schleieregefährlich als der S der Thiocarbamide. Es ist verständlich, daß sich bei der Gelatinefabrikation Sulfide bilden, da Cystin bzw. das Cystin führende Eiweiß zu Na₂S abgebaut wird. Die Zwischenstufen zwischen

Cystin u. dem Sulfid sensibilisieren. Intaktes Cystin scheint sowohl die Keimbdg. als auch das Keimwachstum oder wenigstens einen dieser Prozesse zu beeinflussen. Die schwefelaktivierende Wrkg. der Silbersalze kann durch geringe Mengen Cu in Form von *Kupferoxydammoniak* katalysiert werden. (Photogr. Industrie 26. 575 bis 576. Heidelberg.) LESZYNSKI.

Tsuneo Suzuki und **Shinnosuke Fukushima**, *Über die molekulare Konstitution organischer Desensibilisatoren*. Die Beobachtung, daß die in W. l. Aminoderiv. des



Diphenylamins starke Desensibilisatoren darstellen, führt Vff., im Verlaufe ihrer Unterss. über andere bekannte Desensibilisatoren zu der Ansicht, daß in nebenstehender Gruppe die fundamentale molekulare Konst. der organ. Desensibilisatoren zu suchen ist. Die Einführung weiterer Aminogruppen in die Aminodiphenylamine verringert nicht die desensibilisierende Wrkg. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 67—68. Tokio, SUZUKI-Lab. d. physikal. u. chem. Unters.-Inst.) SIEBERT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Photographisches Verfahren*. Die lichtempfindliche Schicht enthält ein Salz der 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure. Nach Belichtung wird mit der Lsg. einer organ. Verb. entwickelt, welche eine freie Aminogruppe enthält, z. B. $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Es entstehen unmittelbar Positive. (E. P. 286 233 vom 28/2. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 28/2. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Photographisches Umkehrverfahren*. Belichtete Silberfilme werden einer abgekürzten Entw. unterzogen, deren Dauer von der Natur des jeweiligen Films abhängt, das Silberbild herausgel., z. B. mittels einer wss. Lsg., welche J, KJ u. Thioharnstoff enthält, der Film mit einem Klärbad behandelt, belichtet, von neuem entwickelt u. schließlich einer reduzierenden Behandlung unterworfen, z. B. mit einer wss. Lsg., welche, wie die oben erwähnte, J, KJ u. Thioharnstoff enthält. (E. P. 287 542 vom 16/1. 1928, Auszug veröff. 16/5. 1928. Prior. 25/3. 1927.) KÜHLING.

Jenny Leyde, übert. von: **Emil Leyde**, Wien, *Photographische Emulsionen*. (E. P. 241 152 vom 19/2. 1925, ausg. 2/12. 1925. Oc. Prior. 9/10. 1924. — C. 1926. I. 1495.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Dieterle** u. **Otto Matthies**, Dessau; **Josef Reitsötter**, Berlin-Friedenau), *Gelatine für lichtempfindliche Silbersalzemulsionen*. (D. R. P. 448 775 Kl. 57b vom 17/7. 1926, ausg. 27/8. 1927. Zus. zu D. R. P. 437 900; C. 1927. I. 680. — C. 1927. II. 1924.) KÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Raech**, Dessau-Ziebigk), *Herstellung von Lichtpausen und Photokopien* gemäß Patent 458825, 1. dad. gek., daß man die Entw. in Ggw. von Alkali mit Verb. bewirkt, die eine saure Methylen- oder Methylgruppe enthalten. — 2. dad. gek., daß man den lichtempfindlichen u. den entwickelnden Stoff gemeinsam dem Schichtträger einverleibt u. die Entw. des Bildes mit Dämpfen von NH_3 bewirkt. — Geeignete Verb. mit sauren Methylen- oder Methylgruppen sind z. B.: Trinitrotoluol, Acetessigester, Cyanacetamid u. dgl. (D. R. P. 459 796 Kl. 57b vom 11/3. 1927, ausg. 15/5. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 825; C. 1928. I. 2768.) KÜHLING.

Mario Michels, Basel, *Bildmäßige Verziehung von Geweben durch Lichtwirkung unter Reduktion von Silbersalzen* gemäß Patent 441150, dad. gek., daß man nach der Erzeugung eines für sämtliche bas. Farbstoffe empfänglichen Beizengrundes aus komplexen Cuproverb. die bei der Umsetzung entstehenden Silberverb. vor oder während der Bldg. der Cuproverb. entweder entfernt oder in Silberhalogenide umwandelt. — Komplexe Silberverb. beeinträchtigen die Fähigkeit der Cuproverb., bas. Farbstoffe licht- u. waschecht zu fixieren. (D. R. P. 460 309 Kl. 57b vom 13/5. 1927, ausg. 25/5. 1928. Zus. zu D. R. P. 441150; C. 1927. I. 2264.) KÜHLING.

Hiram C. J. Deeks, New York, *Farbenphotographie*. Beim Dreifarbenverf. wird die Halogensilberemulsion, auf die das unter dem Violettfilter aufgenommene Negativ kopiert werden soll, mittels fein verteiltem Chromgelb gefärbt. Die Kopie wird gleichzeitig mit den beiden anderen u. gleich lange wie diese entwickelt. Die entwickelten Kopien werden einem Umkehrverf. unterworfen, mit w. W. u. Bleichbädern behandelt u. übereinander gelegt. (A. P. 1 669 506 vom 1/10. 1924, ausg. 15/5. 1928.) KÜHLING.

starken Abweichungen vom idealen Verh. beruhen daher wahrscheinlich auf äußeren Ursachen. Sowohl gegen die theoret. Vorstellungen von BURTON (z. B. die Annahme eines „krit. Radius“ u. einer „Grenzkonz.“), als auch gegen seine Methodik (Möglichkeit von Konvektionsströmen, Heterodispersität der Suspensionen u. a.) lassen sich verschiedene Einwände erheben. Auch die Widersprüche zwischen den Ergebnissen von PORTER u. den älteren Arbeiten möchte Vf. auf ungenügende Vermeidung von Fehlerquellen bei ersterem zurückführen. Wenn stabilisierende Kräfte von so großer Reichweite wirkten, daß sie die Sedimentation unter dem Einfluß der Schwerkraft verhindern, so müßten sich diese Kräfte auch bei der BROWNSchen Bewegung, Diffusion, spontanen Fluktuationen etc. bemerkbar machen. (Colloid Symposium Monograph 5 [1927]. 81 bis 112. Madison [Wisconsin], Univ. of Wisconsin.) KRÜGER.

Wo. Ostwald, *Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, besonders in nichtwässrigen Dispersoiden*. I. Die DE. reicht bei dispersen Systemen, an deren Aufbau schlecht leitende organ. Stoffe beteiligt sind, zur Erklärung nicht aus, es müssen offenbar noch weitere Variablen herangezogen werden. Solche Variablen sind D. u. Brechungsindex, die also außer der DE. in die für die Eigg. der Systeme charakterist. Größen eingehen müssen. Derartige Größen sind die Kennzahlen der verschiedenen Arten von Polarisationen, die zur Auswertung der Dipolmomente führen. Vf. gibt eine Übersicht der neueren, insbesondere der DEBYESchen Theorie der Polarisationserscheinungen. Es werden die wichtigsten in Frage kommenden Begriffe u. Größen definiert u. die Methoden zu ihrer Messung u. Berechnung angegeben. Für ca. 250 Stoffe, vorwiegend organ. Fll., werden die wichtigsten Polarisationswerte teils der Literatur entnommen, teils neu berechnet. Die Diskussion dieser Werte ergibt eine Reihe von Handregeln für den Zusammenhang zwischen Polarisationswerten, Dipolmoment u. chem. Natur. Die verschiedenen Polarisationsgrößen werden als Funktionen der DE. statist. u. graph. dargestellt. Für die meisten Größen, insbesondere die Dipolmomente, ergibt sich ein ausgesprochenes Maximum bei mittleren Werten der DE. (DE. = 10—20), das nicht auf die bekannte Assoziation von Stoffen mit hoher DE. zurückgeführt werden kann. Vf. gibt eine kurze Übersicht über besonders naheliegende u. wichtige dispersoidchem. Probleme, deren Bearbeitung mit den neuen theoret. Hilfsmitteln (Polarisationsgrößen, Dipolmoment) aussichtsreich erscheint. (Kolloid-Ztschr. 45. 56—82. Leipzig.) LESZYNSKI.

Wilhelm Engelhardt, *Das Verhalten einiger Kolloide gegen Jod und dessen Verwendungsmöglichkeit zur Titration von Kolloiden*. Vf. untersucht das Verh. von Kolloiden gegen Jodjodkali-, KJ- u. alkoh. J-Lsgg. Es wird festgestellt, daß kolloides Au, Ag, Cu, Hg, Cd, Zn, Pb, Bi, Sb, As u. Te verhältnismäßig schnell schon mit geringen Mengen Jod reagieren. Kolloides Se reagiert nur bei Anwendung eines größeren J-Überschusses u. erst nach bedeutend längerer Zeit, während kolloides B, C, S, Pt, Pd, Rh, Mn u. Fe nicht reagieren. Vf. weist auf die Beziehung des Verh. gegen J zur Stellung im period. System hin. Metalloxyhydrate reagieren mit J nicht oder nur spurenweise, während die meisten Metallsulfidkolloide reagieren. Das Verh. der mit J reagierenden Metallkolloide dürfte eine Geh.-Best. durch Titration ermöglichen, wenn es gelingt, den Rk.-Verlauf in einer bestimmten Richtung zu leiten u. die entstehenden Prodd. eindeutig festzustellen. (Kolloid-Ztschr. 45. 42—46. Gotha.) LESZYNSKI.

Eichi Iwase, *Der Einfluß von Mercaptan auf die Lebensdauer kolloider Lösungen von Schwefel*. Unter Leitung von P. P. v. Weimarn. Vf. bestimmt die Stabilitätskurve von S-Dispersionen mit wechselnden Mengen Äthylmerkaptan als Dispergator. Die Herst. der Dispersionen geschieht nach der Methode von WEIMARN u. MALYSCHEW (Kolloid-Ztschr. 8 [1911]. 216). Aus den Messungen ist zu ersehen, daß die Stabilitätskurve ein Maximum besitzt, u. daß die Lebensdauer der dispersoiden Systeme des S in der Nähe des Maximums nicht geringer als dreimal so groß ist wie die Lebensdauer der Systeme ohne den Dispergator C₂H₅SH. Eine Gegenüberstellung der Stabilitätskurven von S-Dispersionen in C₂H₅SH u. in NaOH (bzw. K₂CO₃) ergibt, daß im Falle der Elektrolyte zunächst ein beträchtlicher Teil dispersen Schwefels koaguliert, zu Boden sinkt u. dort aufgelöst wird, während beim Mercaptan die Auflösung des größten Teils der dispersen Teilchen sich vollzieht, während sie sich in Suspension befinden. (Kolloid-Ztschr. 45. 31—36. Osaka.) LESZYNSKI.

Harry N. Holmes und **Ralph N. Maxson**, *Der Einfluß einer zweiten Flüssigkeit auf die Bildung von Seifengelen*. Es wird der Einfluß eines Zusatzes von W., Stearinsäure