

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 7.

15. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

V. N., *Svante Arrhenius*. Nachruf. (Archiv Hemiju Farmacijn Zagreb 2. 49 bis 52.) TOMASCHEK.

James Walker, *Erinnerungsvorlesung auf Arrhenius*. Würdigung der Persönlichkeit u. der Lebensarbeit von ARRHENIUS. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1380.) POETSCH.

R. G. Fargher, *Lucy Higginbotham*. Kurzer Nachruf auf die hauptsächlich mit Studien über Baumwolle beschäftigte Forscherin (1896—1927). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1056.) BLOCH.

A. G. Perkin, *Edwin Ray Watson*. Lebenslauf des 1880 geborenen, 1926 gestorbenen Farbenchemikers u. Erforschers indischer Naturprodd. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1057—60.) BLOCH.

I. Plotnikow, *Über eine neue Methode zur Demonstration des Lichtdrucks*. Die Methode besteht darin, daß Sporen von Bovista Lykoperdon in einer evakuierten Röhre fallen. Durch intensive Belichtung mit einer Million Hefnerkerzen werden die Sporen von ihrer vertikalen Richtung abgelenkt u. beschreiben parabol. Bahnen. die leicht vor einem großen Auditorium sichtbar gemacht werden können. (Archiv Hemiju Farmacijn Zagreb 2. 2—6.) TOMASCHEK.

E. W. Hilbourne, *Die Spannungsreihe als Mittel für erfolgreichen chemischen Unterricht*. An einer Reihe von Beispielen wird die vorteilhafte Anwendung der Spannungsreihe (displacement series, activity table) im chem. Unterricht gezeigt; auch die Frage, wann sie in den Unterricht einzuführen ist, wird erörtert. (Journ. chem. Education 5. 733—37. Gardner [Massachusetts].) BÖTTGER.

Paul Rood, *Verfahren zur Sichtbarmachung des hohen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes der Metalle im Vergleich zu dessen niedrigem Wert bei Legierungen*. Es wird eine Versuchsordnung beschrieben u. durch eine Skizze erläutert, mittels deren das verschiedene Verh. des Widerstandes der Metalle einerseits, der Metalllegierungen andererseits bei Erhöhung der Temp. veranschaulicht wird. (Journ. opt. Soc. America 16. 357—59. Kalamazoo [Michigan], Western State Teachers Coll.) BÖ.

W. Herz, *Über den Zusammenhang von Flüssigkeitseigenschaften mit den orthobaren Dichten*. Aus der Kombination der MACLEODSchen Formel über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannungen γ u. Dichten nicht assoziierter Fl. ($d_{f1} - d_g$) mit den vom Vf. gegebenen Relationen über innere Reibungen η , Verdampfungswärmen L u. Oberflächenspannungen γ mit den Molekelanzahlen Z pro ccm (vgl. C. 1928. I. 1629) müssen sich für jede Fl. konstante Quotienten ergeben. In der Tat fallen die Ausdrücke I. $\sqrt[1.2]{L/(d_{f1} - d_g)}$ u. II. $\sqrt[6.5]{\eta/(d_{f1} - d_g)}$ sehr angenähert konstant aus, wenn sie an Pentan, Ä., SnCl_4 durchgerechnet werden. Bei assoziierten Fl. (Fluorbzl., Methylacetat) stimmen die Formeln schlechter. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 414—16. Breslau, Univ.) BLOCH.

Wilhelm Biltz und Curt Fendius, *Über Molekular- und Atomvolumina*. 19. *Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns*. (18. vgl. C. 1928. I. 2570.) Bestimmt wurden mittels eines mit Petroleum beschickten Pycnometers D_{25}^4 von UCl_4 zu 4,854, von UCl_3 zu 5,440, von WCl_6 zu 3,520, von WCl_5 (korr. aus WCl_7 mit Geh. von 4,2% WCl_6) zu 3,875, von WCl_4 (korr. aus WCl_4 mit WCl_2 -Geh.) zu 4,624, von WCl_3 (korr. aus WCl_5 mit 0,6% W) zu 5,436, von MoCl_5 zu 2,928, von MoCl_3 zu 3,578, von MoCl_2 zu 3,714. Die Mol.-Voll. dieser Verb. sind 78,3, bzw. 63,4, bzw. 112,7, bzw. 93,3, bzw. 70,5, bzw. 46,9, bzw. 93,3, bzw. 56,6, bzw. 44,9. Nach der annähernden Gleichheit der Atomvoll. von W u. Mo war ein gleiches Mol.-Vol. bei korrespondierenden Verb. des W u. Mo zu erwarten. Diese Gleichheit zeigte sich vollkommen bei den Pentachloriden, weniger bei den Dichloriden. — Für die

Chlorvolumina ergibt sich bei Umrechnung auf die Nullpunktsvoll. das folgende: In den jeweils höchsten Verbb. der Reihe stimmen sie mit dem Nullpunktsvol. des freien Cl (16,5) überein. Sie weichen in den niedrigeren Chloriden nach oben oder nach unten etwas ab; die größten Chlorvoll. finden sich bei den niedrigsten, also am wenigsten gesätt. Chloriden, ähnlich wie beim In u. Ta. Bei den Chloriden mittlerer Zus. finden sich Minima; es bestehen also Kontraktionen, wie bei den homologen Stoffen der organ. Chemie u. den komplexen Ammoniak- u. Pyridinverbb. In den Verbb. $U\text{Br}_4$ u. $U\text{J}_4$ nimmt das Halogen einen größeren Raum ein als das Nullpunktsvol.; sie unterscheiden sich darin von $U\text{Cl}_4$. Der gleiche Unterschied findet sich bei den Halogeniden des Al. Die Molekularräume der U-Halogenide lassen sich aus denen der Al-Halogenide nach $(UX_4) = 1,24 \cdot (AlX_3) + 10,2$ [eingeklammerte Formeln bedeuten Nullpunktsvoll.] berechnen. Aus den Abweichungen von den erwarteten Werten ergibt sich, daß, wie die Krystalle von AlBr_3 , AlJ_3 u. InJ_3 , auch die des UBr_4 u. UJ_4 zu den Mol.-Gittern zu rechnen sind. — Von sämtlichen Halogeniden werden Herstellungsweise u. Analyse besprochen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 385 bis 394.)

BLOCH.

Erwin Birk, *Über Molekular- und Atomvolumina. 20. Dichtemessungen an Jodchloriden.* (19. vgl. vorst. Ref.) Mittels eines eingehend beschriebenen Gasverdrängungsverf. mit Pyknometer wurde die D. von $\beta\text{-JCl}$ bei 0° zu 3,66, von $\alpha\text{-JCl}$ zu 3,86, von fl. JCl bei 29° zu $3,10^\circ$ bestimmt. Danach wandelt sich — wie auch an anderen Stoffen beobachtet — die labile Form unter Kontraktion in die stabile Form um. Die Molekularvoll. bei den genannten Tempp. ergeben sich zu 44,3 bzw. 42,1 bzw. $52,3^\circ$. Das Nullpunktsvol. von $\alpha\text{-JCl}$ ist danach $42,1 - 3\% = 40,9$, in Übereinstimmung mit der berechneten Zahl von 40,8. Das Mol.-Vol. der α -Form ist — wie beim AlJ_3 (KLEMM, C. 1926. II. 350) — gleich dem Prod. aus dem Faktor 0,81 u. dem Mol.-Vol. der fl. Phase in der Nähe des F. — Bei JCl_3 diente als Pyknometerfl. fl. Cl, das Chlorid wurde im Pyknometer selbst aus den Bestandteilen hergestellt; D_{40}^{40} 3,203; Mol.-Vol. 72,84; Nullpunktsvol. $72,84 - 3\% = 70,7$ (berechnet 73,8); bei Bldg. von JCl_3 tritt also eine kleine Kontraktion ein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 395—402. Hannover, Techn. Hochsch.)

BLOCH.

Merle Randall und **William V. A. Vietti**, *Die Löslichkeit von Bleibromid in wäßrigen Salzlösungen und die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus Löslichkeitsmessungen.* Um nähere Angaben über den Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, wird die Löslichkeit von PbBr_2 bei Ggw. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdBr_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KBr untersucht. Die Best. der gelösten Menge erfolgte durch Analyse der gesätt. Lsg. auf Br u. Pb; ferner wurde der Bodenkörper analysiert. Bei größeren Mengen von Fremdsalzen traten dabei z. T. Doppelsalze, z. T. Gemische als Bodenkörper auf. Da dies auch bei einem Teil der Messungen von HERZ u. HELLEBRAND (C. 1924. I. 877) der Fall sein dürfte, konnten diese nur zum Teil für die Auswertung herangezogen werden; benutzt wurden auch die Bestst. von VON ENDE (C. 1901. I. 357) über die Löslichkeit von PbBr_2 in HNO_3 -Lsgg. — Die verschiedenen Methoden zur Best. des Aktivitätskoeffizienten aus Löslichkeitsmessungen werden besprochen (vgl. auch C. 1928. I. 302). Für TlCl wird unter Benutzung der in der nachstehend referierten Arbeit angegebenen Löslichkeitsbestst. das Diagramm $\text{Log}(1/m \pm) : \mu^{1/2}$ (m = mittlere Molalität; μ = Ionenstärke) für verschiedene Salzlsgg. gegeben. Vergleicht man diese Kurven mit denen wss. Salzlsgg. von Elektrolyten, so zeigt sich, daß die Kurve von $\text{log } \gamma$ (γ = Aktivität) von TlNO_3 die desselben Salzes bei Ggw. von TlCl überdeckt, so daß vermutlich TlNO_3 u. TlCl in Lsg. dieselben Eigg. haben. In anderen Fällen trifft die Kurve zwischen 2 Standardkurven, doch lassen sich auch dann Schätzungen durchführen. Für PbCl_2 , PbBr_2 u. PbJ_2 läßt sich eine derartige Methode zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nicht durchführen; denn man erhält Werte, die mit den gemessenen Potentialen u. freien Energien unvereinbar sind. Die Löslichkeitsmethode, die bei „nicht assoziierten“ Salzen, insbesondere solchen sehr geringer Löslichkeit, befriedigende Werte gibt, kann mit maßig löslichen „assozierten“ Salzen zu erheblichen Fehlern führen. — In einer Anmerkung ist eine Zusammenstellung der von LEWIS u. RANDALL, BRÖNSTEDT, NOYES, DEBYE u. HÜCKEL benutzten Bezeichnungen gegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1526—34.)

KLEMM.

Merle Randall und **K. S. Chang**, *Die Löslichkeit von Thallochlorid in Wasser und wäßrigen Lösungen von Magnesiumsulfat und Lanthaninitrat bei 25° .* Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestst. sind in Tabellen gegeben; ebenso die daraus berechneten Aktivitäten (vgl. dazu das vorst. Ref.). Das spez. Gewicht der gesätt. Lsg. wurde zu

1,0034 bestimmt u. mit den Literaturwerten verglichen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1535—36. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

W. Conrad Fernelius und Warren C. Johnson, *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel und das Ammoniaksystem von Verbindungen. I. Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel.* Unter Zugrundelegung der in den letzten 3 Jahrzehnten von E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS sowie ihren Mitarbeitern ausgeführten diesbezüglichen Arbeiten werden die physikal. Eig. des fl. NH_3 zusammengestellt, Darst. u. Verh. seiner zahlreichen Lsgg. besprochen u. einige Fälle von doppeltem Umsatz (z. B. der Fällung von BaCl_2 bei der Einw. der Lsgg. von AgCl u. von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in fl. NH_3 , das Verh. von NH_4 -Salzen in ihren Lsgg. in fl. NH_3 als Säuren u. a. erörtert. (Journ. chem. Education 5. 664—70. Kalifornien, Stanford Univ. u. Chicago, Illinois Univ.) BÖTTGER.

W. U. Behrens, *Die Verteilung der Milchsäure zwischen Wasser und Äther sowie Wasser und Amylalkohol. Bemerkung zu der gleichbetiteltten Arbeit von R. Dietzel und E. Rosenbaum.* (Vgl. DIETZEL u. ROSENBAUM, C. 1927. II. 1555.) Vf. hält es bei Verteilungsmessungen, die vor allem als Hilfsmittel für analyt. Unterss. dienen, im allgemeinen nicht für rationell, bei Aufstellung einer Beziehung zwischen der Konz. u. dem Verteilungskoeffizienten den letzteren stets auf die undissoziierte Säure umzurechnen. Er empfiehlt vielmehr, eine Beziehung zwischen den Gesamtkonz. in beiden Lösungsm. zu ermitteln u. für analyt. Zwecke zu benutzen. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 348—49. Leipzig-Mockern, Sachs. Landwirtschaftl. Versuchsanst.) K. BÖRN.

Richard Lorenz und Georg Schulz, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* 10. Mitt. *Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente.* (9. vgl. C. 1928. I. 2771.) Eine Rk. im Sinne der Gleichung $2\text{Al} + 3\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons 3\text{Mg} + 2\text{AlCl}_3$ findet nicht statt. Bei Al u. Ca findet auch keine Rk. statt, d. h. das Gleichgewicht liegt so zugunsten der Al-Seite, daß die andere Komponente mit gewöhnlichen analyt. Mitteln nicht nachgewiesen werden kann. Mit Si wurden ebenfalls Verss. durchgeführt. Es wird dann erklärt, warum Al mit den im period. System benachbarten Elementen keine schmelzfl. Gleichgewichte zu bilden vermag. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 258—60. Frankfurt a. M., Univ.) WILKE.

Richard Lorenz, W. Fraenkel und Paul Wolff, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* 11. Mitt. *Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid.* (10. vgl. vorst. Ref.) Wie bei den früher untersuchten Systemen ergibt sich auch hier bei Zusatz von Bi, daß die durch Zusätze verd. Systeme die Zwischenglieder zwischen den kondensierten Systemen u. den verd. Lsgg. in bezug auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes darstellen. Denn einerseits werden die Kurven mit steigender Verdünnung symmetr., andererseits nimmt die Veränderlichkeit der C-Werte ab. Hierauf wird der Zusatz von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (1:1) u. von LiCl untersucht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 355—63. Frankfurt a. M., Univ.) WILKE.

Handbuch der Physik. Hrsg. von Hans Geiger und Karl Scheel. Bd. 19. Berlin: J. Springer 1928. 4^o. 19. Herstellg. u. Messg. d. Lichts. Red. von Heinrich Konen. (XVIII, 995 S.) M. 86.—; Lw. M. 88.60.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. E. Forsythe, *Temperaturstrahlung.* Zusammenhängende Schilderung der Fortschritte in der Erkenntnis der Tatsachen u. Gesetze der Temperaturstrahlung in den letzten 50, insbesondere in den letzten 20 Jahren. (Journ. opt. Soc. America 16. 307—28. Cleveland [Ohio], Nela Research Lab.) BÖTTGER.

Hans Pettersson und Gerhard Kirsch, *Die Sichtbarkeit von β -Szintillationen.* Die von BOTHE u. FRANZ (C. 1928. I. 2232) gegebene Erklärung für die Diskrepanz der Beobachtungen bei den Ausbeuten bei der Atomzertrümmerung durch α -Strahlen, daß nämlich KIRSCH u. PETERSSON Szintillationen von β -Teilchen mit H-Szintillationen verwechselt haben könnten, wird von den Vff. zurückgewiesen. Die Lichtstärke von β -Szintillationen muß um wenigstens eine Größenordnung niedriger sein als die von H-Teilchen. (Naturwiss. 16. 463. Wien, Inst. für Radiumforsch.) E. JOS.

Charles Snowden Piggot, *Der Durchmesser der CH_2 -Ketten von aliphatischen Säuren.* Die Unters. der Struktur höherer Fettsäuren mit Hilfe der Röntgenstrahlen ergibt bei allen untersuchten Verbb. (*Pentadecylsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* u. *Behenolsäure*) sehr ähnliche Bilder, besonders 2 Hauptlinien erster

Ordnung besitzen bei allen den gleichen Abstand (4,235 Å); Vf. hält ihn für den Durchmesser der CH_2 -Kette. (Journ. Washington Acad. Sciences 18. 330—33. AMM.)

J. S. Townsend und **S. P. Mac Callum**, *Elektrische Eigenschaften einatomiger Gase*. Es wird gefunden, daß geringe Spuren von Verunreinigungen in einatomigen Gasen, wie sie etwa bei mehrstd. Stehen sich ansammeln, durch Einw. einer hochfrequenten Entladung, z. B. mit äußeren Elektroden, entfernt werden können. Als Beispiel werden Messungen des Funkenpotentials u. von photoelektr. Strömen in Ne unter 37,2 mm Druck vor u. nach der Entladungsreinigung gegeben. (Philos. Magazine [7] 5. 695—700. Oxford.) R. K. MÜLLER.

G. Mierdel, *Untersuchungen über den elektrodenlosen Ringstrom*. Die Bewegung von Ionen in elektr. Feldern sehr hoher Wechselzahl wird diskutiert u. daraus für den elektrodenlosen Ringstrom der Schluß gezogen, daß als ionisierender Faktor hier nur die Elektronen in Frage kommen. Die in normalen Glimmentladungen bei längerer Betriebsdauer eintretende Aufzehrung des ursprünglichen Gasinhaltes, das „Cleanup“-Phänomen, wird mit der Methode des elektrodenlosen Ringstromes untersucht, um festzustellen, wie weit das bei Entladungen mit Innenelektroden beobachtete Verschwinden von Gas durch die Einw. der Metallteile (Kathodenzerstäubung) bedingt ist, oder ob bereits die Anwesenheit der Gefäßwände allein genügt, um den Effekt in demselben Umfange hervorzubringen; diese Unters. erstreckt sich auf H_2 , O_2 , N_2 , Luft u. Ar. Als Ursache der Gasaufzehrung ergab sich in allen Fällen die Bldg. von akt. Modifikationen bzw. chem. Verbb., die von der Glasoberfläche um so mehr adsorbiert wurden, je kälter sie war. In Ar zeigte sich, wie erwartet, keine Gasaufzehrung. Spektroskop. Unterss. von Ar u. N_2 ergaben die aus der entwickelten Theorie folgende radiale Intensitätsverteilung der einzelnen Frequenzen. An Wasserstoff wurden die BALMER-Serie u. auch das kontinuierliche Spektrum sehr kräftig erhalten. (Ann. Physik [4] 85. 612—40. Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ.) STAMM.

L. G. H. Huxley, *Die Coronaentladung in Helium und Neon*. Die Anfangsspannungen u. die Geschwindigkeit der positiven Ionen in Richtung der elektr. Kraft bei der Coronaentladung in He u. Ne (3-teiliger Ni-Zylinder mit zentralem Draht) werden bei positiver u. negativer Ladung des Drahtes in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Druck, Drahtstärke, die Geschwindigkeit auch in Abhängigkeit von der Spannung) gemessen. In beiden Gasen können die positiven Ionen große freie Weglängen haben u. verhältnismäßig hohe Energie annehmen, so daß eine Theorie der elektr. Entladungen in Gasen die Ionisation von Moll. durch Stoß mit positiven Ionen als einen möglichen Prozeß zur Erzeugung neuer Ionen berücksichtigen muß. (Philos. Magazine [7] 5. 721—37. Oxford, New College.) R. K. MÜLLER.

James Taylor, *Über die Wirkungsweise des Geigerschen α -Teilchenzählers*. Vf. schlägt die Erklärung der Wirkungsweise des Zählers von 3 Grundlagen aus vor: 1. von der Schwellenstromhypothese, 2. von der Form u. Deutung der Volt-Ampère-Charakteristik, 3. von der photoelektr. Theorie des Funkenpotentials. Nach der Schwellenstromhypothese ist die Erklärung möglich, wenn man das Ende der allgemeinen Entladungscharakteristik mit der Schwellenstromcharakteristik des Zählers identifiziert. Gemäß der photoelektr. Theorie des Funkenpotentials wird der Entladungsvorgang — wenn die Kathodenoberfläche mit Gas beladen ist — von einer positiven Aufladung der Oberflächengasschicht, die Elektronen abgibt u. gleichzeitig mit positiven Ionen bombardiert wird, begleitet. Diese polarisierte Schicht verursacht ein Anwachsen des Funkenpotentialwertes. Die einfallende Strahlung bewirkt einen photoelektr. Effekt an der Oberfläche der polarisierten Elektrode u. hat eine partielle Neutralisation der geladenen Doppelschicht zur Folge. Das Funkenpotential wird dementsprechend erniedrigt u. bei krit. Justierung des Zählers kann die Entladung eintreten. Der gewöhnliche Zähler ist wahrscheinlich ein Kompromiß zwischen den beiden Effekten; der hauptsächlichste Anteil der Wirkungsweise kommt jedoch der Schwellenstromhypothese zu. (Proceed. Cambridge Philos. Soc. 24. 251—58.) G. SCHMIDT.

Marcel Frilley, *γ -Strahlen-Spektrographie durch Kristallbeugung*. (Vgl. C. 1928. I. 2906.) Es wurden noch weitere Linien von Ra C (16, 24 u. 29 X.E., bzw. 770, 515 u. 420 kV) u. Ra B (26 X.E., 475 kV) gefunden. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1614—15.) R. K. MÜLLER.

S. Nishikawa und **S. Kikuchi**, *Beugung von Kathodenstrahlen durch Glimmer*. Das Photogramm eines Beugungsbildes, das beim Durchgang eines Kathodenstrahlbündels durch Glimmer erhalten wurde, zeigt 3 Serien paralleler Banden, die einander im Winkel von 60° schneiden u. so ein Dreiecksnetz bilden, dessen Knoten-

punkte zu einem Fleckenmuster angeordnet sind. Durch Änderung der angelegten Spannung ändert sich sowohl der Abstand der parallelen Linien wie auch die Verteilung der intensiven Flecken. Durch ein magnet. Feld wird das Muster u. der Zentralfleck gespalten. Vff. heben ihre Beobachtung hervor als eine Beugung der „DE BROGLIESchen Wellen“ durch eine einzige Netzebenenschicht. (Nature 121. 1019 bis 1020. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) R. K. MÜLLER.

E. Rupp, *Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. I. Das Abklingleuchten von H_{β} in einem elektrischen Querfeld.* (Vgl. C. 1927. II. 2148.) Das Polarisationsverhältnis J_{\parallel}/J_{\perp} der Linie H_{β} im Kanalstrahllicht in schwachen elektr. Feldern wird für verschiedene elektr. Feldstärken u. für verschiedene Strahlungsgeschwindigkeiten gemessen. Die Kurven des Polarisationsverhältnisses zeigen längs des Abklingweges des Kanalstrahles eigentümliche period. Schwankungen. Die Periodenzahlen nehmen zu mit abnehmender Strahlungsgeschwindigkeit u. mit steigendem elektr. Feld. Die Erscheinungen lassen sich qualitativ zurückführen auf die Schwingungen eines klass. anharmon. Oscillators, der längs des Abklingweges in verschiedenen Schwingungsphasen schwingt. (Ann. Physik [4] 85. 515—28. Göttingen, I. Physikal. Inst.) STAMM.

L. Décombe, *Die elektrischen sphärischen Schalen und der Comptoneffekt.* Durch die Annahme der elektr. sphär. Schalen (vgl. C. 1928. I. 2907. II. 126) wird der Comptoneffekt unmittelbar u. ohne Zwischenrechnung auf eine einfache Resonanzbedingung zurückgeführt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1607—10.) R. K. MÜLLER.

Heinrich Kurtz, *Die Absorption der Kohlenstoff-K-Strahlung in C, N und O.* Aus den für Kohlenstoff-K-Strahlung mit einer verbesserten Anordnung nach den Angaben von W. TRENTROG (Diss. Kiel 1923) ermittelten Massen-Absorptionskoeffizienten von Luft, O_2 , N_2 , CO_2 , CO u. C_2H_6 werden die atomaren Absorptionskoeffizienten für O, N u. C berechnet auf Grund des Gesetzes von der einfachen Additivität der Atomabsorptionen im Molekül, das auch für die benutzte sehr weiche Strahlung noch gilt. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α_{At} von der Ordnungszahl Z folgt für die untersuchte Strahlung dem Gesetz: $\alpha_{At} = \text{konst. } Z^{4,1} \pm 0,1$. Darin ist der Wert von konst. gleich $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-23}$. Die für die atomaren Absorptionskoeffizienten α_{At} angegebenen Werte sind: für O $(1,58 \pm 0,06) \cdot 10^{-19}$, für N $(0,88 \pm 0,05) \cdot 10^{-19}$, für C in CO_2 $(0,42 \pm 0,06) \cdot 10^{-19}$, für C in CO $(0,48 \pm 0,06) \cdot 10^{-19}$ u. für C in C_2H_6 $(0,54 \pm 0,03) \cdot 10^{-19}$ (im Original fehlen die Klammern). (Ann. Physik [4] 85. 529—51.) STAMM.

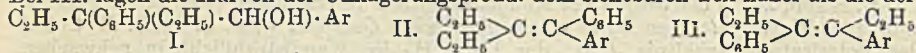
Otto Laporte, *Das Bogenspektrum von Chlor.* Die von TURNER (C. 1926. II. 983) gefundenen Bogenlinien des Cl werden auf Grund neuerer Unterss. an anderen Linien identifiziert als ${}^2P(3p^6) - {}^1,2P(3p^5, 4s)$. (Nature 121. 1021. Kyoto, Imp. Univ.) R. K. MÜLLER.

Stjepan Mohorovičić, *Bemerkungen zur relativistischen Interpretation der Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien des H-Atoms.* Vf. bemängelt die Anwendung der speziellen Relativitätstheorie auf obiges Problem u. zeigt, daß die erweiterte allgemeine Theorie (ähnlich wie in der Himmelsmechanik) nicht imstande ist, die Bahn des Elektrons um das Proton genau zu definieren u. stellt selbst Transformationsgleichungen auf, welche die MAXWELL-HERTZschen Grundgleichungen kovariant lassen. (Archiv. Hemiju Farmacijn Zagreb 2. 6—14.) TOMASCHEK.

O. W. Richardson und **P. M. Davidson**, *Das Spektrum des Wasserstoffmoleküls.* Eine Neuprüfung der früher (C. 1927. II. 2263) beschriebenen Serien von Bandensystemen gegen das violette Ende des H_2 -Spektrums führte zur Auffindung einer großen Anzahl von Banden mit gleichem Endzustand. Als Endschwingungsdifferenzen ($1'' \rightarrow 0''$, $2'' \rightarrow 1''$ usw.) der niedrigsten Rotationsniveaus wurden gefunden: 1312,55; 1276,60; 1242,382; 1209,062; 1176,33; 1144,00; 1112,08; 1081,29. Die Intensitätsverhältnisse werden diskutiert. (Nature 121. 1018. London, King's College.) R. K. MÜLLER.

Ramart-Lucas und **Anagnostopoulos**, *Vergleichende Stabilität verschiedener Isomeren nach ihren Absorptionsspektren. Umlagerungen in der Reihe der 1-Aryl-2-phenyl-2-äthylbutanole-(I).* (Vgl. C. 1928. II. 11.) Die mit Umlagerung verbundene Dehydratisierung der 1-Aryl-2-phenyl-2-äthylbutanole-(I) (I.) kann zu den KW-stoffen II. oder III. bzw. zu Gemischen beider führen. Untersucht wurden die Alkohole mit $Ar = C_6H_5$, p-Tolyl u. p-Methoxyphenyl. Leitet man die Dämpfe derselben unter vermindertem Druck über Infusorienerde bei 300—350°, so entstehen die KW-stoffe II. Sämtliche

KW-stoffe wurden synthetisiert, u. es zeigte sich, daß die Absorptionskurven von III. dem sichtbaren Teil näher liegen als die von II. Nach den l. c. ermittelten Regeln mußte es daher möglich sein, bei noch höherer Temp. III. zu erhalten. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn die Alkohole bei 400—450° dehydratisiert werden. Identifizierung der KW-stoffe durch CrO₃-Oxydation u. Vergleich der Absorptionskurven mit denen der synthet. Prodd. Bei II. war die Übereinstimmung der Kurven prakt. vollkommen. Bei III. lagen die Kurven der Umlagerungsprodd. dem sichtbaren Teil näher als die der



synthet. Prodd., offenbar weil diese KW-stoffe in stereoisomeren Formen auftreten können u. die durch Umlagerung bei hoher Temp. gebildeten mehr der stabilen Formen enthalten. — Die Alkohole wurden aus den entsprechenden Ketonen mit Na u. A. dargestellt. — *1-p-Tolyl-2-phenyl-2-äthylbutanon-(I)*, F. 86°, Kp.₁₅ 205°. *Oxim*, F. 205°. *Semicarbazon*, F. 169°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-2-phenyl-2-äthylbutanon-(I)*, F. 56°, Kp.₁₅ 222°. *Oxim*, F. 180°. — *1-p-Tolyl-2-phenylbutanon-(I)*, F. 35°, Kp.₁₁ 185°. *Semicarbazon*, F. 161°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-2-phenylbutanon-(I)*, F. 45°, Kp.₂₀ 215—220°. *Oxim*, F. 154°. *Semicarbazon*, F. 118°. — *1,2-Diphenyl-2-äthylbutanol-(I)*, Kp.₂₀ 209°. *Phenylurethan*, F. 157°. — *1-p-Tolyl-2-phenyl-2-äthylbutanol-(I)*, Kp.₁₁ 205°. *Phenylurethan*, F. 166°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-2-phenyl-2-äthylbutanol-(I)*, Kp.₂₀ 234°. *Phenylurethan*, F. 122°. — *1,1-Diphenyl-2-äthylbutanol-(I)*, Kp.₁₅ 186°. — *3-p-Tolyl-4-phenylhexanol-(3)*, Kp.₁₅ 190°. — *1,1-Diphenyl-2-äthylbuten-(I)*, Kp.₁₁ 160°. — *1-p-Tolyl-1-phenyl-2-äthylbuten-(I)*, Kp.₁₁ 172°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-1-phenyl-2-äthylbuten-(I)*, Kp.₁₁ 190°. — *3,4-Diphenylhexen-(3)*, Kp.₁₄ 168°. — *3-p-Tolyl-4-phenylhexen-(3)*, Kp.₁₁ 170°. — *3-[p-Methoxyphenyl]-4-phenylhexen*, Kp.₁₂ 204°. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1626—29.)

LINDENBAUM.

L. Kwieciński, J. Meyer und L. Marchlewski, *Die Absorption des ultravioletten Lichtes durch Kohlenhydrate*. In Bestätigung einer früheren Notiz (C. 1927. II. 2534) wird nachgewiesen, daß die im Ultraviolett von NIEDERHOFF (C. 1928. I. 2485) festgestellten Absorptionsstreifen mit der Aldehydnatur der Zucker nicht in Zusammenhang stehen, sondern auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. *Lactose*, *Maltose*, *Arabinose* u. β -*Methylglucosid* zeigen nach wiederholtem Umkrystallisieren keine Absorption mehr. α -*Methylglucosid* zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren in 3 Moll. Lsg. noch eine Spur einer Bande. Auch *Lävulosan* u. *Glucosan*, die keine freien Aldehydgruppen enthalten, zeigen in nicht völlig reinem Zustande starke Banden. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 292—93. Krakau.)

GUGGENHEIM.

A. Castille und E. Ruppel, *UltraviolettabSORPTIONSSPEKTREN DER ALKALOIDE AUS DER TROPANREIHE UND EINIGER BIOLOGISCHER UND PHARMAZEUTISCHER SUBSTANZEN. TOXIKOLOGISCHE UND PRAKTISCH-PHARMAZEUTISCHE ANWENDUNG*. (Vgl. C. 1927. I. 1551.) Beschreibung der Absorptionsspektren für Ultraviolett zwischen 4800 u. 1900 Å von *Cocain*, *Atropin*, *Hyosciamin*, *Homatropin*, *Benzoesäure*, *Phenyllessigsäure*, *Phenylpropionsäure*, *Zimtsäure*, *Tropasäure*, *Suberon*, *Tropin*, *Tropinon*, *Ekgonin*, *Benzoyllegonin*, *Harnstoff*, *Guanidin*, *Thioharnstoff*, *Oxalursäure*, *Adalin*, *Bromural*, *Allantoin*, *Cholin*, *Neurin*, *Betain*, *Äthylendiamin*, *Putrescin*, *Cadaverin*, *Lysin*, *Aminoessigsäure*, *Hippursäure*, *Acetylglykokoll*, *Colamin*, *Kreatin*, *Alanin*, *Phenylalanin*, *Tyrosin*, *Arginin*, *Leucin*, *Histidin*, *Tryptophan*, *Asparagin*, *Asparginsäure*, *Glutaminsäure*, *Barbitursäure*, *Parabansäure*, *Violursäure*, *Luminal*, *Veronal*, *Cyanursäure*, *Harnsäure*, *Coffein*, *Theophyllin*, *Theobromin*, *Agurin*. Aus den Ergebnissen können u. a. auch Schlüsse auf die Konstitution (Tautomerie) gezogen werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 623—68. Louvain, Univ.)

OPPENHEIMER.

Georg Joos, *Bemerkung zu meiner Arbeit über Farbe und Magnetismus von Ionen*. Vf. weist auf die Bestätigung hin, die die Ergebnisse seiner Arbeit (C. 1927. I. 1552) bzw. die zu ihnen führende Extrapolation durch die Unters. von RUSSEL u. LANG (C. 1927. II. 2151) über das Spektrum von Ti⁺⁺ u. von Ti⁺⁺⁺ erfahren. (Ann. Physik [4] 85. 641—42. Jena, Physikal. Inst.)

STAMM.

Martin Rusch, *Berichtigung und Zusatz zu meiner Arbeit: „Über Lichtbrechung an Gasen im Sichtbaren und Ultrarot (6,76 μ) und Bestimmung der Kalkspateigen-schwingung bei 6,76 μ “*. Die in obengenannter Arbeit (C. 1923. III. 186) benutzten Wellenlängen müssen noch auf Vakuum korrigiert werden, die daraus berechneten Werte (Schwerpunkt der gemessenen u. zur Brechungsmessung benutzten Kalkspatreststrahlen sowie die Brechungsexponenten) entsprechend. Beim Vers., die Brechungswerte durch eine zweikonstantige HELMHOLTZ-KETTELERSche Formel: $r - 1 =$

$C/(n_0^2 - n^2)$ darzustellen, worin C u. n_0^2 die Konstanten bedeuten u. n die Schwingungszahlen der benutzten Spektrallinien, so erkennt man, daß diese Formel für ein so großes Gebiet wie das, in dem gemessen wurde, nicht mehr gültig ist. Dies wird am Beispiel des Argons gezeigt. (Ann. Physik [4] 85. 581—86. Braunschweig, Physikal. Inst.) STAMM

C. V. Raman und **K. S. Krishnan**, *Eine Theorie der durch Fließen erzeugten Doppelbrechung in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1928. I. 646.) Die von MAXWELL zuerst beobachtete Erscheinung, daß eine in zähem Fluß befindliche Fl. Doppelbrechung zeigt, wird auf die Orientierung der Moll. u. deren opt. Anisotropie zurückgeführt, wobei die Größe des Effekts dem Prod. aus der Viscosität u. dem Geschwindigkeitsgradienten proportional ist. Die von VORLÄNDER u. WALTER (C. 1926. I. 1111) an 172 Fl. ausgeführten Unterss. werden diskutiert u. gezeigt, daß die Theorie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ befriedigende Ergebnisse liefert. (Philos. Magazine [7] 5. 769—83. Calcutta.) R. K. MÜLLER.

Pierre Gambarjan, *Über einen Fall von Pseudopolychroismus und Pseudodoppelbrechung*. Das nach S. GAMBARJAN (C. 1928. I. 1519) aus Al mit frischer Oberfläche u. Bromoform beim Bestrahlen erhaltene Reaktionsprod. ist ein schwarzer, haarförmiger Überzug, der u. Mk. nur schwach durchsichtig, braun u. polychroit. erscheint. Unter gekreuzten Nikols ist der Nd. doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Beim Betrachten in einer Fl. wie Glycerin, Cedernöl usw. verschwindet die Doppelbrechung vollkommen. A. u. W. setzen die Stärke der Doppelbrechung infolge ihres niedrigen Brechungsvermögens nur herab. Die Unters. mittels Röntgenstrahlen durch MAUGIN ergab keine den kristallinen Körpern eigene Interferenzen. Eingehen auf die diese Eigg. betreffenden Theorien. (Bull. Soc. Franç. Minéral 51. 173—76.) ENSZLIN.

R. W. Pohl, *Die Phosphoreszenz im Zusammenhang mit elektrischen Erscheinungen*. Zusammenfassender Vortrag. (Naturwiss. 16. 477—84. Göttingen.) E. JOSEPHY.

M. Travníček, *Nachtrag zur Arbeit: „Über das Spektrum der CaSrS-Samarium-Mischphosphore“*. Vf. verwahrt sich gegen eine unzutreffende Deutung, die R. u. H. TOMASCHEK (C. 1928. I. 1502) einer Bemerkung des Vf. in seiner in der Überschrift genannten Arbeit (C. 1928. I. 647) geben. (Ann. Physik [4] 85. 645—46. Graz, Univ.) STAMM.

Fritz Herold, *Über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen*. Die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die durch Licht von der Wellenlänge $\lambda = 254 \mu\mu$ in Cu, Pt, Al u. Ruß ausgelöst wurden, wird aufgenommen. Dabei zeigt sich ein gewisser Materialeinfluß. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung bei Pt vom Gasgeh. u. von der Schichtdicke des Metalls wird untersucht, ferner an Wolframschichten die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Lichtrichtung. (Ann. Physik [4] 85. 587—611. Heidelberg, Radiolog. Inst. d. Univ.) STAMM.

Maurice de Broglie et Louis de Broglie, *Introduction à la physique des rayons X et gamma*. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (201 S.) 8°.

A₃. Elektrochemie. Thermochemie.

P. Jordan, *Joffés Untersuchungen über die elektrische Durchschlagsfestigkeit*. Hinweis auf die Bedeutung der Arbeiten von JOFFÉ u. seinen Mitarbeitern (vgl. auch C. 1926. I. 1920; 1927. II. 1601; 1928. I. 1005). (Naturwiss. 16. 460—62. Hamburg.) E. JOSEPHY.

G. Neuendorff und **F. Sauerwald**, *Über die Gewinnung der Schwermetalle durch Schmelzelektrolyse*. II. *Die Gewinnung von Eisen, Chrom, Mangan aus Oxiden und Silicaten*. (I. vgl. C. 1926. I. 1511.) Zu den Schmelzelektrolysen, bei denen mit demselben Strom geheizt u. elektrolysiert wurde, diente im wesentlichen die in der I. Mitt. (I. c.) beschriebene Apparatur, nur wurden als Elektrolysiergefäße doppelwandige, wassergekühlte Zylinder benutzt, deren Boden durch eine Chamotteplatte gebildet wurde. Die Tempp. wurden opt. gemessen. Es wurden Fe_3O_4 , ferner Fe_3O_4 mit Zusatz von 25% SiO_2 , sowie zwei Magnetisensteine mit u. ohne Zusatz von 25% SiO_2 elektrolysiert. Die Vers.-Daten sind in Tabellen zusammengestellt. Der Geh. an 3-wertigem Fe im Elektrolyten nahm, besonders bei Beginn der Elektrolyse, schnell ab; es wird durch spezielle Verss. gezeigt, daß dieser Sauerstoffabbau mindestens zum Teil auf therm. Dissoziation beruht. Stromausbeuten über 100% sind wohl durch chem. Rkk. zwischen Elektroden u. Elektrolyten, z. B. Beteiligung der Kohlenelektroden an der Reduktion, zu erklären. Bei der Elektrolyse der Erze war im allgemeinen die Stromausbeute geringer als bei den künstlichen Eisenoxiden u. Silicaten; dies ist

auf eine ungünstige Beeinflussung der Leitfähigkeit, der Schmelztemp. o. dgl. durch die in den Erzen enthaltenen Erdalkalioxyde zurückzuführen. Der große Einfluß der Vers.-Temp. auf die Stromausbeute hat als wichtigste Ursache den Umstand, daß bei Temp. oberhalb 1550° das Fe in flüssigem Zustande an der Kathode abgeschieden wird, während bei niedrigeren Temp. festes Eisen schnell von der Kathode nach der Anode zuwächst, so daß ein großer Teil des Elektrolyten gar nicht mehr elektrolysiert wird. Die Stromausbeute nahm bei dem SiO₂-haltigen Elektrolyten in dem untersuchten Bereich mit der Dauer der Elektrolyse zu. Sehr viel ungünstiger als die Stromausbeute gestaltet sich die Energiebilanz; doch ist dies hauptsächlich auf die apparative Einrichtung zurückzuführen. Bei der Elektrolyse kann je nach den Bedingungen prakt. kohlenstoffreies Eisen oder auch Roheisen entstehen. In erster Linie ist dafür Abscheidungsform u. Aggregatzustand maßgebend. Von den Bedingungen der Abscheidung ist auch der Sauerstoffgeh. des Prod. abhängig. Bei der Elektrolyse von Chromeisenstein wurden mit guter Stromausbeute Chrom-Eisen-Kohlenstofflegierungen erhalten. Bei der Schmelzelektrolyse auf Mn wurden aus einem mit Eisenerz vermischtem Manganerz Mn-Fe-Legierungen mit sehr niedrigem Mn-Geh. erhalten. (Ztschr. Elektrochem. 34. 199—204. Breslau, Techn. Hochschule.)

STAMM.

P. Fedotiew, *Die elektrolytische Kupferauscheidung aus Kupferchlorurlösungen*. Experimenteller Teil von **N. Fedotiew**. Die Elektrolyse des CuCl wurde in seinen Lsgg. in HCl u. NaCl ausgeführt. Die Löslichkeit von CuCl in HCl-Lsgg. u. in wss. Lsgg. von NaCl wurde bei 19° bestimmt; sie wird durch Temperatursteigerung stark gesteigert. (Die Löslichkeit von NaCl wird in Ggw. von CuCl auch erhöht.) Die Löslichkeit von CuCl in CuCl₂-Lsgg. ist größer als in ZnCl₂-Lsgg., aber auch nicht bedeutend. — Bei Elektrolyse von CuCl in verd. HCl-, NaCl- u. ZnCl₂-Lsgg. mit hohem Chlorionengeh. wird das Gleichgewicht $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ durch die Fähigkeit von Cu⁺, wenig dissoziierte Komplexanionen CuCl₃⁻ zu bilden, dauernd nach rechts verschoben; daher verläuft der Anodenprozeß im Sinne $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ - \text{F}$; die Konz. des anod. gebildeten Cu⁺-Ions ist in diesem Fall unbedeutend. Bei der Elektrolyse der CuCl₂-Lsgg. mit Kupferanode besteht der anod. Prozeß fast ausschließlich in der Bldg. von Cu⁺-Ionen, der kathod. hauptsächlich in der Rk. $\text{Cu}^{++} - 2\text{F} \rightarrow \text{Cu}$. Wird ein Cu-Salz mit einer l. Cu-Anode elektrolysiert, so kann man eine vollständige Entkupferung der Lsg. herbeiführen; die Kathode bedeckt sich mit einer dicken Schicht von CuCl, das so elektrolyt. rein dargestellt werden kann. Mit Steigerung des Gehaltes an CuCl sowohl in den Lsgg. in HCl (2 $\frac{1}{2}$ -, 3 $\frac{1}{2}$ - u. 5-n.) als in den Lsgg. in NaCl (3 $\frac{1}{4}$ - u. 5-n.) wird die Struktur der Cu-Ndd. gleichmäßiger u. feinkristallinischer; Ndd. aus HCl-Lsgg. sind gleichmäßiger u. feinkristallinischer als solche aus NaCl-Lsgg. Für die Elektrolyse mit angemessener hoher Stromdichte (bis zu 100 Amp./qm) sind Lsgg. mit etwa 145 g HCl oder 240 g NaCl u. 40—50 g CuCl in 1 l zu gebrauchen. Die HCl-Lsgg. werden leichter oxydiert u. verlieren HCl durch Verdampfen. Bei gleicher Konz. u. anderen gleichen Bedingungen ist die Spannung in salzsauren Bädern etwas niedriger als in den Kochsalzbädern. Mäßige Temp.-Erhöhung ist günstig, Steigerung der Temp. über 65° wirkt ungünstig auf Stromausbeute u. Struktur der Kathode. Die Krystalle auf der Kathode wachsen in Form von selbständigen, räumlich voneinander getrennten Stäbchen, die Oberfläche der Kathode erscheint oft sammetartig. — Die Verss. zeigen, daß es möglich ist, bei gewöhnlicher Temp. u. prakt. annehmbaren Stromdichten durch Elektrolyse von CuCl-Lsgg. einen dichten, kathod. Cu-Nd. mit hoher Stromausbeute, auf einwertiges Cu gerechnet, zu erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 81—91. Leningrad, Polytechn. Inst.)

BLOCH.

P. Selényi, *Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die elektrolytische Zersetzung des Glases“*. Im Anschluß an die frühere Arbeit (C. 1927. II. 2042) wird nachgewiesen, daß bei der elektrolyt. Zers. des Glases die Sauerstoffentw. quantitativ erfolgt. (Ann. Physik [4] 85. 643—44. Ujpest.)

STAMM.

P. L. Kirk und **Carl L. A. Schmidt**, *Studien über das Verhalten von Natrium- und Bariumamalgamelektroden in Lösungen verschiedener amphoterer Stoffe*. Verh. von Na u. Ba-Elektrolyt. in verd. Lsgg. — Die Na- u. Ba-Salze von Aminosäuren verhalten sich wie typ. starke Elektrolyte, ebenso Na-Caseinat. Das Caseinion ist univalent. — Ba-Caseinat zeigte abnormes Verh. (Journ. biol. Chemistry 76. 115—36. Berkeley, Calif. med. School. Biochem. and Pharmakol. Dept.)

F. MÜLLER.

Erik Larsson, *Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren*. IV. Die Dissoziationskonstanten einiger Mercaptonocarbonsäuren. (III. vgl. C. 1926. II.

1834.) Die Monomercapto-carbonsäuren $\text{HOCO}\cdot\text{R}\cdot\text{SH}$ sind als zweibas. Säuren zu betrachten, da das H-Atom sowohl der Carboxyl- wie auch der Mercapto-Gruppe gegen Metallatome vertauscht werden kann, wobei wenigstens bei den Alkalimetallen n. Salze entstehen. Sie haben je zwei verschieden große erste u. zweite Dissoziationskonstanten, welche vier Dissoziationsgleichgewichte erscheinen lassen. Mit den bisherigen Methoden bestimmbar sind zwei Bruttodissoziationskonstanten $K_1 = (\text{H}^+) \cdot \{[\text{OCORSH}] + [\text{HOCORS}^-]\} / [\text{HOCORSH}]$ u. $K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OCORS}^-] / [\text{OCORSH}] + [\text{HOCORS}^-]$. Bei aliphat. gebundenem Carboxyl u. aliphat. R dürfte für die erste Bruttodissoziationskonstante nur die Stärke der Carboxyl-Gruppe in der undissoziierten Mol. ausschlaggebend u. K_1 von etwa derselben Größenordnung wie bei den entsprechenden Oxyssäuren, also $> 10^{-5}$ sein. Gefunden wurde aus den molekularen Leitfähigkeiten bei 25° K_1 für Thioglykolsäure = $2,1 \cdot 10^{-4}$, für α -Thiomilchsäure = $2,0 \cdot 10^{-4}$, für β -Thiomilchsäure = $0,46 \cdot 10^{-4}$, für α -Mercaptoisobuttersäure = $1,26 \cdot 10^{-4}$, also 1,2–1,5-mal so groß als bei den entsprechenden Oxyssäuren. — Bei den zweiten Bruttodissoziationskonstanten ist nur die Mercapto-Gruppe in dem einwertigen Säureanion bestimmend; gefunden wurde aus den colorimetr. bestimmten H-Ionenaktivitäten in Lsgg., die gleichzeitig das saure Salz $\text{Na}\cdot\text{OCO}\cdot\text{R}\cdot\text{SH}$ u. das neutrale Salz $\text{Na}\cdot\text{OCO}\cdot\text{R}\cdot\text{SNa}$ enthielten, bei 20° K_2 für Thioglykolsäure = $2,1 \cdot 10^{-11}$, für α -Thiomilchsäure = $2,0 \cdot 10^{-11}$, für β -Thiomilchsäure = $2,9 \cdot 10^{-11}$, für α -Mercaptoisobuttersäure = $0,48 \cdot 10^{-11}$. Es besteht Parallelität zwischen $2K_2$ von Dicarbonsäuren der Malonsäurereihe u. K_2 der entsprechenden Mercapto-säure, ersteres ist 70 000–200 000-mal größer als das letztere. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 375–84. Lund, Univ.) BLOCH.

René Wurmser und Jean Geloso, Über das Grenzpotential von Zuckerlösungen. AUBEL, GENEVOIS u. WURMSER (C. 1927. I. 2042) haben beobachtet, daß eine Pt-Elektrode in Berührung mit Zuckerlsg. u. gegen Sauerstoff geschützt ein Potential besitzt, das zwischen dem n. Potential des Indigodisulfonats u. dem des Phenosafranins liegt. Nur Farbstoffe mit einem positiveren Potential als Glucose werden von dieser reduziert. Bei genaueren Messungen (WURMSER, C. 1928. I. 474) zeigte es sich, daß das Potential eines Gemisches von Glucose mit einem unvollständig reduzierten Farbstoff negativer ist als das von Glucose allein. Diese Farbstoffe besitzen eine katalyt. Wrkg. auf die Geschwindigkeit, mit der sich das Endpotential einstellt. Vff. konnten nunmehr zeigen, daß dieses unabhängig vom Farbstoffzusatz immer denselben Wert erreicht, wenn man nur die Versuchsdauer genügend lange ausdehnt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1842–44.) AMMERLAHN.

C. P. Smyth, S. O. Morgan und J. C. Boyce, Die dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten. I. Die Dielektrizitätskonstanten und Dichten von Lösungen der Chlorbenzole in Benzol und Hexan. (Vgl. C. 1925. II. 1921.) Um die molekularen elektr. Momente zu bestimmen, muß der Einfluß starker molekularer Felder bei den Messungen der DE. möglichst ausgeschaltet werden. Vff. bestimmen daher die DE. von Moll. mit starken Kraftfeldern in Lsgg. von Substanzen mit schwachen Feldern. Die DE.-Messungen erfolgten mit einer Kapazitätsbrücke, die im einzelnen beschrieben wird. Die Messungen sind zwar nur auf 0,5% genau, Vff. ziehen sie aber doch den neueren Methoden vor, da bei diesen oft Kapazität u. Leitfähigkeit nicht streng unterschieden werden können. Die Dichtebest. mit dem OSTWALD-SPRENGEL-Pyknometer waren auf 0,03% genau. Zur Auswertung wurde zunächst P_{12} eines Gemisches gleich $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \cdot (c_1 M_1 + c_2 M_2)/d$ (P = Polarisation) gesetzt u. aus $P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2$ die Polarisationskonstante P_2 des gel. Stoffes bestimmt. Extrapolation auf unendliche Verdünnung lieferte P_∞ ; Zerlegung in $P_E + P_A + P_M$ (P_E = „Elektronenpolarisation“, aus der Mol.-Refraktion berechenbar, hervorgerufen durch Deformation der Elektronen, P_A = „Atompolarisation“, bewirkt durch Verschiebung von Atomen bzw. Radikalen; vgl. EBERT, C. 1925. I. 344. 2528) ergab $P_M = 4\pi N \cdot \mu^2/9kT$, woraus μ , das elektr. Moment, berechenbar war; gefunden wurde $\mu \times 10^8$ für $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 1,56; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: o –2,25; m –1,48; p –0. — Aus der Temp. u. Konz.-Abhängigkeit kann geschlossen werden, daß sich benachbarte Dipole so aufeinander einstellen, daß die Polarisation vermindert wird. Dieser Effekt ist um so größer, je größer das Moment, je niedriger die Temp. u. je kleiner die mittleren Abstände sind, d. h. je größer die Konz. ist. Vorläufige Messungen an Essigsäure-Lsgg. in Bzl. u. Ä. zeigen, daß auch ster. Einflüsse eine wichtige Rolle spielen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1536 bis 1547.) KLEMM.

C. P. Smyth und S. O. Morgan, *Die dielektrische Polarisierung von Flüssigkeiten. II. Die Temperaturabhängigkeit der Polarisierung in einigen flüssigen Gemischen.* (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der vorstehend referierten Unters. werden die DEE. von Lsgg. von C_2H_5Br , $CHCl_3$ u. C_6H_5Cl in Hexan gemessen, u. zwar über das ganze Temp.-Gebiet, in dem die Gemische fl. sind. In einem Spezialpyknometer wurden die Dichten gemessen. In Übereinstimmung mit den früheren Schlüssen zeigt sich auch hier der Einfluß der Moll. aufeinander, abhängig von der Größe der Momente, Konz. u. Temp. Diese gegenseitige Beeinflussung der polaren Anteile der Mischungen führt dazu, daß die P_{12} -Kurven in Abhängigkeit zum Molenbruch stark gekrümmt sind; beim C_2H_5Br , der stärkst polaren Substanz, zeigt sich sogar ein Maximum, das um so ausgeprägter ist, je tiefer die Temp. ist, d. h. je weniger die Wärmebewegung die gegenseitige Orientierung stört. Bei 95 Mol.-% C_2H_5Br wird P_{12} unabhängig von der Temp., P steigt sogar bei reinem C_2H_5Br mit der Temp. Durch Umformung u. graph. Auswertung der DEBYE-Gleichung erhält man μ ; gefunden sind $\mu \times 10^{18}$ für C_6H_5Cl 0; $CHCl_3$ 1,05; C_6H_5Cl 1,52; C_2H_5Br 1,86. — Die Messungen bestätigen durchweg die Gültigkeit der DEBYESchen Gleichung, wenn sie auf stark verdünnte Lsgg. angewandt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1547—60. Princeton [N. Jersey], Univ.) KLEMM.

J. Hugett und G. Chaudron, *Thermomagnetische Untersuchung des magnetischen Eisensquioxids.* Durch Fällung aus $Fe(NO_3)_3$ -Lsg. mit NH_3 , Red. bei verschiedenen Temp. in H_2 - H_2O -Gemisch zu Fe_3O_4 u. Oxydation des letzteren erhalten Vff. magnet. Fe_2O_3 . Als zweckmäßigste Temp. ergibt sich für die Red. etwa 500° (nicht über 600° , da Fe_3O_4 sonst oft nicht mehr vollständig oxydierbar), für die Oxydation etwa 220° (nicht über 300° , weil dann unmagnet. Fe_2O_3 mit entsteht). Zwischen 350 u. 450° geht das magnet. Fe_2O_3 unter Wärmeentw. in unmagnet. über. Das Magnetisierungsmaximum (Curiepunkt) liegt je nach der Reinheit des verwendeten Nitrats bei verschiedenen Temp. Durch Fällung mit Na_2CO_3 hergestelltes Fe_2O_3 gibt immer reversible Kurven u. wandelt sich erst um 800° in das unmagnet. um. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1617—19.) R. K. MÜLLER.

P. E. Verkade und J. Coops jr., *Weitere Bemerkungen über die von Swietoslawski vorgeschlagene Methode zur Korrektur der älteren thermochemischen Daten.* (Vgl. C. 1928. II. 224.) ROTH hat (C. 1926. II. 2544) gezeigt, daß LEMOULTS Werte zwei Korrektionszahlen statt einer benötigen, also sind sie nicht auf die „internationale“ Basis umzurechnen, wie SWIETOSLAWSKI es getan hat. Seine Methode ist eine Gefahr für die Thermochemie. Die einzelnen Korrektionsarbeiten von SWIETOSLAWSKI u. Mitarbeitern werden kritisiert. Bei ZUBOWS Werten hat SWIETOSLAWSKI (C. 1921. I. 66, 234) das ganze Korrektionsystem nur auf einer einzigen Kontrollsubstanz aufgebaut! Auch ZUBOWS Zahlenmaterial ist, wie ein Vergleich mit modernen, zuverlässigen Daten ergibt, inhomogen. Auch in anderen Fällen sind durch die schemat. Umrechnung inkorrekte Zahlen nur durch unsichere ersetzt. Öfter sind SWIETOSLAWSKIS Annahmen ganz willkürlich, daher seine Schlußfolgerungen unsicher. Jede examinatio post mortem hat ihre Schwächen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 701—08. Rotterdam, Handelshochsch.) W. A. ROTH.

Yoshio Tanaka und Yūzaburō Nagai, *Untersuchungen über die Entflammbarkeit von Wasserstoff. VI. Der Einfluß von Äthyläther, Äthylalkohol, Aceton und Kohlenwasserstoffen auf die Grenzen der Entflammbarkeit von Wasserstoff-Luft-Gemischen.* (V. vgl. C. 1927. II. 2439.) Die vorliegende Unters. zeigt, daß die Ggw. kleiner Mengen der in der Überschrift genannten Stoffe die obere Grenze der Entflammbarkeit von Wasserstoff außerordentlich herabsetzt, eine Tatsache, die auch für aeronaut. Zwecke beachtlich ist. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 4. 154—57.) NAPHTALI.

Roy R. Denslow, *Siedepunktkurven von Flüssigkeitsgemischen.* Vf. setzt das von ihm in den physikal.-chem. Übungskursen benutzte Verf. zur Veranschaulichung des Verh. der verschiedenen Typen von Flüssigkeitsgemischen auseinander, das darin besteht, daß man die Kpp. der Gemische zweier Fl. als Funktion der in Mol.-% gegebenen Zus. aus den Komponenten aufzeichnet. Zur Best. des Kp. der einzelnen Gemische empfiehlt er das von SIWOLOBOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 795 [1886]) angegebene Verf. Die Flüssigkeitspaare sind Bzl.-Toluol, A.-Ä., Chlf.-Aceton, Methylalkohol-Chlf. (Journ. chem. Education 5. 727—32. Northampton [Massachusetts], Smith College.) BÖTTGER.

Paul Drobach, *Die theoretischen Potentiale von Natrium, Kalium und Calcium.* In einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 2515) berechnete Vf. das theoret. Potential des Al

auf Grund des NERNST'schen Wärmethorems aus therm. Daten. Die Kenntnis des theoret. Potentials ist besonders dann von Wert, wenn direkte oder indirekte Messungen des Potentials unsicher sind oder experimentell auf große Schwierigkeiten stoßen. Die Genauigkeit solcher Berechnungen hängt, wenn die Wärmetönung der zugrunde gelegten Rk. bei Zimmertemp. hinreichend genau bekannt ist, von der Genauigkeit der Messungen der spezif. Wärmen ab. Am Beispiel der Berechnung der Zers.-Spannung von Al_2O_3 bei 1000° in einer Kryolithschmelze an Kohleanoden zeigt Vf., daß auch für hohe Temp. recht zuverlässige Resultate erzielt werden können. Nach der in der früheren Arbeit angewandten Methode wird das theoret. Potential des Na aus der Rk.: $\text{Na} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{aq} \rightleftharpoons \text{NaCl aq} + 96400 \text{ cal}$ berechnet zu $\epsilon_{\text{Na}} = -2,52 \pm 0,02 \text{ V}$, wobei als Cl_2 -Normalpotential der Wert $+1,39 \text{ V}$ (FOERSTER, Elektrochem. wss. Lsgg.) benutzt wurde. Der Vers., das theoret. Potential des Cl_2 zu ermitteln, hatte zu einem um $0,34 \text{ V}$ größeren Wert geführt; diese Abweichung ist wohl dadurch zu erklären, daß das in Frage kommende Hydrat $\text{HCl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ einen erheblich anderen Gang der spezif. Wärme hat als HCl . Das theoret. Potential von K ergibt sich aus der Rk.: $\text{K} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{aq} \rightleftharpoons \text{KCl aq} + 101200 \text{ cal}$ zu $\epsilon_{\text{K}} = -2,73 \pm 0,02 \text{ V}$ u. aus der Rk.: $\text{K} + \text{Br} + \text{aq} \rightleftharpoons \text{KBr aq} + 90500 \text{ cal}$ bei einem Brompotential von $+1,07 \text{ V}$ (FOERSTER) zu $-2,72 \pm 0,02 \text{ V}$. Aus der Rk.: $\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{aq} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 \text{ aq} + 175900 \text{ cal}$ berechnet sich bei $\epsilon_{\text{O}_2} = +1,23 \text{ V}$ das Ca-Potential zu $\epsilon_{\text{Ca}} = -2,39 \text{ V}$. Die von B. NEUMANN u. H. RICHTER (C. 1925. II. 895) bei der Schmelzflußelektrolyse erhaltenen Potentiale der Alkali- u. der Erdalkalimetalle hält Vf. für nicht einwandfrei. Für das Potential des Ca berechnet G. DEVOTO (C. 1928. I. 1367) den Wert $-2,90 \text{ V}$. Vf. unterzieht daher in einem Nachtrag den von ihm errechneten Wert einer Revision u. kommt mit $\epsilon_{\text{O}_2} = +0,53 \text{ V}$ zu $\epsilon_{\text{Ca}} \sim -3,03 \text{ V}$. Die bessere Übereinstimmung hält Vf. aber für zufällig. (Ztschr. Elektrochem. 34. 205—11. Hoyerswerda.) STAMM.

Albert R. Merz und Colin W. Whittaker, *Die freie Energie und Fugazität in gasförmigen Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff*. Um zu untersuchen, wie weit Gasgemische als ideale Lsgg. angesehen werden dürfen, werden die Unters. von BARTLETT (C. 1927. II. 2378) über das Verh. von Gemischen von Wasserstoff u. Stickstoff bei 0° bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären nach den Gleichungen von GIBSON u. SOSNICK (C. 1927. II. 2267) neu berechnet. Die erhaltenen Werte für Fugazitäten u. freie Energien sind in Tabellen gegeben; Diagramme zeigen die Abweichungen von dem Gesetz idealer Lsgg. Es ist bemerkenswert, daß auch bei 1000 at die Abweichungen 20% nicht überschreiten, obwohl Dichten bis zu $\frac{9}{10}$ der des W. vorkommen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1522—26. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.) KLEMM.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

V. Podroužek, *Über die Bedeutung der Kolloidchemie bei der chemischen Forschung*. Allgemeine Überlegungen über die Rolle der Kolloidchemie unter Anführung einiger Beispiele. (Chemické Listy 22. 106—08.) TOMASCHEK.

J. Voigt und J. Heumann, *Ungeschützte gleichteilige Silberhydrosole*. III. (II. vgl. C. 1928. I. 1631.) Die Red. Ag-haltiger Reduktionsgemische ohne Verwendung von Gold- oder Silberkeimen nicht nur durch Hydrazinhydrat, sondern auch durch andere Reduktionsmittel, Hydrazinsulfat u. Formol, wird von der Menge des anwesenden Na_2CO_3 beeinflusst; zunächst wird die Keimbldg. durch Na_2CO_3 bis zu einem Maximum begünstigt, dann zeigt sich ein Absinken u. schließlich eine störende Wrkg. Auch NH_3 — für kolloides Au ein starkes Keimgift — vermag in 0,5%ig. Lsg. die Bldg. von Ag-Hydrosole günstig zu beeinflussen u. auch bei diesem Alkali sind zur Erzielung der günstigsten Wrkg. für die verschiedenen Reduktionsmittel verschiedene Mengen erforderlich. Die feinsten Sole liefert Hydrazinsulfat, nicht ganz so feine Hydrazinhydrat, die wenigst feinen Formol. Reine Ag-Hydrosole (von 0,001% u. 0,005% Ag-Geh.) können durch Ultrafiltration konzentriert werden (bis 1:15), ohne daß Koagulation eintritt, jedoch werden sie dadurch labiler. Während die Teilchenzahl relativ unverändert bleibt, erfolgt bei dem starkkonz. Sol eine Veränderung der Teilchenfarbe von Blau — der Farbe der durch reguläres Wachstum entstandenen Primärteilchen — nach Grün, der Farbe der irregulären Submikronen (die Grenze zwischen regulär gewachsenen u. irregulären Ag-Submikronen liegt dort, wo zuerst ein gelber Farbton auftritt [grüngelb]). Bei der Koagulation können verschiedene Farbenskalen durchlaufen werden, entweder über Grün oder über Rosa. In erster Linie ist dafür bestimmend die Darstellungsart des Sols, danach die Art des Koagulations-

mittels; da hier stets Sekundärteilchen vorliegen, werden neben Verschiedenheiten in der Form derselben auch die Packungsdichte u. evtl. absorbierte Ionen eine Rolle spielen. Die Farbänderung der Primärteilchen beim Konzentrationsversuch von Blau nach Grün dürfte mit der dabei erfolgenden Elektrolytverarmung zusammenhängen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 27—44. Göttingen, Inst. f. anorg. Chem.) BLOCH.

B. N. Desai, *Die Koagulation von Thoriumhydroxydsol durch Elektrolyte*. Teil I (Kinetik der Koagulation) ist bereits referiert (C. 1928. I. 2061). — II. Über die Beziehung zwischen der Reinheit des Sols u. dem Einfluß von Ionen gleicher Ladung bei der Elektrolytokoagulation von $Th(OH)_4$ -Sol: Es wird die Koagulation von $Th(OH)_4$ -Sol (nach MILLER u. nach BILTZ) mit verschiedenem Geh. an Peptisationsmittel (verschieden lange Dialyse) durch KCl , $LiCl$, $BaCl_2$ u. K_2SO_4 untersucht. Bei kurz dialysierten Solen sind im Widerspruch zum SCHULZE-HARDYSchen Gesetz die Kurven der Koagulationsgeschwindigkeit für äquivalente Mengen von $LiCl$, KCl u. $BaCl_2$ nicht gleichlaufend; bei fortgesetzter Dialyse werden die Abweichungen der Geschwindigkeitskurven immer geringer. Die Abweichungen beruhen auf der verschiedenen Adsorption der gleichgeladenen Ionen durch das Sol. Die Wrkg. des Peptisationsmittels besteht wahrscheinlich darin, den Einfluß des gleichgeladenen Ions zu erweitern. Kurz dialysierte Sole gehorchen der Verdünnungsregel (zur Koagulation stärker konz. Sole sind größere Elektrolytmengen notwendig als für verd.) nicht; mit fortschreitender Dialyse gehen die Abweichungen zurück. Das anormale Verh. gegenüber der Verdünnungsregel ist bei einwertigen koagulierenden Ionen am deutlichsten, bei mehrwertigen verschwindet es infolge des stärkeren Koagulationsvermögens u. der größeren Adsorbierbarkeit, durch die die Adsorption der gleichgeladenen Ionen zurückgedrängt wird. Adsorption von Ionen gleicher Ladung u. Vergrößerung des Abstandes der Kolloidteilchen bei der Verdünnung hat ein anormales Verh. des Sols zur Folge, wobei der 1. Faktor der wichtigere ist. Eine Einteilung der Sole in 2 Gruppen auf Grund ihres Verh. gegenüber der Verdünnungsregel (DHAR) ist unberechtigt, da sich $Th(OH)_4$ -Sol je nach den Bedingungen n. oder anormal verhält. — III.: Die stabilisierende Wrkg. von Alkali- u. Erdalkalitionen: Die Geschwindigkeit der Koagulation von 2 Tage dialysiertem $Th(OH)_4$ -Sol (nach MÜLLER) durch äquivalente Lsgg. von $LiCl$, $NaCl$, KCl , NH_4Cl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ ist verschieden, bei den Erdalkalichloriden kleiner als bei den Alkalichloriden. Bei den Alkalichloriden ist das Endstadium der Flockung dasselbe, bei den Erdalkalichloriden ein anderes; die 2-wertigen Ionen wirken besser stabilisierend als die einwertigen. Die Reihenfolge der Schutzwrgk. ist $Li < Na \leq NH_4 < K$ u. $Mg < Ca < Sr < Ba$. Die gleiche Reihenfolge gilt auch für die Ionenbeweglichkeiten. Die Schutzwrgk. hängt danach wahrscheinlich ab von Valenz u. Ionenbeweglichkeit. — IV. Die Koagulation durch Elektrolytgemische: Unters. der Koagulationsgeschwindigkeit von $Th(OH)_4$ -Sol (nach MÜLLER) durch $KCl + K_2SO_4$, $HCl + K_2SO_4$, $KNO_3 + K_2SO_4$, $KNO_3 + KCl$ bzw. HCl , $HCl + KCl$ u. $LiCl + BaCl_2$ ergibt Ionenantagonismus bei $KCl + HCl$, $KNO_3 + HCl$, $K_2SO_4 + HCl$ u. $LiCl + BaCl_2$. Der Ionenantagonismus beruht auf der Adsorption gleichgeladener Ionen. Die Annahme von WEISER, daß der Ionenantagonismus in der verminderten Adsorption des koagulierenden Ions in Ggw. eines anderen flockenden Ions begründet ist, ist weder theoret. noch experimentell haltbar. Der Ionenantagonismus ist kein Charakteristikum hydrophiler Kolloide. (Kolloidchem. Beih. 26. 357—421.) KRÜGER.

B. N. Desai, *Studien über Cerhydroxydsol und -gel*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei lange dauernder Dialyse von *Ceriumammoniumnitrat*lsg. tritt Gelbdg. ein; Gelbdg. u. W.-Bindung der Teilchen hängen von der Dialysetemp. ab. Der Brechungsindex des Gels ist gleich dem des W. (hohe Hydratation). Durch Gefrieren wird die Gelstruktur zerstört, u. beim Wiedererwärmen auf Zimmertemp. stellt sich der ursprüngliche Zustand nicht wieder her; dies weist darauf hin, daß die Gele mehrphasig sind. Beim Stehen über konz. H_2SO_4 in Exsiccator tritt Synäresis auf. Das Zerspringen der trockenen Gele beim Auftropfen von W. u. ihre Verwendung als Ultrafilter spricht für die Richtigkeit der SIGMONDYSchen Ansichten über die Gelstruktur. Das CeO_2 -Gel besteht größtenteils aus Amikronen. Auch bei langem Trocknen der Gele im Vakuum bleibt etwas W. zurück, daß sich nur durch Erhitzen entfernen läßt. Das Verh. bei der Entwässerung (Vol.-Abnahme u. Verfestigung) wird durch die Annahme erklärt, daß von den CeO_2 -Teilchen ausgehende Restvalenzen W.-Schicht u. Kolloidteilchen zusammenhalten. Die Dampfdruckisotherme ist analog der von VAN BEMMELN für SiO_2 -Gele gefundenen mit Ausnahme des Fehlens eines Kurvenknickes, wo der Dampfdruck bei fortgesetzter W.-Abgabe einige Zeit konstant bleibt; auch ist bei CeO_2 kein Auftreten

u. Verschwinden einer Trübung zu beobachten wie bei SiO_2 . Viscositätsmessungen am CeO_2 -Sol ergeben, daß es sich wie ein hoch hydratisiertes Kolloid verhält. Durch Erhitzen wird die Hydratation zerstört, u. die Viscositäts-Konz.-Kurve des erhitzten Sols ist typ. die für ein hydrophobes Sol. Alterungserscheinungen u. damit zusammenhängende Gelbildung beruhen darauf, daß das Gel infolge Abnahme der Ladung u. dementsprechender Zunahme der Hydratation u. Viscosität empfindlicher wird. (Kolloidchem. Beih. 26. 422—38. Univ. of Edinburgh.) KRÜGER.

R. Nordbø, *Zur physikalischen Chemie des Fibrinogens*. Der isoelektrische Punkt des Fibrinogens liegt bei $\text{pH} = 5,5$, die Fällungszone verbreitert sich mit der Fibrinogenkonz. Bei NaCl -Geh. der Lsg. bindet 1 mg Fibrinogen 0,06 mg HCl . (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 150—56. Oslo, Physiolog. Inst.) MEIER.

Otto Ruff und Bruno Hirsch, *Plastizität. IV. Plastische Massen mit Siliciumdioxid*. (III. vgl. C. 1924. I. 1993.) Wie ZrO_2 u. Al_2O_3 läßt sich auch Quarzpulver durch Mahlen mit reinem W., noch leichter in Ggw. von Säuren zu plast. Massen verarbeiten, die nach dem Gießverf. der Keramik geformt u. bis 1500° gebrannt werden können. Die Massen enthalten einen gewissen Prozentsatz an Quarzgel bzw. Quarzsol. Der Umfang der Adsorption von Säure ist nur klein; trotzdem veranlaßt die Säure eine Verbesserung der Plastizität der Quarzwassermassen, insofern als sie das Vergießen von Quarzpulvern weit größeren Kornes als mit W. allein gestatten; die Stärke der Säure, entsprechend ihrer $[\text{H}^+]$, ist der Hauptfaktor dabei. Je geringer die Korngröße, desto besser die Plastizität, u. desto niedrige Säurekonz. u. Temp. zur Erzielung brauchbarer Scherben sind notwendig. Eine Masse mit Teilchengröße $2-8 \mu(A')$ erforderte bei $80^\circ \frac{1}{2}$ -n. u. 1-n. HCl , Teilchengröße $1-8 \mu(A'')$ bei $80^\circ \frac{1}{2}$ -n., Teilchengröße $0,6-4,7 \mu(A''')$ $\frac{1}{20}$ -n. u. $\frac{1}{10}$ -n. HCl . HNO_3 -Lsgg. waren äquivalenten HCl -Lsgg. gleichwertig; mit Schwefel-, Oxal- u. Essigsäure gelang kein Scherben, Phosphorsäure wirkte unsicher. Neutralsalze vermindern die HCl -Wrkg., wenn sie $[\text{H}^+]$ herabsetzen. Die $[\text{H}^+]$ des oberflächlich hydratisierten Quarzes liegt bei $\text{pH} = 4,85$. Kataphoret. Neutralität des Teilchens ergab sich bei einer 0,005-n. HCl in Übereinstimmung mit SALLINGER (C. 1928. I. 1271). — Es wird eine Arbeitshypothese aufgestellt, welche die W.-Säurewrkg. durch Annahme eines Diffusionsgleichgewichtes der leicht beweglichen H-Ionen zwischen dem Innern der Quarzkörner u. dem Dispersionsmittel u. der dadurch bedingten Bildung von polar ausgerichteten Molekülschwärmen an der Oberfläche der Quarzkörner („Hüllenbildung“) erklärt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 14—26. Breslau, Techn. Hochschule.) BLOCH.

W. N. Bond und Dorothy A. Newton, *Blasen, Tropfen und Stokesches Gesetz. II*. Die von BOND (vgl. Philos. Magazine [7] 4 [1927]. 889) beobachtete erhöhte Endgeschwindigkeit von kugeligen Tropfen u. Blasen in einer Fl. gegenüber festen Kugeln gleicher Größe wird als Funktion der Oberflächenspannung erklärt. Bei einer Größe unterhalb eines bestimmten krit. Radius verhalten sich die Tropfen oder Blasen wie starre Kugeln, nach einem ziemlich raschen Übergang ist für alle wesentlich über dem krit. liegende Radien die Wrkg. der Oberflächenspannung gering. Verss. in verschiedenen Medien geben alle krit. Radien in der vorausgesagten Größenordnung, zeigen aber von Medium zu Medium noch unaufgeklärte Unterschiede. (Philos. Magazine [7] 5. 794—800. Reading, Univ.) R. K. MÜLLER.

H. Brintzinger und B. Troemer, *Beiträge zur Kenntnis der Dialyse. III. Mitt. Der Temperaturkoeffizient der Dialyse*. (II. vgl. BRINTZINGER, C. 1928. I. 660.) Bei Best. des Dialysenkoeffizienten λ für eine Reihe von Stoffen ergaben sich bei untereinander vergleichbaren Elektrolyten lineare Zusammenhänge zwischen Dialysenkoeffizienten u. der Größe der elektr. Feldstärke an der Oberfläche der betreffenden Ionen. Mit der Temp. steht der Dialysenkoeffizient in folgendem linearen Zusammenhang: $\lambda_{T'} = \lambda_T [1 + \alpha (T' - T)]$, worin α einen für jeden Stoff typ. Temp.-Koeffizienten darstellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 426—28. Jena, Univ.) BLOCH.

Paul Riou und Léon Lortie, *Einfluß einiger kolloidaler Stoffe auf die Geschwindigkeit der Absorption von Kohlensäure durch Lösungen von neutralem Natriumcarbonat*. (Vgl. C. 1928. II. 527.) Vff. messen die Geschwindigkeit der Absorption von CO_2 in 0,37—1,48-molaren Lsgg. von Na_2CO_3 , denen jeweils steigende Mengen Gelatine, lösliche Stärke, Pepsin oder Pepton zugesetzt sind. Auf die mit der Buntebürette verfolgte Absorptionsgeschwindigkeit übt die Viscosität keinen maßgebenden Einfluß aus. Alle untersuchten Stoffe setzen diese Geschwindigkeit bis zu einer Konz. von etwa $\frac{1}{3}$ g/100 ccm Lsg. schnell herab, von diesem Punkte an kann man die Konz.

stark erhöhen, ohne daß sich die Absorptionsgeschwindigkeit ändert. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1543—46.)

R. K. MÜLLER.

L.-S. Lévy, *Über die Adsorption in binären Systemen*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1928. I. 1634) wird auch das Adsorptionsgleichgewicht $Fe^{++}-Ni^{++}$ u. $Cu^{++}-Ni^{++}$ an MnO_2 untersucht. Bei gegebener Konz. des einen Stoffes folgt die Adsorption des anderen der FREUNDLICHschen Formel $c = KC^m$. Die Konstanten K u. m stellen eine Funktion des konstant bleibenden Stoffes dar, z. B. $K_{Fe} = ACu^{-B}$, $m_{Fe} = A_1 \cdot Cu + B_1$. $K_{Fe} = 1,11$ bei Ggw. von Cu, 1,06 bei Ggw. von Ni, $m_{Fe} = 0,38$ bei Cu, 0,39 bei Ni. $K_{Cu} = 0,09$, $m_{Cu} = 0,64$ (bei Ggw. von Ni). (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1619—21.)

R. K. MÜLLER.

B. Anorganische Chemie.

Julius Meyer und Willi Aulich, *Zur Kenntnis der Doppelsalze der Selenensäure*. (Vgl. J. MEYER, DIRSKA u. CLEMENS, C. 1925. I. 29.) Die Selenensäure wurde aus reinem Se mittels Chlorsäure gewonnen, die Temp. beim Konz. wurde nicht über 170° bei 20 mm erhöht, wonach sich das Monohydrat $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ als feste Krystallmasse ausschied. Die durch mehrfaches Umkrystallisieren rein erhaltene Säure wirkte auf die in wss. Suspension vorhandenen Carbonate von Alkali- u. Erdalkalimetallen ein. Umwandlungstemp. wurden dilatometr., gelegentlich auch thermometr. bestimmt. — Die einfachen Alkali- u. Erdalkaliselenate zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden Sulfaten. Nur das K-Selenat fällt gegenüber dem K_2SO_4 durch seine außerordentliche Löslichkeit auf, die von der Temp. nur wenig abhängig ist. Beim Mg gelang es nicht, ein Dodekahydrat, wohl aber ein Dihydrat zu fassen; wie beim $MgSO_4$ wurden instabile Systeme beobachtet. Beim Ca-Selenat wurde außer dem Halbydrat ein 1,5-Hydrat gewonnen. Na-Selenat verhält sich in jeder Beziehung wie Na-Sulfat. — Selenensäure zeigt wie die Schwefelsäure Neigung zur Bldg. von Doppelsalzen, es treten im allgemeinen dieselben Typen auf. Im System K-Mg-Selenat zeigt sich aber erwartungsgemäß das umgekehrte Bild wie bei den Sulfaten, weil bei den Selenaten — umgekehrt wie bei den Sulfaten — das K-Salz wesentlich löslicher ist, als das Mg-Salz; infolgedessen liegt das Doppelsalzgebiet näher an dem Sättigungsgebiet für K-Selenat als dem leichter l. Salze. — K_2SeO_4 . Die gesätt. Lsg. enthält bei 25° 92,6 Mole auf 1000 Moll. H_2O . Na_2SeO_4 . — Die Löslichkeit, 54,6 Moll. auf 1000 Moll. H_2O bei 25°, ist erheblich größer als die des Sulfats. Der Übergangspunkt des *Selenat-Glaubersalzes*, $Na_2SeO_4 \cdot 10 H_2O$ in den *Selenat-Thénardit*, Na_2SeO_4 , liegt bei 31,8°. Das Dekahydrat verwittert leicht u. spaltet das gesamte W. auf einmal ab. — $MgSeO_4$, Löslichkeit 40,8 Moll., bildet ein Heptahydrat, *Selenat-Reichardt*; das bei Zimmertemp. beständige Salz ist aber das Hexahydrat; der Übergangspunkt liegt bei 8°. Höhere Hydrate konnten nicht erhalten werden; bei der Entwässerung des Hexahydrats mit sd. Bzl. im Vakuum werden 5 Moll. W. abgespalten u. es entsteht das Monohydrat, der *Selenat-Kieserit*; er nimmt an der Luft das abgegebene W. quantitativ wieder auf. Im Trockenschrank bei 100—110° gibt das Hexahydrat nach 8 Stdn. 4 H_2O zum Dihydrat ab. $MgSeO_4$ zeigt einen kryohydrat. Punkt bei $-7,45^\circ$. — $CaSeO_4$; Löslichkeit 7,3 Moll., also viel größer als bei Gips; kryohydrat. Punkt $-0,6^\circ$. $Ca(NO_3)_2$ u. Selenensäure ergeben kristallin. *Selenat-Gips*, $CaSeO_4 \cdot 2 H_2O$; bei 18° erscheint ein Löslichkeitsmaximum, ohne eine neue Verb. anzuzeigen. Das Dihydrat wandelt sich durch trockene Entwässerung — Kochen unter Eg. — in pulveriges, mikrokristallines Halbydrat, *Selenat-Stuckgips*, um. Dieser bindet mit W. rasch ab u. erl.artet unter Rückbildung des Dihydrates, das mit W. nicht abbindet. Über Xylol im Vakuum verliert Dihydrat u. Halbydrat das gesamte W. u. es bleibt *Selenat-Anhydrit* zurück. Anhydrit u. Halbydrat nehmen an der Luft W. auf zu einem Hydrat $CaSeO_4 \cdot 1,5 H_2O$. — Doppelselenate. Die Löslichkeitsisothermen wurden bei 25° festgelegt. Das System K_2SeO_4 — $MgSeO_4$ — H_2O ergab in der Kurve zwei deutliche Richtungsänderungen mit K_2SeO_4 + Schönit u. mit Schönit + $MgSeO_4 \cdot 6 H_2O$ als Bodenkörper. Entsprechend wurde *Selenat-Schönit*, $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, dargestellt, der dem Sulfat-Schönit in jeder Beziehung entspricht. Über 33,1° wandelt sich dieser in *Selenat-Leonit*, *Selenat-Kaliastakanit*, $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, um. Der Umwandlungspunkt von Na_2SeO_4 u. $MgSeO_4$ zu *Selenat-Astrakanit*, $Na_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 10 H_2O$ liegt bei 28,1°. — Im System K_2SeO_4 — $CaSeO_4$ — H_2O wurde ein Doppelsalz, $K_2Ca(SeO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ — obere Existenzgrenze 60° — in Form schräg abgestumpfter

Prismen erhalten, nicht aber eine dem Syngenit entsprechende Verb. — Im System $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-CaSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist Bodenkörper nicht Na_3SeO_4 -Dekahydrat, sondern infolge Wasser-Entziehung durch den Zusatz von CaSeO_4 das Anhydrid. Beim Einengen bei 25° kristallisiert das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus; dieses geht bei 100° in *Selenat-Glauberit* unter Verlust der beiden Moll. W. über. — Das System $\text{K}_2\text{SeO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_4$ enthält als Bodenkörper wieder Natriumselenat-Anhydrid. Einen Selenat-Glaserit darzustellen, ist bisher nicht gelungen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 321—43. Breslau, Univ.)

BLOCH.

M. S. Sherrill und E. F. Izard, *Das Reduktionspotential von seleniger Säure und die freie Energie von wäßriger Selenensäure*. Chlor oxydierte selenige Säure zu Selenensäure; andererseits reduziert starke HCl H_2SeO_3 zu H_2SeO_4 . Die Gleichgewichtsbedingungen dieser Rk. wurden untersucht, um mit Hilfe des bekannten Chlorid-Chlor-Potentials das Red.-Potential der Rk. H_2SeO_3 (1-mol.) + $\text{H}_2\text{O} = \text{HSeO}_4^-$ (1-mol.) + 3H^+ (1-mol.) + 2E^- zu berechnen. Messungen wurden im Chlor- u. im Bromsystem durchgeführt; im ersteren in 7—9-mol. Lsg., da sich nach *Merewether* (unveröffentlicht) bei 1 at Cl_2 bei 2,06-n. HCl keine H_2SeO_3 , bei 12-n. HCl keine H_2SeO_4 bildet; im Bromsystem konnte die HBr -Konz. < 1-n. gehalten werden. Für die Berechnung der Messungen war es nötig, die Löslichkeit von Cl_2 in HCl -Lsg. (5—10-n.) u. von Br_2 in HBr -Lsg. (0,1—0,5-n.) zu messen. Chlor löst sich in HCl besser als in W., was mit der Annahme von Cl_3^- erklärt wird; $(\text{Cl}_3^-)/(\text{Cl}^-)$ wurde für 1 at Cl_2 -Druck angenähert zu 0,0074 ermittelt; der Wert für $(\text{Br}_3^-)/(\text{Br}_2)/(\text{Br}^-)$ war schon früher (JAKOWKIN, C. 99. II. 745; LEWIS u. STORCH, C. 18. II. 599) zu 16,4 bestimmt; die neuen Werte liegen etwas höher (16,80—17,58).

Für die Rkk. 1. $\text{Cl}_{2\text{gasf.}} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{HSeO}_4^- + 2\text{Cl}^-$ u. 2. $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{HSeO}_4^- + 2\text{Br}^-$ ergaben sich bei 25° folgende Gleichgewichtskonstanten: 1. $1,42 \cdot 10^9$ 2. 0,88. In diesen Konstanten stecken allerdings noch einige Vernachlässigungen, da nicht alle notwendigen Werte über Dissoziationsgrad usw. von H_2SeO_3 u. H_2SeO_4 bekannt sind. Daß sie nicht wesentlich von den richtigen Werten abweichen können, ergibt sich daraus, daß sich aus beiden das Red.-Potential der Rk. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{HSeO}_4^- + 2\text{E}^-$ zu $-1,088$ Volt ergibt. Aus bekannten Daten berechnet sich aus diesem Wert $\text{Sc}_{\text{fest}} + 2\text{O}_{2\text{gasf.}} + \text{H}_{2\text{gasf.}} = \text{H}^+ + \text{HSeO}_4^- + 107\,710$ cal. ΔF_{298} für HSeO_4^- zu $-107\,710$ Cal. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1665—74. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KLEMM.

Otto Ruff, Joseph Fischer und Fritz Luft, *Das Stickstoff-3-fluorid*. Das NF_3 entsteht bei der elektrolyt. Zers. von geschmolzenem wasserfreien Ammoniumbifluorid bei etwa 125° in einer Kupferglocke als Kathode u. mit einem Graphitstab als Anode im N_2 -Strom. Die Rk.-Gase (H_2 , NF_3 , N_2O , N_2 u. event. O_2 u. O_3) werden von HF u. H_2O durch Überleiten über KF u. dann über Braunstein befreit, dann mit fl. Luft gekühlt, N_2 u. O_2 werden abgepumpt, u. der feste Rückstand des N_2O von der farblosen Fl. (NF_3) durch fraktionierte Dest. bei -150° getrennt. Es ist bei Zimmertemp. ein farbloses Gas, das in W. u. Kalilauge prakt. unl. ist. Unterhalb der Siedetemp. (-119°) bei Atmosphärendruck verdichtet es sich zu einer klaren, farblosen, leicht beweglichen Fl. Die Formel NF_3 wird durch Mol.-Gew.-Best. (nach der Dichtemessung) u. Gasanalyse in Verb. mit einer Gewichtsanalyse erwiesen. — Überraschend ist seine Beständigkeit, in reinem Zustand bleibt es auch bei der Einw. des Induktionsfunken unzers. Ohne Zündung reagiert es auch mit H_2 u. H_2O nicht. Wird seine Mischung mit diesen Gasen aber gezündet, so bildet sich bei H_2 in heftiger Rk. HF u. N_2 , bei H_2O -Dampf verhältnismäßig langsam HF u. N_2O_3 . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 417—25. Breslau, Techn. Hochsch.)

BLOCH.

G. Bredig und A. Koenig, *Elektrische Synthese des Hydrazins*. Vff. haben beim Durchleiten von reinem NH_3 -Gas durch einen stark gekühlten Hochspannungslichtbogen bei darauffolgender Kondensation durch Tiefkühlung mit fl. Luft die Bldg. von *Hydrazin* in deutlich bestimmbarer u. als Benzalazin wägbaren Mengen nachgewiesen. Der Mechanismus dieser Rk. wird durch stufenweisen Abbau des NH_3 zu NH u. Addition von NH_3 an NH erklärt. Dieser Mechanismus, der schon von RASCHIG (C. 1927. II. 2641) angenommen wurde, wird auch durch Vers. über die katalyt. HCN -Synthese gestützt. (Naturwiss. 16. 493. Karlsruhe, Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.)

E. JOSEPHY.

D. M. Morrison, *Über die Bildung eines gasförmigen Helids des aktiven Niederschlags von Radium*. Die Arbeiten von PANETH u. Mitarbeiter (C. 1921. III. 1270) haben gezeigt, daß Pb u. Bi gasförmige Verb. mit Wasserstoff bilden (Hydride).

Vf. ersetzt in seinen Verss. H durch He im Orthozustand, das in seiner Atomstruktur dem H als ähnlich angesehen werden kann. Bei Verwendung von Ra B u. Ra C als Isotope von Pb u. Bi wird die Bldg. gasförmiger He-Verbb. von Pb u. Bi (Helide) erwartet. He wird bei einem Druck von ungefähr 8 mm Hg mittels elektrodenloser Entladung in einer Röhre, die eine starke Quelle des akt. Nd. von Ra enthält, erregt u. in einen Kolben, der einen Zink-Sulfid-Schirm enthält, geleitet. Die Vers.-Bedingungen waren so, daß bei Bldg. einer gasförmigen Verb. von He u. radioakt. Material Szintillationen auf dem Zn-S-Schirm auftreten müssen. Die Resultate zeigen entschieden die Bldg. einer gasförmigen Verb. von He mit der radioakt. Substanz. Die möglichen Fehlerquellen, insbesondere die Wrkg. der in der Strahlenquelle eingeschlossenen u. unter dem Einfluß der elektrodenlosen Entladung freiwerdenden Emanation, sowie die Einw. fester suspendierter Teilchen, ebenfalls die Anwesenheit von H als Verunreinigung des He werden untersucht, letztere mittels spektroskop. Beobachtungen. Die genaueste Analyse, ob H die Resultate wesentlich beeinflussen kann, bestand in der Prüfung der Verdichtbarkeiten beider Gase unter gleichartigen Bedingungen u. ergab, daß die Verunreinigung des He durch H als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 24. 268 bis 275.) G. SCHMIDT.

J. Nikolajew (im Original **Nicolaieff**), *Die allotropen Modifikationen und die festen Lösungen des Phosphors.* (Vgl. C. 1928. I. 2493.) Von den verschiedenen Modifikationen des P werden die D.D., Entflammungspunkte u. Dampftensionen bei 21° gegeben (Kurven). Mit steigender D. u. Farbvertiefung von orange bis metall-schwarz erhöht sich der Entflammungspunkt, während die Dampftension zurückgeht. Es wird die Existenz von 4 allotropen Modifikationen des P aufgezeigt, die unter sich eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. bilden. An Stelle des früheren „roten“ P treten purpurner u. rubinfarbener. Die violetten P sind feste Lsgg. von schwarzem u. rubinrotem. Weißer u. rubinroter P bilden ein Eutektikum. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1621—24.) R. K. MÜLLER.

Frederic Stanley Kipping und **Reginald Aubrey Thompson**, *Vorkommen von Titanetrachlorid im Disiliciumhexachlorid des Handels.* Beim Mischen von rohem Disiliciumhexachlorid mit reinem A. beobachteten Vf. das Auftreten einer gelben Färbung, weniger deutlich bei Proben von Si_2Cl_6 , die durch zweimaliges Fraktionieren gereinigt waren. Es wurde ein gelbes, kristallines Prod. (F. 42—45°) isoliert, das ident. war mit der Verb. $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, die **BEDSON** (Journ. chem. Soc., London 29. [1876]. 311) durch direkte Einw. von TiCl_4 auf A. erhielt. Die Ggw. von Titanetrachlorid in Si_2Cl_6 wurde durch die H_2O_2 -Rk., ebenso mit Thymol u. H_2SO_4 nachgewiesen; durch Red. u. Titration mit Eisenalaun fanden sich in der zweimal fraktionierten Probe 1,6% TiCl_4 . Zur vollständigen Trennung ist wiederholtes Fraktionieren (5—6-mal) notwendig. Die Verb. $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist durch Dest. nicht leicht vom Hexachlorid zu trennen. Bei Zers. mit Alkali u. folgender Dest. der wss. Lsg. gibt das Destillat eine deutliche Jodoformrk. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1377. Nottingham, Univ.) POETSCH.

Robert Schwarz, *Über die Kiesel säuren.* (Vgl. auch C. 1928. I. 172.) SiO_2 kann die Hydrate $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bilden, die mindestens hexamer sind. Beide entstehen durch die Zersetzung von Na-Silicaten durch 80% H_2SO_4 . Beide Säuren entstehen auch bei der Hydrolyse von Alkalisilicatlsgg. Die Metasäure entsteht auch bei der Hydrolyse von SiF_4 u. SiCl_4 . In Lsgg. sind die Ionen SiO_3'' u. $\text{Si}_2\text{O}_6''$ in einem Gleichgewicht, das mit zunehmender $[\text{H}^+]$ zugunsten von $\text{Si}_2\text{O}_6''$ verschoben wird. (Zement 17. 930—33.) SALMANG.

Wilhelm Biltz und **Erich Rahlfs**, *Zur Aufklärung von Kieselhydraten mittels des Ammoniak-Extraktionsverfahrens.* (Vgl. C. 1927. II. 2489; SCHWARZ, RICHTER, C. 1927. II. 793.) Fl. NH_3 wirkt auch auf Kieselhydrate; nicht nur trocknend wie Aceton nach **WILLSTÄTTER**, sondern es hat den Vorzug, auch als Substituent des W. oder als Addend in den Bodenkörper eintreten zu können. — Von Kieselhydraten aus kristallisierten, synthet. Alkalisilicaten läßt Metakieselhydrat (aus dem Silicat $6 \text{SiO}_2 \cdot 6 \text{Na}_2\text{O}$) bei der Extraktion mit fl. NH_3 ein Hydrat $6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entstehen, welches maximal 4 Moll. NH_3 chem. gebunden festhält. Das Metakieseldiaquatetrammin läßt sich stufenweise abbauen zu Verb. $6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{NH}_3$, $6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{NH}_3$ u. $6 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 1 \text{NH}_3$. Diese Formulierung soll aber nur besagen, daß im festen Kieselhydratammin auf jedes sechste Si-Atom 3 bzw. 2 bzw. 1 Mol. NH_3 entfallen, aber nicht, daß im Kristallgitter etwa eine nähere Zuordnung von 6 SiO_2 -Gruppen

zu einem Komplex besteht. — *Dikieselhydrat* (aus $6 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ Na}_2\text{O}$) von Blättchenstruktur, verliert bei der NH_3 -Extraktion kein gebundenes W., nimmt aber additiv maximal 3 Moll. NH_3 zeolith. auf zum *Dikieselhydratammin* [$6 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$] 3 NH_3 , dessen NH_3 -Abbau ohne Diskontinuität erfolgt. Durch systemat. Wasserabbau eines feuchten *Dikieselhydrats* von der Zus. $6 \text{ SiO}_2 \cdot 3,49 \text{ H}_2\text{O}$, insbesondere durch isothermen Abbau bei 111° , wurde die Existenz niederer *Dikieselhydrate* mit 2 u. 1 Mol. H_2O nachgewiesen u. damit die Formulierung des *Dikieselhydrats* als $6 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ sicher gestellt. — Die Zers. des aus Lithiumorthosilicat u. $80\%_{\text{ig}}$ H_2SO_4 gewonnenen, nicht in reinem Zustand isolierbaren *Orthokieselhydrats* an einem Präparat von der Zus. des *Orthokieselhydratammins* verfolgt, ergab $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_2 = 6,00 : 2,05 : 2,27$, also eine Zus. wie die eines ebenso behandelten *Metakieselhydrats*. Bei hohen Gehh. an NH_3 sieht die Abbaukurve aber ganz anders aus.

Aus *krystallisierten Na-Silicaten* werden also *krystallisierte Kieselhydrate* erhalten, wobei *Adsorption* fast völlig fehlt u. die *Wasserabgabe* u. die *Abgabe* von substituierendem NH_3 stufenweise erfolgt. Bei *Lsgg.* von *Na-Silicaten* (*Gelen* aus *neutralisiertem Metasilicat*, *Disilicat*, techn. *Wasserglas* u. aus SiCl_4) zeigen sämtliche *Ammoniakabbaukurven* den Typus einer *Adsorptionskurve*; der *Wassergeh.*, welchen die *Ammoniakextraktionen* zurücklassen, entspricht keinen stöchiometr. Zahlen; aus diesen *Lsgg.* werden *Kieselhydrogele*; diese bestehen aus *Primärteilchen*, die vielleicht echte *Hydrate* sind; aber die *Beweise* dafür (u. a. *Alterung* unter *W.* bei *Zimmertemp.*) sind nur schwach. Aus *glasigen Na-Silicaten* (*Meta-* u. *Dikieselhydrat* als *Glas*) werden *Kieselhydrate* als *amorphe Pulver* erhalten; die *Primärteilchen* bestehen zweifellos aus *echten Hydraten*; *Adsorptionserscheinungen* treten nur *untergeordnet* auf u. *Quellung* fehlt ganz; die *Primärteilchen* sind *anscheinend sehr dicht* zu *Sekundärteilchen* *zusammengetreten*, es liegt eine *Aggregation*, keine *geordnete Struktur* vor; wegen der *Feinheit* der *Primärteilchen* erfolgt die *Abgabe* von NH_3 *kontinuierlich*. Dieses *Verf.* der *Herstellbarkeit bestimmter Kieselhydrate*, auf *Mineralien* übertragen, ergab bei einem nord. *Heulandit* (Zus. an *Molen* $6,00 \text{ SiO}_2$, $0,995 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0,833 \text{ CaO}$, $0,088 \text{ Na}_2\text{O}$ u. $5,45 \text{ H}_2\text{O}$) ein *Hydrat*, das *ident.* ist mit einem *locker gelagerten* *Dikieselhydrat* aus *kryst. Na-Disilicat* von der Zus. $6 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Dieses *Hydrat* stellt sich also in dem *nicht wandelbaren Bestandteil* des *Heulandits* [$6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,995 \text{ Al}_2\text{O}_3$] als *das Prod.* einer *Substitution* der *Tonerde* durch die *äquivalente Wassermenge* dar unter *Fortlassung* aller *lockeren Bestandteile* des *Minerals*. (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 172. 273—91.)

BLOCH.

Wilhelm Biltz und **Gustav Adolf Lehrer**, *Zur Aufklärung von Tonerdehydraten nach dem Ammoniak-Extraktionsverfahren*. Mit einem röntgenographischen Abschnitt von **Karl Meisel**. Untersucht wurden das *Metahydroxyd* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), die nach **WILSTÄTTER** u. *Schülern* bereiteten *Tonerdehydrate* *A, B, C α , C β , C γ* (2—6), der **BONSDORFFSche Hydrargillit** (7), nach **BÖHM** dargestellter *Bauxit* (9), ein *topochem. Gel* nach **KOHLSCHÜTTER** (8) u. das „*indische*“ *Tonerdehydrat* nach **NEOGI** u. **MITRA** (10) auf *Trocknung* durch *Extraktion* mittels *fl. NH₃* unter *Anwendung* des *üblichen tensieudimetr. Verf.* (vgl. *vorst. Ref.*). *Verflüssigtes NH₃* ist ein *etwas stärkeres Trocknungsmittel* als *Aceton*. Wenn der *Rückstand* sowohl bei *Anwendung* von *Aceton*, als mit *fl. NH₃* die *gleiche Zus.* hat, darf das *zurückgehaltene W.* als *chem. gebunden* betrachtet werden. *Hiernach* u. nach den *Isobaren* u. dem *isothermen Abbau* bei $-78,5^\circ$ ergibt sich *nachstehendes Bild*, wonach *einige obiger Stoffe* aufs *Neue*,

	Aceton	Ammoniak		Ammoniakat	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ NH}_3$
1.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0 \text{ H}_2\text{O}$	1,0			
2.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	1,5	Am	1,49	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{ NH}_3$
3.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	2,0	„	1,98	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{ NH}_3$
4.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	3,0	„	2,99—3,03	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 1 \text{ NH}_3$
6.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	3,0	„	2,98	—
7.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	3,0	„	3,0	—
8.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	—	„	2,04	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ etwa $2,5 \text{ NH}_3$
9.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	„	1,15	—

einige zu *ersten Mal* als *chem. Verb.* *gekennzeichnet* sind. *Nicht einheitlich* ist wohl *C β* (5); das *ind. Tonerdehydrat* (10) *verhält sich* wie eine *gewässerte gewachsene Tonerde*, das *W.* ist *zeolith. gebunden*. In den *gebundenen Molen* (*durchschnittlich* 4—4,5) können H_2O u. NH_3 *sich bis zu einem gewissen Grad* ersetzen. — Die *Ergebnisse*, auch der *röntgenograph. Unters.*, geben den *Vff.* *Veranlassung*, zu *unterscheiden* zwischen *Hydraten* *erster* u. *zweiter Art*. *Hydrate erster Art* sind *solche*, die *einen*

bestimmten Gittertypus darstellen, sich durch große Beständigkeit auszeichnen u. daher als Mineralien vorkommen. Von den untersuchten Stoffen gehören hierher das Trihydrat Hydrargillit u. das Monohydrat Bauxit, geschrieben als Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$, bzw. $\text{AlO}\cdot\text{OH}$ oder besser $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$. Die Gitterenergie dieser Krystalle ist zu groß, als daß eine Rk. mit W. oder NH_3 die zum Eintritt dieser Stoffe in das Gitter nötige Aufweitungsarbeit leisten könnte, sie vereinigen sich also nicht direkt mit W. oder NH_3 . *Verbb. zweiter Art* sind solche, die nicht aus dem fertigen Krystall, sondern aus dem Krystall im Entstehungszustande gebildet werden, z. B. bei der Fällung von Al-Salzlsgg.; sie werden *Bauxithydrate* u. *Bauxitammine*, auch *Bauxithydratammine* genannt. Zu ihnen gehört die Mehrzahl der untersuchten Verbb. Das besonders reaktionsfähige Prod. aus dem sehr lockeren Gel des C_α -Hydrates lagert NH_3 an, das entstehende $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{NH}_3$ ist ein *Bauxiddiammin*. Nach dem Röntgenbefund gehören auch die A- u. B-Präparate u. das topochem. Gel zur Bauxitreihe; ersteres stellt ein *Bauxithalbydrat* $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, das zweite ein Bauxitmonohydrat $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ dar; sie binden beide noch reichlich NH_3 . Das höchste, dem Hydrargillit isomere Bauxithydrat, das *Bauxiddihydrat* $[\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liegt wahrscheinlich im Präparat C_α vor; es lagert nur noch lose 1 Mol NH_3 an u. spaltet — die Wasserbindung ist recht locker — in der Hitze W. ab u. geht über in Metahydroxyd. C_α verliert auch bei tiefer Temp. W. u. geht in niederes Bauxithydrat, C_β -Präparat, über, dieses langsam in das bei tiefer Temp. stabile Endprod. Hydrargillit, das Trihydrat. Mit dem Übergang in die Richtung Hydrargillit (auch der C_γ -Präparate, welche über diese hydrargillitähnlichen Zwischenformen erfolgt) erlischt mehr u. mehr die Fähigkeit, NH_3 zu binden. Bei hoher Temp. ist der Bauxit beständiger als Hydrargillit; die Rückverwandlung in Bauxit in der Hitze durchläuft nicht die Zwischenstufe der Bauxithydrate, sondern geht den direkten Weg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 292—309. Hannover, Techn. Hochsch.) BLOCH.

C. Benedicks und H. Lörquist, *Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit)*. Dem von den Vff. früher (C. 1928. I. 249) nach im Schrifttum vorhandenen Angaben aufgestellten Diagramm des Systems Fe-O widersprechen gewisse Resultate bzgl. der Lage des Homogenitätsgebietes des metall., O-haltigen Fe bzw. FeO, die neuerdings von SCHENK u. DINGMANN (C. 1928. I. 1515) erhalten wurden. Diese gänzlich abweichenden Ergebnisse sind wahrscheinlich auf den Einfluß einer gewissen Menge Al_2O_3 in fester Lsg. zurückzuführen. Es wird hervorgehoben, daß die wahre L. von O_2 in Fe im reinen System Fe-O tatsächlich so gering sein muß, wie man es bisher angenommen hat. Es ist demnach kaum möglich, diese geringe Löslichkeit als durch Fremdstoffen (wie MgO) vorgetäuscht anzunehmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 231—38. Stockholm, Metallograph. Inst.) WILKE.

Rudolf Schenck und Th. Dingmann, *Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1928. I. 1516.) 7. *Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen*. Es handelt sich um Ausführungen zu dem Artikel von C. BENEDICKS u. H. LÖRQUIST (vorst. Ref.). Vff. haben orientierende Aufbauverss. angestellt, bei denen von absolut O_2 -freien Fe-Präparaten ausgegangen wurde u. auf die CO_2 einwirkte. Die Aufbauverss. liefern die untere Grenze für die Werte der O_2 -Konz. des Oxoferrits. Die Verss. beweisen, jetzt schon, daß die O_2 -Aufnahme weit über die Grenze hinausgeht, die BENEDICKS u. LÖRQUIST annehmen. Endgültige Ergebnisse werden noch mitgeteilt werden. Zum Schluß folgen einige Bemerkungen über die Beständigkeit der Cementitpräparate. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171. 239—57. Münster, Univ.) WILKE.

Thomas Gibson Pearson und Percy Lucock Robinson, *Über die Reaktion zwischen monohydratischem Ferrioxyd und Schwefelwasserstoff bei 100°*. (Vgl. auch ROBINSON, SAYCE u. STEVENSON, C. 1928. II. 698.) Eisenoxydhydrat von 89% Fe_2O_3 , aus FeCl_3 u. NH_3 -Lsg. hergestellt, 4—5 Tage bei 100° getrocknet u. frei von anderen metall. Verunreinigungen, ging bei Behandlung mit H_2S bei Zimmertemp. in ein Eisensulfid von nicht konstanter Zus. über. Bei einer Reaktionstemp. von 100° ist das Resultat ein eindeutigeres, das Prod. ist ein schwarzes Material, welches sich an der Luft oxydiert, aber nicht pyrophor ist, solange nicht durch CS_2 -Behandlung eine dünne Schicht freien Schwefels entfernt wird, welche, offenbar infolge Absperrung gegen Luft, die Beständigkeit verursacht. Festgestellt wurden Gesamt-Fe u. Gesamt-S, in CS_2 l. S, in 10%ig. HCl unl. Teil, in kochender wss. KCN unl. Teil u. durch 10%ig. HCl freiwerdender S. Das Verhältnis Sulfid/Oxyd zeigte nahezu vollständige Umwandlung in Ferrisulfid an. Die mittlere Zus. war: Freier S 2,44%, FeS_2 7,83%, Fe_2S_3

69,40%, FeS 9,76%, unverändertes $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 7,48%, Feuchtigkeit 1,55%; die fehlenden 1,5% sind auf die Unzuverlässigkeit der Berechnung des Fe zurückzuführen. Der freie S verdankt seine Entstehung dem an der Oberfläche des Oxyds adsorbierten O_2 , welcher auch bei längerem Waschen mit H_2 unroduziert bleibt. Die primäre Rk. führt zur Bldg. von Ferrisulfid; ein Teil dieses Fe_2S_3 zers. sich unter Bldg. äquivalenter Anteile von Disulfid u. Monosulfid; der Unterschied im Mengenverhältnis von FeS_2 u. FeS ist wahrscheinlich auf die leichte Löslichkeit des ersteren in Säure zurückzuführen, wenn es im feinverteilten Zustand vorliegt. (Journ. chem. Soc., London 1928. 814—23. Newcastle-upon-Tyne, Durham Univ., Armstrong Coll.)

BLOCH.

G. Agde und Fr. Schimmel, *Über den Existenznachweis des Eisenchlorürhexahydrats*. Die Existenz des von LESCOEUR zuerst beschriebenen, von SABATIER bestrittenen Salzes $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird sichergestellt durch Reindarst. dieses Salzes. Es wird in Form ferriferer gelbgrüner Kristalle erhalten, wenn man eine bei ungefähr 10° gesätt. neutrale FeCl_2 -Lsg. tief abkühlt u. — da die Lsgg. sehr stark zur Übersättigung neigen — an den Becherwandungen kratzt. Der Umwandlungspunkt des Hexahydrats in Tetrahydrat liegt bei $12,3^\circ$. Auch aus salzsaurer Lsg. kann man das Hexahydrat durch Kristallisation abscheiden, wenn beim Einleiten von HCl die Temp. des Umwandlungspunktes nicht überschritten wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 111—14. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

BLOCH.

V. Macri, *Verhalten des Eisenchlorides gegenüber einigen Säuren und Salzen*. Eisenchloridlg. entfärbt sich auf Zusatz von verd. H_2SO_4 u. HNO_3 . Die Färbung erscheint wieder bei Zusatz von NaCl. Essigsäure ist ohne Einfluß: Ameisensäure entfärbt rasch, Weinsäure ist unwirksam, Citronensäure verstärkt die Färbung, Valeriansäure gibt einen volum., pulverigen ziegelroten Nd., während die Fl. farblos wird. 3%/ig. H_3PO_4 bringt die Farbe allmählich zum Verschwinden, auf Zusatz von HCl erscheint sie wieder, um bei weiterem Zusatz von H_3PO_4 wieder zu verschwinden. Eine Lsg. von Na_2HPO_4 mit einem Tropfen Methylorange gefärbt gibt auf Zusatz eines Tropfens FeCl_3 sofort eine rote Färbung, welche auch bei Säureüberschuß nicht verschwindet u. allmählich einen reichlichen Nd. gibt. Monocalciumphosphat gibt in Ggw. von Methylorange u. FeCl_3 eine rein rote Farbe, bei zweibas. Phosphat genügen 2—3 Tropfen FeCl_3 für eine dauernde saure Rk., mit dreibas. Phosphat bleibt die Rk. alkal. Diese Beobachtungen können zur Erkennung u. Differenzierung der Phosphorsäure u. deren Salzen in Ggw. anderer Säuren verwendet werden. (Boll. chim. farmac. 66. 739—40.) OTT.

R. Weinland und Hermann Holtmeier, *Über Ferrinickel- usw. -acetate und über ein sehr basisches kristallisiertes Ferriacetat*. Nach WEINLAND u. HÖHN wirken Na-Acetat u. tiefschwarzes Eisenbromid, das eine Verb. von 2 Moll. Eisen-(3)-bromid mit 1 Mol. Eisen-(2)-bromid vorstellt, aufeinander unter Bldg. einer kristallisierten dunkelbraunen Verb., welche zwei- u. dreiwertiges Fe u. Essigsäurereste enthält, aber frei von Na u. Br ist. Analoge Acetate bilden sich bei Ersatz des zweiwertigen Fe durch zweiwertiges Ni, Co u. Mn, sie stellen sich dar als Verbb. von je 1 Mol. Ni-Acetat mit 1 Mol. des bas. Ferriacetats $\text{Fe}_2\text{ac}_6(\text{OH})_3$ [$\text{ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$], nämlich als I. *Ferrinickelacetat*, $\text{Fe}_2\text{ac}_6(\text{OH})_3 + \text{Niac.} + 6\text{H}_2\text{O}$, erhalten aus $\frac{2}{100}$ Mol. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\frac{1}{100}$ Mol. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in W. u. $\frac{1}{10}$ Mol. $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ in W.; braunschwarze Krusten mit grünem Oberflächenschimmer oder hellrotbraunes Pulver mit gelblichem Strich; I. in Pyridin, II. *Ferrikobaltacetat*, $\text{Fe}_2\text{Coac}_6(\text{OH})_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ u. III. *Ferrimanganacetat*, $\text{Fe}_2\text{Mnac}_6(\text{OH})_3 + 5\text{H}_2\text{O}$; braunschwarze Krusten. Auch Zink-, Cadmium- u. Magnesiumacetat können an die Stelle des Ni-, Co- u. Mn-Acetats treten. Da das Mg meist als Kation in Verb. eintritt u. nach den Vf. das wahrscheinlich auch hier der Fall ist, stellt sich die Konstitution dieser Verb. folgenderart dar: Das dem Mg etc. gegenüberstehende Anion enthält 1. den Hexaacetatotrihydroxotriferrikomplex u. die beiden Essigsäurereste des Mg- etc. Acetats, es sind also *Octaacetatotrihydroxotriferrisalze*. IV. *Ferrizinkacetat* [$\text{Fe}_2\text{zac}_6(\text{OH})_3$]Zn + $5\text{H}_2\text{O}$; bräunlichrot, mikrokristallin.; V. *Ferricadmiumacetat* [$\text{Fe}_2\text{cac}_6(\text{OH})_3$]Cd + $7\text{H}_2\text{O}$; u. VI. *Ferrimagnesiumacetat* [$\text{Fe}_2\text{mac}_6(\text{OH})_3$]Mg + $10\text{H}_2\text{O}$, blaßziegelrote Pulver; werden aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u. den Nitraten von Zn, Cd u. Mg hergestellt. — Ferriacetat vereinigt sich mit Ni-, Co- u. Zn-Acetat außer im Verhältnis 1:1 auch im Verhältnis 3:4, nämlich in Lsgg., in welchen das Acetat des zweiwertigen Metalls stark vermehrt ist. Die aus den Nitraten gebildeten Verbb. VII., VIII. u. IX. werden als Salze hochkomplizierter Acetato-Anionen angesehen, wie VII. [$\text{Fe}_2\text{zac}_6(\text{OH})_3$]Zn + [$\text{Fe}_2\text{zac}_6(\text{OH})_3$]Ni + $23\text{H}_2\text{O}$, *Ferrinickelacetat* (3 Fe: 4 Ni), klein kristallinisches, hellbraunes Pulver; wird von Methylalkohol zu Dimethoxyferriacetat zersetzt; VIII. *Ferrikobaltacetat* (3 Fe: 4 Co) = [$\text{Fe}_2\text{zac}_6(\text{OH})_3$]Co + $23\text{H}_2\text{O}$; schmutzigbraunes Pulver;

IX. *Ferrizinkacetat* ($3\text{Fe}_3 : 4\text{Zn}$) = $[\text{Fe}_3\text{ac}_{26}(\text{OH})_9]\text{Zn}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$, blaßrotes Pulver. VII. u. VIII. l. sich in Pyridin zu Verb. X. u. XI., welche ebenfalls Ni- bzw. Co-Salze komplexer Triferriacetatanionen — mit Sauerstoffatomen neben Hydroxyl im Komplex — vorstellen. X. u. XI. $[\text{Fe}_3\text{ac}_6(\text{OH})\text{O}] + [\text{Fe}_3\text{ac}_2\text{O}_2] + 3\text{Ni}(\text{Co})\text{ac}_2 + 12\text{Pyr.}$, viel-flächige, in der Aufsicht schwarze Krystalle; l. in W. u. Pyridin mit roter Farbe. Eine X. u. XI. entsprechende Verbindungsreihe mit Benzoesäure an Stelle von Essigsäure, XII. u. XIII. *Ferrinickelbenzoat* + *Pyridin* $2[\text{Fe}_3\text{benz}_6(\text{OH})_3] + 3\text{Mg}(\text{Ni})\text{benz}_2 + 12\text{Pyr.}$, olivgrün, scheidet sich aus Lsgg. des fleischroten, in W. unl. Ferribenzoats mit Lsgg. von Mg- bzw. Ni-Benzoat in Pyridin aus. — Wird eine konz. wss. Lsg. des Mg-Salzes VI. mit viel Na-Perchlorat oder Na-Nitrat versetzt, so wird in Form einer gelbbraunen kleinkrystallinen Verb. ein sehr bas. *Ferriacetat* der Zus. $\text{Fe}_3\text{ac}_4\text{O}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ gebildet. Seine Entstehung verdankt dieser Körper der unvollständigen Hydrolyse in der konz. Neutralsalzlsg., er wird daher auch erhalten, wenn eine konz. Na-Perchloratlsg. auf die gewöhnlichen Ferriacetate, welche Acetate des Hexaacetatotriferrikations sind, einwirkt, obgleich das Perchlorat dieses Kations zu erwarten gewesen wäre. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 49—62. Würzburg, Lab. f. angewandte Chem.) BLOCH.

Witalius Chlopin und Alexander Polessitsky, *Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Krystallisation radioaktiver Stoffe*. III. Mitt. *Die Verteilung des Radiums zwischen festem krystallinischem $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten, wässrigen Lösung bei $t^\circ = 0^\circ$ und bei $t^\circ = 35^\circ$* . (II. vgl. CHLOPIN, NIKITIN, C. 1927. II. 2656.) Die Verteilung des Ra, angewandt in Form einer Ra-haltigen wss. BaCl_2 -Lsg., zwischen festem BaCl_2 u. seiner neutralen gesätt. wss. Lsg. erfolgt formell streng nach dem BERTHELOT-NERNSTschen Verteilungssatz. Das Teilungsverhältnis K , berechnet nach $K = X \cdot q \cdot S / (I - X) \cdot p \cdot S$, worin X die Menge des in die feste Phase übergegangenen, $1 - X$ die in der resultierenden Lsg. gebliebene Menge des Ra, q das Gew. des fl. Lösungsm., S sein Vol.-Gew., p das Gewicht des festen Lösungsm. u. S_1 ihr Vol.-Gew. bedeutet, bleibt bei konstanter Temp. u. konstanter Zus. der fl. Phase auch bei großen Schwankungen der relativen Mengen der beiden Lösungsmm. innerhalb der Grenzwerten streng konstant. Die Vergrößerung der Konz. des Ra-Salzes übt in weiten Grenzen ($2 \cdot 10^4$ -mal) auf die Teilungskonstante K keinen Einfluß aus. K hängt von der Temp. ab, der Temp.-Koeffizient für das System BaCl_2 , RaCl_2 u. H_2O beträgt im Intervall $0-35^\circ$ $-0,516$ pro Grad, im Intervall $35-57,5^\circ$ $-0,275$ pro Grad. Die fraktionierte Krystallisation der Chloride verläuft um so erfolgreicher, je niedriger die Temp. ist, bei welcher die Krystallisation vor sich geht. Das Gleiche gilt für die Bromide, der Temp.-Koeffizient des Systems BaBr_2 , RaBr_2 u. H_2O beträgt zwischen 0 u. 25° $-0,224$ pro Grad. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 310—20. Leningrad, Inst. f. Radiumforsch.) BLOCH.

W. A. Roth und O. Schwartz, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an gewöhnlichem und an Uran-Bleichlorid*. Während FAJANS u. Mitarbeiter (C. 1916. II. 214) das II. Nitrat von unreinem Pb de uranio mit gewöhnlichem Salz verglichen, untersuchen die Vff. reinstes PbCl_2 de uranio (At.-Gew. 206,05; HÖNIGSCHMID u. BIRCKENBACH, C. 1923. I. 1439). — Alle Lsgg. werden genau analysiert. *D. von PbCl_2 comm.* $5,909 \pm 0,001$ (höher als in Literatur angegeben), von PbCl_2 de uranio $5,884 \pm 0,001$; Mol.-Vol. ident. für beide $47,07$ ccm. Die D.D. von fast gesätt. Lsgg. werden auf 5 Einheiten der sechsten Stelle bestimmt. *Mol.-Vol. in Lsg.* $22,3_3$ u. $22,3_6$. Die *Brechungsvermögen* gleich- $^\circ/_{10}$ ig. Lsgg. sind nach den Messungen mit dem LÖWESchen Interferometer ein wenig verschieden, die *Mol.-Refraktionen* aber gleich: $27,8_6$ u. $27,8_3$, was befriedigend mit anderen Messungen zusammengeht. Die *molekularen Leitvermögen* fast gesätt. Lsgg. unterscheiden sich um $1^\circ/_{100}$, die *Fällungswärmen* als Chromat sind $+11,16 \pm 0,01$ kcal. für PbCl_2 comm., $+11,17$ kcal für PbCl_2 de uranio. Wo Unterschiede vorhanden sind, streifen sie die Vers.-Fehler. — Über die Methodik, mit einem kleinen Calorimeter (Wasserwert ca. 120) u. kleinen Temp.-Änderungen ($1/4^\circ$) genau zu messen, wird kurz berichtet: Der das Calorimeter umgebende Luftmantel muß durch einen Luftstrom ganz konstant temperiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1539—45. Braunschweig, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

A. Thiel und H. Luckmann, *Studien über das Indium*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1910. II. 140.) Früher benutzte In-Quellen zeigten bei neuerer Unters. keinen oder nur ganz geringen In-Geh., so der „Bleirauch“ der Clausthaler Silberhütte, das „Zementkupfer“ von Oker, der Flugstaub der Herzog Julius-Hütte bei Goslar, der Flugstaub der Verschmelzung von Rammelsberger gemischten Pb-Cu-Zn-Erzen in Oker u. der

Flugstaub vom Oberschles. Farbwerk in Idaweiche. Einen etwas höheren Geh. (0,04%) wies neben Tl ein hauptsächlich aus Cd bestehender Metallschlamm auf, der in Idaweiche bei Reinigung der zur Lithoponherst. verwendeten Zn-Salze anfiel. — Zur Abscheidung kleiner Mengen von In in Ggw. von viel Cd fällt man ersteres zweckmäßig nach Neutralisation mit Soda mittels BaCO_3 aus. Die elektrolyt. Abscheidung des In ist als Hilfsmittel zur Gewinnung des reinen Metalls wertvoll, stellt aber keine analyt. Methode vor. Auch die Fällung als Hydroxyd u. Wägung als Oxyd In_2O_3 ist keine Präzisionsmethode, weil das (notwendigerweise) nur schwach geglähtes Oxyd noch etwas W. zurückhält. Frisch gefälltes In-Hydroxyd ist voluminös, schleimig, wird aber beim Stehen in der Kälte oder beim Digerieren auf dem Wasserbade körnig u. gut filtrierbar; es ist merklich l. in konzentrierteren Ammoniaklsgg. unter Bldg. einer Komplexverb. Einwandfreie analyt. Ergebnisse erhält man, wenn man das Oxyd durch Schwefelung mittels H_2S bei 350—450° oder S-Dampf (im CO_2 -Strom) in das Sulfid In_2S_3 überführt oder in verd., NH_4 -Acetat-haltiger Lsg. direkt mit H_2S als Sulfid fällt u. das entstehende Sulfid nach dem Waschen mit Ammoniumacetatlsg. (0,2-n.) u. Glühen mit S als Sulfid, das (im Gegensatz zum Oxyd) nicht merklich hygroskop. ist, wägt. — Gelbes *Indium-3-oxyd*, In_2O_3 , D. $6,75 \pm 0,01$, wird bei Berührung mit reduzierenden Gasen in der Hitze oder im Hochvakuum oberflächlich weiß. Dabei entstehen an kälteren Stellen dunkelfarbige Beschläge von *Indiumoxydul*, *Indium-1-oxyd*, In_2O ; dieses wird leichter erhalten durch Erhitzung von In_2O_3 im H_2 -Strom bei 500° u. Absublimieren bei 650—700 im Hochvakuum; es ist in dünner Schicht gelb, in dicker Schicht schwarz, spröde u. ziemlich hart, gegen W. in der Kälte beständig, in HCl l. unter H_2 -Entw.; D. $6,31 \pm 0,03$; beim Erhitzen an der Luft geht es unter plötzlichem Aufglühen in In_2O_3 über. Die bei der Red. von In_2O_3 bemerkbare helle bis farblose, schwerflüchtige Verb. ist wahrscheinlich *Indium-2-oxyd*, InO . Für die Existenz der von CL. WINKLER vermuteten Oxyde In_7O_9 u. In_4O_5 ließ sich keine Andeutung finden. — *Indium-3-sulfid*, In_2S_3 , ist je nach Herst. u. Behandlung von brauner oder roter Farbe, sublimiert bei etwa 850° merklich, vielleicht nach vorausgegangenem Zerfall in S u. In_2S u. schm. bei 1050° ($\pm 3^\circ$) mit schwarzer Farbe; D. der geschmolzenen Verb. 4,90. Dest. man S über auf 450° erhitztes In-Metall u. unterwirft die zerriebene schiefergraue M. bei 650—700° der Einw. des Hochvakuaums, so erhält man *Indium-1-sulfid*, In_2S , als flüchtige, in dünner Schicht gelbe, in kompakter M. schwarze u. metall. glänzende Verb. vom F. 653° ($\pm 5^\circ$) u. D. 5,92. Als Rückstand verblieb *Indium-2-sulfid*, InS , dessen Existenz auch durch ein Maximum in der Kurve der FF. u. der Sinterungspunkte sichergestellt ist. — Die Betrachtung der Farbabstufungen macht die Existenz auch eines Sulfids In_4S_5 wahrscheinlich. In_2O u. In_2S erwiesen sich als ziemlich stark, InO u. InS in viel geringerem Grade paramagnet. In_2O_3 u. In_2S_3 sind magnet. indifferent. Merkwürdigerweise stimmen die Röntgen-Interferenzbilder aller sechs Verb. überein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 353—71. Marburg, Univ. Physik.-chem. Inst.)

BLOCH.

G. Malquori, *Die Systeme: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°.* (Vgl. C. 1928. II. 517.) Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Daten von GLADSTONE u. SAUNDERS (C. 1923. III. 1440) zeigt, daß die Löslichkeitserhöhung des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durch das Alkalinitrat mit dem Radius des Kations steigt. Die Zunahme der Löslichkeitserhöhung mit sinkender Temp. weist auf die Existenz von Komplexverb. hin. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 495—96. Rom, Univ.) KRÜ.

Richard Lorenz und Hans Adler, *Über Dichten von Mischungen aus CdCl_2 und KCl im Schmelzflusse.* (Vgl. LORENZ, FREI, JABS, C. 1908. I. 1132.) Der Senkkörper, bestehend aus einem Quarzgefäß, das mit Eisenstücken im Innern beschwert war, war an einer analyt. Wage mittels Pt-Ir-Drahtes befestigt, die sich 1 m über dem Ofen (Kreuzofen von LORENZ) befand. Als Gefäßmaterial diente Supremaxglas. Vier Mischungen mit 20, 40, 60 u. 80 Mol.-% CdCl_2 , wurden untersucht; bei CdCl_2 -reicheren Schmelzen war ein Rauchen infolge Verdampfens dieses Salzes zu bemerken. Die in einer Tabelle zusammengestellten Messungen ergeben bei graph. Auftragung, daß die Abhängigkeit der Dichte von der Konz. bei konstanter Temp. nahezu linear verläuft. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 372—74. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physik. Chem.)

BLOCH.

William Hume-Rothery, *Das System Natrium-Zinn.* Das Gleichgewicht wurde mittels therm. u. mkr. Verff. untersucht mittels einer ähnlichen Anordnung wie bei den Ca-Sn-Legierungen. Geschmolzen wurde im N_2 -Strom in Hartglasröhren, bei Na-reicheren Legierungen in Pyrexglasapp.; das Thermopaar bestand aus Almel-Chromel,

die Hülle war eine zur Capillare ausgezogene Hartglasröhre, bei Sn-reicheren Legierungen ein Quarzrohr mit Alundum-Zement-Überzug. — Die Resultate stimmen zum großen Teil mit den von MATHEWSON (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 46. 94) überein, sind aber durch Anlaß- u. Abschreckverss. (mit in Kupferformen in N_2 -Atmosphäre gegossenen Drähten von sehr feiner Struktur) präziser gestaltet u. erweitert worden. Beim mkr. Verf. wurden Schleifen, Polieren u. Photographie unter Öl ausgeführt. — Für die Analyse — Sn wurde als SnO_2 , Na als Na_2SO_4 gewogen — wurden bei zinnreichen Legierungen vollständige Gießstäbchen verwendet, für Legierungen mittlerer Zus. unter Bzl. zerkleinerte Proben, dessen Bzl. unter W. weggekocht war. Legierungen mit mehr als 44% Na enthalten stets freies Na u. können nicht gepulvert werden; für sie wird Na abgewogen. Ein einfacher App. gestattet, Na im N_2 -Strom von der Kruste durch Filtration zu trennen u. in einem Röhren sogleich *oxydfrei* u. zum Abwiegen bereit zu erhalten.

Das System ist sehr kompliziert. Die Abkühlungskurve, von der Seite des Sn (F. 232°) ausgehend, fällt bei Zugabe von Na zu einem eutekt. Punkt bei 220—221° (eutekt. Mischung 4 Atom-% Na), steigt dann steil an mit mehreren Knicken zu einem wohl definierten Maximum mit 50 Atom-% entsprechend der Verb. $Na-Sn$. Bei 305° wird die Verb. $NaSn_2$ gebildet durch eine peritect. Rk. zwischen $NaSn$ u. Liquidus. Es folgen zwei deutliche Haltepunkte bei 225—226° u. bei 228—229°; von hier steigt der Liquidus steil bis 289°, wo sich ein Knick findet; in Übereinstimmung damit zeigt die Abkühlungskurve hier einen zweiten, wenig deutlichen Haltepunkt, einen deutlicheren dann bei 307°. Keiner dieser vier Haltepunkte (307°, 289°, 229°, 226°) entsprach einer bei konstanter Temp. erstarrenden Legierung, alle waren auf peritect. Rkk. zurückzuführen. Hier zur Entscheidung über die Bldg. von Verbb. herangezogene Anlaßverss. ergaben, daß bei niedrigem Na-Zusatz im Sn keine festen Lsgg. abgeschieden, sondern Verbb. gebildet werden. Verb. $NaSn_2$ wird bei 307° gebildet; Verb. $NaSn_3$ bei 289° aus $NaSn_2$ u. Liquidus, Verb. $NaSn_4$ bei 229° aus $NaSn_3$ u. Liquidus u. Verb. $NaSn_6$ bei 226° aus $NaSn_4$ u. Liquidus. Keine dieser Verbb. schm. bei konstanter Temp., sondern sie entsprechen peritect. Rkk., welche ausgedehnte Zerss. beim Schmelzen anzeigen. — Im Gebiet der Legierungen mittlerer Zus. entspricht die Verb. $NaSn$ einem wohldefinierten Maximum auf der Liquiduskurve mit dem F. 578°. Diese Verb. erleidet eine polymorphe Umwandlung bei 483°. Die Kurve fällt dann steil bis zu einem deutlichen Knick 479—480°, bei welcher die Verb. Na_4Sn_3 erstarrt (konstanter F. 479°). Die Abkühlungskurve ist hier undeutlich wegen der Unterkühlung infolge der Umwandlung $\alpha-NaSn \rightleftharpoons \beta-NaSn$, fällt dann zum eutekt. Punkt mit 62 Atom-% Na u. 441°; steigt dann wieder steil an zu einem Maximum bei 478°, bei welcher Temp. die Verb. Na_2Sn konstant schm. Verb. Na_4Sn_3 ist nur stabil über 357°, unterhalb dieser Temp. erleidet sie nicht eine polymorphe Umwandlung (MATHEWSON), sondern spaltet sich auf nach der reversiblen Rk.: $Na_4Sn_3 \rightleftharpoons 2 NaSn + Na_2Sn$. — Bei den Na-reichen Legierungen (66,6—100 Atom-% Na) fällt die Kurve vom Erstarrungspunkt von Na_2Sn auf 408°, bei welcher die Verb. Na_4Sn konstant schm. (ohne Maximum, nur Knick in der Kurve!) u. geht von hier steil abwärts zum F. des reinen Na. In der Region 360—380° zeigt ein schwacher Haltepunkt die — durch genaue Aufnahme von Abkühlungskurven u. Anlaßverss. sichergestellte — Verb. Na_7Sn an; sie existiert nur im festen Zustand u. zers. sich beim Erhitzen über 377° in ein Gemisch der Verbb. Na_4Sn u. Na_2Sn . — Für die Existenz irgend welcher fester Lsgg. wurden keine Anzeichen gefunden.

Diese neun Verbb. Na_4Sn , Na_5Sn , Na_6Sn , Na_7Sn , Na_8Sn , $NaSn$, $NaSn_2$, $NaSn_3$, $NaSn_4$ u. $NaSn_6$ sind sämtlich entschieden metall., elektrizitätsleitend, am wenigsten metall. aussehend ist das bläulichschwarze Na_6Sn von D. 2,94. Die metall. Eigg. solcher Verbb. zeigen an, daß einige der Valenzelektronen nicht in stabilen Okteten oder anderen Gruppen gebunden sind, sondern loser gehalten bleiben. $NaSn_3$ u. $NaSn_4$ stellen sich als Koordinationsverbb. des Na-Ions mit 4 bzw. 6 Atomen, welche die positiv geladenen Ionen umgeben u. so bleibt das eine freie Valenzelektron, um der Verb. die metall. Eigg. zu erteilen. Für die anderen Verbb. muß die Elektronenstruktur vorläufig hypothet. bleiben. (Journ. chem. Soc., London 1928. 947—63. Oxford, Magdalen-Coll.)

W. Broniewski und L. Sliwowski, *Über die Struktur der Zinn-Antimon-Legierungen*. Nach den verschiedensten Methoden — elektr. Leitfähigkeit, deren Temp.-Koeffizient, thermoelekt. Kraft u. ihre Temp.-Änderung, EK. der Auflösung, Ausdehnungskoeffizient u. seine Temp.-Änderung, Härte, Mikrophotographie u. therm.

BLOCH.

Analyse mit photograph. Aufnahme der Erstarrungskurven — wird in *Sn-Sb-Legierungen* als einzige Verb. Sn_3Sb_2 nachgewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1615—16.)

R. K. MÜLLER.

Georges Denigès, *Zu dem Artikel von Dr. A. Verda, Lugano: „Eine neue Molybdänverbindung usw.“* (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 56—63. — C. 1928. I. 2920.)

L. JOSEPHY.

A. Verda, *Die Cöruleo-Molybdänverbindung von Denigès.* (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux 66. 63—69. — C. 1928. I. 2920.)

L. JOSEPHY.

Samuel J. Kiehl und David Hart, *Die Reduktion von Niobsäure.* I. Nach einer ausführlichen Übersicht über die bisherigen Verss. zur Red. von Nb_2O_5 wird eine Modifikation der Verf. von HALL u. SMITH (C. 1905. II. 1161. 1779) bzw. BALKE u. SMITH (C. 1909. I. 431) zur Reindarst. von Nb_2O_5 gegeben; das erhaltene Prod. enthält nach dem Trocknen bei 50° noch $17,5\%$ W. (a); eine Sonderbehandlung durch Waschen mit A. u. Ä. sowie Trocknen im Vakuum über $CaCl_2$ ergab Präparate mit $15,28\%$ W. (b). Gesätt. Lsgg. von a in konz. H_2SO_4 bei 25° enthielten $8,34\%$ Nb_2O_5 , $88,11\%$ H_2SO_4 u. $3,55\%$ W.; die D. der Lsg. ist 1,85; daraus ergibt sich, daß sich etwa 15 g Nb_2O_5 in 100 ccm H_2SO_4 auflösen. b ergab ähnliche Werte. — Verdünnt man solche Lsgg. ohne besondere Vorsicht mit W., so bildet sich ein Nd.; kühlt man dagegen beim Verdünnen sorgfältig, so kann man z. B. 0,038-mol., völlig klare Lsgg. erhalten, solange die Lsg. an H_2SO_4 mindestens 3-molar ist; solche Lsgg. halten sich 3 Tage ohne jede Trübung. Bei größerer Säurekonz. lassen sich entsprechend größere Mengen Nb_2O_5 in Lsg. halten. — Red.-Verss. auf chem. Wege führten zu einer Methode zum qualitativen Nachweis von Nb; diese beruht auf der Farbänderung einer schwefelsauren Lsg. mit Zn-Metall; in der angegebenen Anordnung gestattet sie, Nb in 0,00032-molarer Lsg. bei Ggw. von viel Ta nachzuweisen. — Zur elektrolyt. Red. diente wegen seiner hohen Überspannung Hg als Kathode. Die benutzte Apparatur ist ausführlich beschrieben; Anode ist ein Pt-Blech; Anolyt H_2SO_4 , die auf dieselbe Konz. gebracht ist wie der Katholyt (0,025-mol. Nb_2O_5 -Lsg. in 3-, 6- u. 10-mol. H_2SO_4 -Lsg.). Stromstärke 0,003 Amp./qcm. Nach etwa 8 Stdn. war die Red. in den dreiwertigen Zustand zu $99,80$ — $99,96\%$ beendet (Titration durch Oxydation mit $KMnO_4$ u. Best. des nicht umgesetzten $KMnO_4$ mit $FeSO_4$; alles unter H_2). Solche reduzierten Lsgg. sahen blau aus, wenn 3-mol. H_2SO_4 benutzt war, u. braun, wenn die Konz. der Säure 6- bzw. 10-molar war. Verdünnen der braunen führte zu blauen Lsgg. — Beim Vermischen von Nb (III) mit Nb(V)-Lsg. trat in dem gegen $KMnO_4$ -gemessenen Red.-Grad keine Änderung ein. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1608—20. New York, Columbia Univ.)

KLEMM.

E. H. Reerink, *Über die Herstellung von reinem Platin.* Dickere Drähte aus kompaktem u. — bei entsprechenden Maßnahmen — auch reinem Pt werden gewonnen, wenn ein dünner Pt-Draht als Kern im Dampf einer flüchtigen Pt-Verb. erhitzt wird auf eine Temp., bei welcher diese Verb. unter Pt-Abscheidung zersetzt wird. Als flüchtige Verb. findet Verwendung *Platincarbonylchlorid*, das auf folgende Weise hergestellt wird: Man tränkt Asbestwolle mit konz. $PtCl_4$ -Lsg., füllt diese in ein vertikales Glasrohr über eine Porzellanfilterplatte, leitet bei 300° 2 Stdn. lang CO_2 , dann bei 250° einen CO-Strom ein u. schm. das im unteren Teil der Röhre angesammelte Prod. zu einer kompakten Masse zusammen. Wird dieses nicht einheitliche, sondern aus einem Gemisch der bekannten Pt-Carbonylchloride bestehende — Rohprod. im Hochvakuum erhitzt, gibt es bereits bei 50° Gas ab. Über 160° zersetzt sich die am wenigsten CO haltende Verb. $PtCOCl_2$ — die CO-reicheren sind wohl etwas flüchtiger — in $PtCl_2$, oberhalb 300° unter Abscheidung von Pt. Zur Pt-Fixierung auf dem Draht erhitzt man bei etwa 600° u. hält durch Abpumpen der Zerfallsprod. (CO , Cl_2 u. $COCl_2$) den Druck im Raum auf 0,02—0,1 mm. Das Pt ist weich, kann durch Ziehen oder Polieren glatt u. glänzend gemacht werden, vor allem aber ist es ganz rein (Temp.-Koeff. des elektr. Widerstands $3,92 \cdot 10^{-5}$!), da das Carbonylchlorid leicht frei von anderen Platinmetallen erhalten wird. — Nach diesem Verf. können auch anders geformte Gegenstände, ferner W-, Mo- oder Ni-Drähte mit Pt überzogen werden. Ferner werden so Rh, Ir, Os, Ru u. Au aus ihren Metall-Kohlenoxyd-Halogenverb. gewonnen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 178. 45—48. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabr.) BLOCH.

F. Krauss und G. Schrader, *Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle.* II. *Die Cyanverbindungen des Rutheniums.* Das sogenannte „blaue Rutheniumcyanid“, rein erhalten durch Erhitzen von Kaliumhexacyanoruthenoat mit H_2SO_4 zum Sieden u. Auswaschen des Nd. mit NH_4Cl -Lsg., H_2SO_4 u. W., hat die empir. Formel

$Ru_2(CN)_5 \cdot H_2O$. Aus der Lsg. in h. konz. NH_3 konnten die Vff. gewinnen eine braunschwarze Verb. von der empir. Zus. $Ru_2(CN)_5 \cdot 5 NH_3$, deren Lsg. in W. wieder mit Schwermetallen wl. Verb. gibt, welche 1 Äquivalent des betreffenden Metalles enthalten: NH_4 -Salz, $NH_4[Ru_2(CN)_5 \cdot 4 NH_3]$, gelbbraun; $Ni[Ru_2(CN)_5 \cdot 4 NH_3]_2 \cdot 7 H_2O = [Ni(H_2O)_6] \cdot [Ru_2(CN)_5(NH_3)_4] \cdot H_2O$, hellgrün, mikrokristallin. $Cu[Ru_2(CN)_5 \cdot 4 NH_3]_2 \cdot 5 H_2O = [Cu(H_2O)_4] \cdot [Ru_2(CN)_5(NH_3)_4]_2 \cdot H_2O$, schokoladenbraun, kristallin.; Ammoniakat des $Cu[Ru_2(CN)_5 \cdot 4 NH_3]_2 \cdot 4 NH_3 = [Cu(NH_3)_4] \cdot [Ru_2(CN)_5(NH_3)_4]_2$, hellbraunes Krystallmehl. — Ru kann in Cyaniden auch dreiwertig auftreten. Rutheniumcyanid, $Ru(CN)_3 \cdot H_2O$ wird hergestellt durch Einleiten von Chlor in die wss. Lsg. des Kaliumhexacyanoruthenoats bis zur Rotbraunfärbung der Lsg. u. Zusatz von Schwefelsäure; schwarzgrünes, kristallines Pulver; unl. in Säuren u. Alkalien, l. in h. konz. NH_3 zur Verb. $[Ru(CN)_3 \cdot 1 H_2O \cdot 2 NH_3]$, die schwarze, stark glänzende Flitter bildet. Beide Verb., mit der Koordinationszahl 4 u. 6 des Ru, sind wohl Nichtelektrolyte. — Am Schluß wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten über die Cyanverb. des Ru gegeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 63—72. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

BLOCH.

William Martin Blanchard, A laboratory manual in general chemistry. Garden City, N. Y.: Doubleday. (205 S.) \$ 1.25.
G. Rumeau, Cours de chimie. T. II. Métaalloïdes. Paris: Delagrave 1928. (179 S.) Br. 20 fr.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Ian G. Rawlins, *Einige moderne Anschauungen in der Krystallographic*. Besprechung der Arbeiten von GOLDSCHMIDT, PAULING u. a. u. Anwendung auf die Krystallographic. (Science Progress 23. 106—17.)

ENSZLIN.

Wilhelm Eitel, *Die Konstitution der Silicate*. (Vgl. C. 1928. I. 834.) Bericht über neuere Arbeiten über die Konstitution der Silicate. (Naturwiss. 16. 421—23. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforschung.)

ENSZLIN.

L. Royer, *Experimentaluntersuchungen über die Epitaxie oder die gegenseitige Orientierung von Krystallen verschiedener Stoffe*. Die bisher bekannten Beispiele von Epitaxie bei Krystallen der gleichen Symmetrie ergaben eine Anordnung derart, daß die gleichen kristallograph. Richtungen bei beiden parallel waren. Sie entstanden, durch annäherndes Zusammenfallen einer ein- oder mehrfachen Symmetrieebene bei beiden Arten. NH_4Br u. NH_4Cl kristallisieren orientiert auf $NaCl$, KCl u. Bleiglanz. Die orientierte Anordnung findet dabei aber nur auf bestimmten bevorzugten Flächen statt u. zwar so, daß die Parameter mit angenähert gleichen Werten dieselbe Richtung haben. Die einseitige Orientierung von NH_4J auf Glimmerspaltflächen zeigt, daß die Epitaxie die Symmetrie einer Schicht von Molekülen einer rechteckigen Ebene anpassen u. so eine Symmetriegleitebene im Krystall vortauschen kann. Wasserfreies $NaBr$ kristallisiert auf Bleiglanz orientiert. Dies ist der erste Fall, daß der Objektträger die chem. Natur des Nd. beeinflusst, welche beide gleiche Atomanordnung haben. Die Epitaxie wird durch 3 Faktoren bestimmt. 1. Die geometr. Anordnung der Atome in beiden Gittern, so daß einfache oder mehrfache Zwillingsebenen bei beiden Stoffen gleich sind. 2. Die Polarität der Bausteine bei beiden Stoffen u. 3. die Art der Bindung der Krystallbausteine untereinander. Die neuen Beispiele von Epitaxie sind: $NaCN$ auf $NaCl$; $AgCl$ auf KCl ; $AgCl$ u. $AgBr$ auf $NaCl$; $LiCl$, $LiBr$, KF u. $NaCl$ auf MnS ; $AgCl$, $NaCl$, RbF , $AgBr$, $NaBr$, CsF , LiJ , KCl , NJ , $NaCN$ u. KCN auf Bleiglanz; $CuCl$ auf ZnS ; $NaNO_3$ auf allen Flächen des Calcits außer (100); $LiNO_3$, KNO_3 , $NaClO_3$ u. $NaBrO_3$ auf Calcit; $RbCl$, $RbBr$, RbJ u. NaJ auf Glimmer; KCl um 90° zu der bis jetzt bekannten Stellung, $LiNO_3$, $K_2Zn(CN)_4$, $K_2Cd(CN)_4$ u. $K_2Hg(CN)_4$ auf Glimmer; $K_2Zn(CN)_4$ auf KCl , KBr u. $RbCl$; NH_4Br u. NH_4Cl auf $NaCl$; NH_4Br u. NH_4Cl auf Bleiglanz, KJ auf der Fläche (111) des Calcits. Die Form der Krystalle wird durch die Epitaxie nicht beeinflusst. Die aufgewachsenen Krystalle wurden mit Hilfe der Lichtbrechungsmethode u. mittels Röntgenstrahlenanalyse untersucht. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 51. 7—159.)

ENSZLIN.

Ernst Wilke-Dörfurt, Julius Beck und Gaston Plepp, *Über das Vorkommen von Jod in Phosphatlagern*. (Vgl. WILKE-DÖRFURT, C. 1927. II. 443.) Jod fanden die Vff. bei Anwendung zweier ausführlich angegebener Aufschlußverf. (mittels Ätznatronlsg. oder Schwefelsäure) in Phosphatlagern, deren organogener Ursprung angenommen werden darf. Für die Annahme, daß Jod nicht in mineralogenen Phosphaten auftritt,

spricht, daß es den Vf. nicht gelang, einen (in W. wl.) Jodapatit zu erhalten, weder beim Zusammenschmelzen von Tricalciumphosphat mit KJ, noch aus Monocalciumphosphat, KJ u. J u. W. im Bombenrohr. Natürlicher *Apatit* enthält J höchstens in der Konz., in welcher es im Urgestein vorhanden ist. Die Jodgehalte einer Anzahl Phosphate aus allen Teilen der Welt schwanken zwischen 0,8 u. 95,1 mg/kg. Den höchsten Geh., 280,0 mg/kg, zeigt Limburger Phosphat, das ebenfalls als organogen anzusehen ist u. nicht (nach SAMOJLOFF) als zersetztes phosphathaltiges Eruptivgestein. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172. 344—52. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

BLOCH.

N. D. Costeanu und **Al. Kokoszinski**, *Beiträge zum Studium der Mineralien der Bukovina. Die Manganlagerstätten von Architza*. Beschreibung der Manganerze mit Analysen von Rhodonit, von kompaktem u. losem Psilomelan. (Buletinul Facultății de Științe din Cernăuți 2. 198. Sep.)

ENSZLIN.

René van Aubel, *Über die Kupferminerale von Haute-Lufira (Katanga, Belgischer Kongo)*. Beschreibung von 2 Mineralstufen aus Katanga mit Kupfererzen. Verbb. des As u. Sb fehlen hier diesen Erzen vollständig, dafür tritt Kupferglanz häufig auf. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 51. 161—65.)

ENSZLIN.

L. Thiébaud, *Über einen titanhaltigen Magnetit von den Antillen*. Der titanhaltige Magnetit von den Antillen ist u. Mk. betrachtet nicht homogen, sondern stellt eine schichtweise Verwachsung von Fe_3O_4 mit TiO_2 in Form des Anatases dar. Es wird durch HCl sehr leicht unter Bldg. eines TiO_2 -Skeletts zersetzt. Wahrscheinlich haben sich die Mineralien durch Verwitterung von Ilmenit gebildet. (Bull. Soc. Franç. Minéral. 51. 160—61.)

ENSZLIN.

Charles Snowden Piggot, *Der Radiumgehalt des Stone-Mountain-Granits*. 16 Messungen an Gesteinen des Stone Mountain Granits ergaben einen Geh. an Radium von $4,013-6,757 \cdot 10^{-12}$ g Ra pro g Gestein mit einem Mittelwert von $4,826 \cdot 10^{-12}$ g Ra. (Journ. Washington Acad. Sciences 18. 313—16.)

ENSZLIN.

Daniel Chalonge, *Untersuchung über die nächtlichen Schwankungen des Ozongehalts der Atmosphäre*. Von Oktober 1927 bis April 1928 hat Vf. die Dicke der Ozonschicht der oberen Atmosphäre gemessen, indem er an möglichst vielen Tagen u. Nächten den ultraviolethen Teil (von 3100—3250 Å) des Sonnen- bzw. Mondspektrums photograph. aufnahm. Aus den erhaltenen Werten, die tabellar. zusammengestellt sind, zieht er folgende Schlüsse: 1. Nachts ist der Ozongeh. niemals geringer als am Tage; 2. Die nachts gemessene Dicke der Schicht bewegt sich um einen mittleren Wert u. zeigt keine jahreszeitlichen Schwankungen. Man muß daher annehmen, daß die Bldg. u. die Schwankungen des Ozongeh. in der höchsten Schicht der Atmosphäre außer der ultraviolethen Sonnenstrahlung noch andere Ursachen besitzen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1856—58.)

AMMERLAHN.

E. A. Milne, *Der Calciumdruck in der Sonnenatmosphäre*. Vf. hält es gegenüber den Berechnungen von UNSÖLD (Ztschr. Physik 46 [1928]. 765) für richtiger, an Stelle des mittleren Drucks der Ca-Atome in der Chromosphäre der Sonne den Druck am inneren Ende dieser Sphäre zu berechnen, was unter Vernachlässigung des Strahlungsdrucks u. Schätzung aus dem Prod. der Sonnenschwere u. der M. der Ca-Atome/qcm einen Wert von $4,1 \cdot 10^{-5}$ at ergibt. Dieser Wert stimmt überein mit einem, den Vf. früher auf Grund der KRAMERSschen Theorie des Absorptionskoeffizienten in dem durch Aussendung von Photoelektronen erzeugten kontinuierlichen Spektrum berechnet hat. Es wird ein Schema der Verteilung von Ca, Ca^+ u. Ca^{++} in verschiedenen Niveaus gegeben. (Nature 121. 1017—18. Manchester, Univ.)

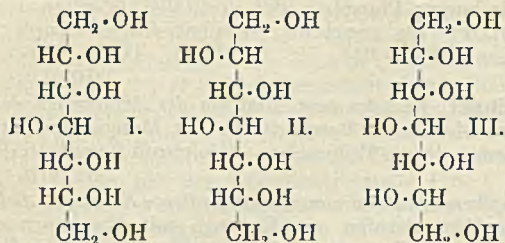
R. K. MÜLLER.

D. Organische Chemie.

Theodore E. Friedemann, *Die Wirkung von Alkali und Wasserstoffperoxyd auf Glyoxale*. Während Glyoxale mit Alkali allein 1 Mol. Säure geben, werden sie mit alkal. H_2O_2 unter quantitativer Bldg. von 2 Moll. Säuren so schnell oxydiert, daß bei überschüssig angewandter Lauge die Menge des Glyoxals nach wenigen Min. durch Rücktitration mit Säure bestimmt werden kann. Glyoxal gibt mit alkal. H_2O_2 2 Moll. Ameisensäure, Methylglyoxal je 1 Mol. Essigsäure u. Ameisensäure, Glyoxalcarbon-säure je 1 Mol. von wahrscheinlich Oxalsäure u. Ameisensäure, Trioson (Oxymethylglyoxal) wahrscheinlich Glykolsäure u. Ameisensäure. Das Trioson wurde unabhängig von EVANS u. WARING (C. 1927. I. 66) durch Oxydation von Dioxyaceton mit Cu-

Acetat während 7 Tagen bei Zimmertemp. erhalten. (Journ. biol. Chemistry 73 [1927]. 331—34. St. Louis, Dep. of Biol. Chem., Washington Univ. School of Med.) LOHMANN.

Gabriel Bertrand und Georges Nitzberg, *Über α -Glykoheptulit*. (Vgl. C. 1928. I. 3051.) Glykoheptulit oder genauer α -Glykoheptulit, $C_7H_{16}O_7$, ist II. in W., zvl. in 80%ig. A. (ca. 1,5:100 bei Raumtemp.) u. krystallisiert aus diesem in sphär. angeordneten seidigen Nadeln. F. 144°



(bloc), $[\alpha]_D^{20} = -2^{\circ} 24'$ in 5%ig. wss. Lsg. Das Acetat erhält man durch Erhitzen mit Acetanhydrid-ZnCl₂ u. längeres Behandeln mit W.; aus A.-W. (2:1), F. 116—117°, Drehung einer 1,5%ig. Chlf.-Lsg. bei 22 cm Dicke nur +2'. — Da α -Glykoheptulit wegen seiner Darst.-Weise u. Inaktivität nur Formel I. besitzen kann, so würde dem α -Gly-

koheptulit, wenn die für α -Glykoheptulose angenommenen Formeln richtig sind, Formel II. oder III. zukommen. Diese Formeln müßten theoret. die beiden β -Glykoheptite (d u. l) repräsentieren. Die d-Form ist von PHILIPPE (Ann. Chim. [8] 26 [1912]. 289) beschrieben worden, aber die Konstanten entsprechen nicht den obigen. Hier sind weitere Unterss. notwendig. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1773—76.) Lb.

Erich Müller und Kurt Schwabe, *Katalytische Spaltung und Oxydation der Ameisensäure*. (Vgl. C. 1925. I. 482.) Die Ergebnisse von PAAL (C. 1926. II. 1124), dem es gelang, mit auf fein verteiltem BaSO₄ niedergeschlagenem Pd erhebliche Geschwindigkeiten der katalyt. Spaltung der Ameisensäure in CO₂ u. H₂ bei gewöhnlicher Temp. zu erzielen, u. der ferner feststellte, daß formiathaltige Ameisensäure schneller als reine Säure zers. wird, während die neutralen Formiatlsgg. nur eine sehr geringe Zers.-Geschwindigkeit zeigen, werden bestätigt. Der PAALSche Katalysator ist nicht auf BaSO₄ niedergeschlagenem Pd in der Wirksamkeit weit überlegen; seine Wirksamkeit wird vermindert, wenn man ihn an der Luft trocknet u. das dabei oxydierte Pd bei erneuter Verwendung durch Ameisensäure reduzieren läßt. Bei der Unters. der katalyt. Wrkg. der übrigen Platinmetalle auf Ameisensäure unter den gleichen Bedingungen, d. h. in feiner Verteilung auf BaSO₄ u. bei Zimmertemp., stellte sich heraus, daß nur Pt zers., u. dies in viel geringerem Grade als Pd. Mit ebenso hergestellten Katalysatoren wurde ferner in genauer Anlehnung an die Angaben, die von PAAL für den Pd-Katalysator gemacht worden sind, die Rk.: $HCOOH + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + CO_2$ untersucht. Im Gegensatz zu PAAL wurde gefunden, daß die Oxydation der Ameisensäure am Pd ganz erheblich schneller läuft als die Spaltung (etwa 10-mal so schnell). Pt u. Rh betätigen sich als gute Katalysatoren bei der Oxydation. Verss. mit Pd-, Pt- u. Rh-Hydroxyd zeigen, daß nur die Metalle u. nicht die Oxyde die Oxydation katalysieren, daß Pd-Oxyd sowohl durch Wasserstoff wie auch durch Ameisensäure (bei Zimmertemp.) schnell reduziert wird, während Pt-Oxyd nur langsam u. Rh-Oxyd überhaupt nicht durch Ameisensäure reduziert werden (vgl. C. 1928. I. 1622), beide aber durch H₂. Im Gegensatz zu Pt wird das durch H₂ reduzierte Rh durch Sauerstoff nicht oder nur schwierig oxydiert.

Um Aufklärung darüber zu erlangen, ob bei der Oxydation der Ameisensäure der Katalysator den Wasserstoff oder den Sauerstoff aktiviere, wurden mit Hilfe einer in die Schüttelente eingeführten, mit dem betreffenden Katalysator materialgleichen Elektrode, die während des Schüttelns mit dem Katalysator in dauernder u. fortwährend wechselnder Berührung stand, Potentialmessungen am arbeitenden Katalysator durchgeführt (gegen eine n. Kalomelektrode). Diese Messungen zeigten, daß bei der katalyt. Spaltung die Ameisensäure nicht nur dem Pd, sondern auch dem Pt u. Rh Red.-Potentiale erteilt, daß aber selbst bei langem Warten an Pt u. Rh nicht annähernd die Pd-Werte erreicht werden. Die Zers.-Geschwindigkeit geht mit dem Potential parallel, u. nur ein solches Metall vermag die katalyt. Spaltung herbeizuführen, an dem das Potential der reversiblen H₂-Entw. erreicht wird (Pd, Pt). Bei der katalyt. Oxydation wurde bei keinem der Katalysatoren an der Meßelektrode das Potential der Wasserstoff-Sauerstoff-Gleichheit erreicht, so lange die Oxydationsgeschwindigkeit noch meßbar war; das Potential lag vielmehr stets auf der Seite überwiegenden Wasserstoffdruckes. Dies deutet darauf hin, daß der Katalysator den Wasserstoff u. nicht den Sauerstoff aktiviert. Bei Na-Formiatlsgg. lagen die

Verhältnisse qualitativ ganz analog. — In einem theoret. Schlußabschnitt werden die Einzelvorgänge bei der katalyt. Spaltung u. Oxydation der Ameisensäure reaktionskinet. betrachtet. Die Ameisensäure muß das Metall mit Wasserstoff viel höheren Druckes beladen, wenn er gasförmig entweichen, als wenn er mit Sauerstoff reagieren soll. (Ztschr. Elektrochem. 34. 170—85. Dresden, Techn. Hochsch.) STAMM.

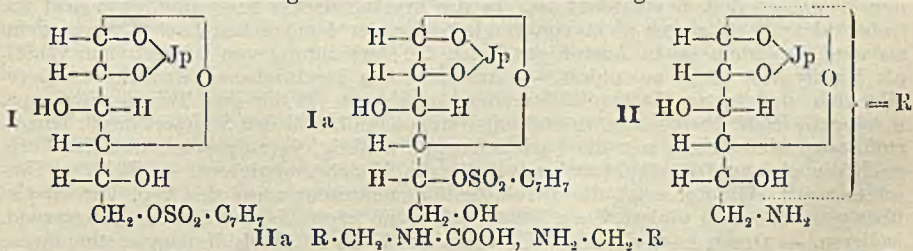
Otto Merz, Über das Eläostearinsäuretetra bromid. Vf. stellte fest, daß die aus α - u. β -Eläostearinsäure gewonnenen Tetra bromide ident. sind u. der β -Form angehören. (Farben-Ztg. 33. 2423—24.) KÖNIG.

Aubel und Bourguel, Über den Übergang der Brenztraubensäure in Alanin. Die Überführung der Brenztraubensäure (I) mittels NH_3 in Alanin, welche für die Theorie der Umwandlung von Kohlehydraten in Albumine im Organismus von hohem Interesse wäre, ist bisher nicht gelungen. Vff. haben folgenden Weg eingeschlagen: Fortnahme des O aus I mittels H u. Edelmetall u. Addition von NH_3 an den so gebildeten Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$. Eine Rk. dieser Art haben vor kurzem KNOOP u. OESTERLIN (C. 1928.

I. 40) verwirklicht, nämlich die Umwandlung von Phenylbrenztraubensäure in Phenylalanin mit Hilfe von Pd-Schwarz; die gleiche Rk. mit I scheint ihnen nicht gelungen zu sein. Die Metallschwarze sind hier wenig geeignet. Als Vff. eine wss. NH_3 -Pyruvatlsg. in Ggw. von Pt-Schwarz mit H schüttelten, erhielten sie nur Milchsäure u. Ä., wie bei gewissen Gärungen. Dagegen liefert nach BOURGUEL (C. 1928. I. 672) vorbereitetes kolloidales Pd gute Resultate, obwohl große Mengen desselben nötig sind u. die Rk. sehr langsam verläuft. 4 g I, 2 Moll. NH_4OH u. 0,25 g Pd in 400 ccm W. 5—6 Tage ständig mit H schütteln, im Vakuum verdampfen, mit Ä. kochen, Filtrat einengen, aus Ä. mit Ä. fraktioniert fällen, aus W. + sd. Ä. umkrystallisieren. 9 g I lieferten 2,9 g reines Alanin. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1844—46.) LINDENBAUM.

E. Votoček, Geschichte der Methylpentosen und der gegenwärtige Stand ihrer Chemie. (Vortrag.) (Chemické Listy 22. 54—65. 73—79. — C. 1928. I. 1646.) TOMASCHKEK.

Heinz Ohle und Ladislaus von Vargha, Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte. IX. Mitt. Umwandlung der Monoacetonglucose. (VII. vgl. C. 1927. I. 2192.) Die durch Einw. einer äquimolekularen Menge p-Toluolsulfochlorid auf Monoacetonglucose entstehende p-Toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 108° (I) liefert bei der Verseifung mit alkoh. KOH oder NaOH nur Spuren von Monoacetonglucose. Das Hauptprod. ist ein Sirup, der nur teilweise im Hochvakuum destilliert. Die Identifizierung dieser Prodd. steht noch aus. — Methylalkoh. NH_3 spaltet schon in der Kälte auffällig leicht Toluolsulfosäure ab. Als Hauptprod. entsteht dabei das p-toluolsulfosäure Salz der 6-Aminomonoacetonglucose (II) neben geringen Mengen eines sirupösen, N-freien Prod. Das freie Amin konnte bisher nicht isoliert werden. Es liefert eine beständige Kohlensäureverb., die in wss. Lsg. Mutarotation zeigt. Vermutlich liegt in dieser Verb. das Salz einer Carbaminsäure von der Konst. IIa vor, das aus dem Carbonat beim Eindampfen seiner wss. Lsg. entsteht u. beim Auflösen in W. wieder in dieses übergeht. Bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren liefert die 6-Aminomonoacetonglucose die 6-Amino-d-glucose, die weder als solche, noch in Form von Salzen kristallisiert erhalten werden konnte. Nur das Pikrat kristallisiert. Zur Charakterisierung eignet sich das p-toluolsulfosäure Salz ihres Phenylhydrazons vom F. 182—183°. Es erwies sich ident. mit einem aus 6-Bromtriacetyl- β -methylglucosid nach FISCHER u. ZACH dargestellten Präparat. Daraus folgt, daß in der Aminomonoacetonglucose die Aminogruppe am C-Atom 6 steht. (vgl. Formel II). Durch Einw. von HNO_3 wird sie durch OH ersetzt, u. es resultiert die bekannte Monoacetonglucose. Die Aminomonoacetonglucose besitzt also noch



die gleiche furoide Struktur wie die Muttersubstanz. Das gleiche gilt mithin für die p-Toluolsulfomonoacetonglucose vom F. 108°. Da die 3-p-Toluolsulfomonoacetonglucose

glucose bekannt u. von ihr verschieden ist, bleiben für sie nur die Formeln I u. Ia übrig. Vff. ziehen Formel I vor mit Rücksicht auf das Verh. der 5,6-Ditoluolsulfomonoacetonglucose (vgl. unten XI. Mitt.).

Versuche. *p-Toluolsulfosaures Salz der 6-Aminomonoaceton-d-glucose*, $C_{16}H_{25}O_8NS$, aus *p-Toluolsulfomonoaceton-d-glucose* vom F. 108° mit methylalkoh. NH_3 bei Zimmertemp. bis zum Konstantwerden der Drehung. Entfernung des sirupösen Nebenprod. durch Auskochen des Rohsirups mit Essigester. Das rohe Salz enthält infolge dieser Nebenrk. noch *p-toluolsulfosaures Ammonium*, von dem es am besten über die Kohlensäureverb. zu trennen ist. Das reine Salz krystallisiert aus wenig A. auf Zusatz von Ä. in Nadeln vom F. $176-177^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -7,02^\circ$ (W.; $c = 5,01$). *Kohlensäureverb. der 6-Aminomonoaceton-d-glucose* (IIa), $C_{15}H_{24}O_{12}N_2$, durch Eindampfen der wss. Lsg. des toluolsulfosauren Salzes mit Na_2CO_3 . Aus Essigester Blättchen, die bei raschem Erhitzen bei 80° unter Gasentw. schmelzen. Bei langsamem Erhitzen Zers. zwischen $180-190^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ \rightarrow -6,25^\circ$ (W.; $c = 4,002$). — *Carbonat der 6-Aminoglucose*, amorphes Pulver vom F. $96-98^\circ$ unter CO_2 -Entw., ll. in W., swl. in CH_3OH u. A., sonst unl. $[\alpha]_D^{20} = +12,5^\circ$ (W.; $c = 2,077$). *p-Toluolsulfosaures Salz*, amorphes, sehr hygroskop. Pulver, l. in CH_3OH u. A., $[\alpha]_D^{20} = +31,68^\circ$ (W.; $c = 1,128$). *Pikrat*, $C_{12}H_{16}O_{12}N_4$, aus 50% ig. A. tiefgelbe Nadeln, die sich von 140° an zersetzen u. bei 160° zu einer schwarzen Fl. schm. Verpufft beim raschen Erhitzen. $[\alpha]_D^{20} = +7,4^\circ$ (W.; $c = 2,036$). — *p-Toluolsulfosaures Salz des Phenylhydrazons der 6-Amino-d-glucose*, $C_{16}H_{22}O_7N_3S$, aus W. hellgelbe Nadeln vom F. $182-183^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +6,8^\circ \rightarrow +1,3^\circ$ (A.; $c = 2,514$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1203-1208.)

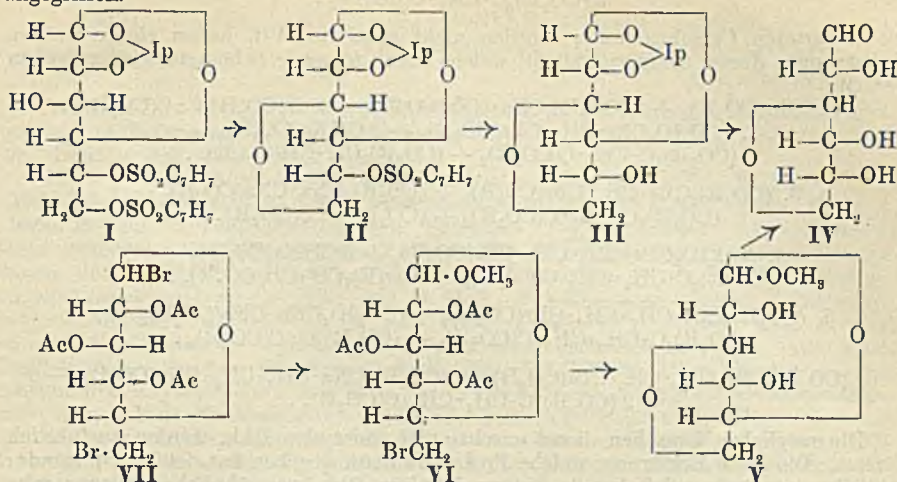
OHLE.

Heinz Ohle und Ladislaus von Vargha, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte*. X. Mitt. *Eine neue p-Toluolsulfodiacetonglucose*. (IX. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Während die *p-Toluolsulfomonoacetonglucose* vom F. 108° mit Aceton in Ggw. von wasserfreiem $CuSO_4$ nicht reagiert, erhält man in Ggw. geringer Mengen Mineralsäure eine neue *p-Toluolsulfodiacetone-d-glucose*, $C_{15}H_{26}O_8$, aus 80% ig. A. Nadeln vom F. 87° , $[\alpha]_D^{20} = +27,1^\circ$ (Chlf.; $c = 5,244$), unl. in W. wl. in k. A. u. Bzn., sonst ll. — Bei der Umsetzung mit HBrEg. zeigt sie das gleiche charakterist. Farbenspiel wie die Muttersubstanz. Ein krystallisierendes l-Bromderiv. konnte nicht erhalten werden. Nach Behandlung des amorphen Bromkörpers mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 konnten nur sehr geringe Mengen eines krystallisierten Prod. vom F. ca. 120° erhalten werden, dessen Einheitlichkeit noch zweifelhaft ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1208 bis 1210.)

OHLE.

Heinz Ohle, Ladislaus von Vargha und Heinz Erlbach, *Über die Acetonverbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte*. XI. Mitt. *Umwandlung der Monoaceton-d-glucose in 3,6-Anhydro-d-glucose*. (X. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die aus Monoacetonglucose durch Einw. von 2 Mol *p-Toluolsulfochlorid* hervorgehende *Di-p-toluolsulfomonoaceton-d-glucose* vom F. 160° (I) spaltet bei der Verseifung mit wss. alkoh. KOH außerordentlich leicht 1 Mol Toluolsulfosäure ab unter Bldg. einer *Toluolsulfomonoaceton-3,6-anhydro-d-glucose* (II). Diese liefert bei fortgesetzter alkal. Verseifung die *Monoacetonanhydro-d-glucose* (III), die bei der Umsetzung mit *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin das Toluolsulfoderiv. regeneriert. Spaltet man aus dieser Monoacetonanhydroglucose mit verd. Mineralsäuren den Acetonrest ab, so gelangt man zu derselben *Anhydro-d-glucose* (IV), die FISCHER u. ZACH aus Acetodibromglucose (VII) über die Glucoside VI u. V gewonnen haben. Aus dem Gang der beiden Darstellungsweisen dieser Anhydroglucose ergibt sich eindeutig, daß die Oxydsauerstoffbrücke an den C-Atomen 3 u. 6 verankert ist. In der krystallisierten Anhydroglucose liegt die freie Aldehydform sicher nicht vor, sondern eine der 4 möglichen Lactolformen, denn sie wird, trotzdem sie in Aceton gut l. ist, bei Anwendung von wasserfreiem $CuSO_4$ als Katalysator nicht acetoniert. — Aus der oben beschriebenen Reaktionsfolge ergibt sich, daß in der Ditoluolsulfomonoacetonglucose (I) die eine Toluolsulfogruppe, u. zwar die leicht abspaltbare, in Stellung 6 stehen muß. Für den Standort des 2. Toluolsulforestes bleibt dann nur die Carbinolgruppe 5 übrig, vorausgesetzt, daß die Verb. noch die gleiche Ringstruktur besitzt wie die Monoacetonglucose. — Bei der Umsetzung mit HBr-Eg. zeigt die Ditoluolsulfomonoacetonglucose das typ. Farbenspiel über gelb, rot nach violett, doch ließen sich keine krystallisierte Umwandlungsprodd. isolieren. — Gegen methylalkoh. NH_3 verhält sich die Ditoluolsulfomonoacetonglucose wie gegen Alkali, doch scheint unter bestimmten Bedingungen auch in geringem Ausmaße die Bldg. eines Aminokörpers stattzufinden. Die Toluolsulfomonoacetonanhydro-

glucose wird dagegen von methylalkoh. NH_3 selbst im Bombenrohr bei 120° nicht angegriffen.

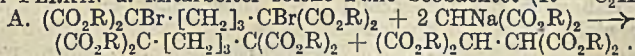


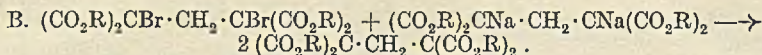
Versuche. *p*-Toluolsulfomonoacetone-3,6-anhydro-d-glucose, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}$ (II), aus A. Nadeln vom F. 132° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +39,3^\circ$ (Chlf.; $c = 2,798$). Die Verb. ist ident. mit dem Prod., das bei der Einw. von 3 Moll Toluolsulfochlorid auf Monoacetonglucose in Pyridin + Chlf. bei 100° entsteht, u. das von OHLE u. DICKHÄUSER irrtümlich als eine Toluolsulfomonoacetonglucose betrachtet worden ist. — *Monoacetone-3,6-anhydro-d-glucose*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus Ä. mit Bzn. Nadeln vom F. $56-57^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +29,33$ (W.; $c = 3,172$). *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus Bzn. Nadeln vom F. $58-59^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,28^\circ$ (Chlf.; $c = 2,828$). *Acetat*, Sirup vom Kp. $125-130^\circ/0,05$ mm, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35,7^\circ$ (Chlf.; $c = 4,92$). — *3,6-Anhydro-d-glucose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, aus einer Mischung gleicher Teile Essigester + abs. A. mit Bzn. lange Nadeln vom F. 119° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +55,39$ (W.; $c = 2,888$). *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, aus W. Nadelchen vom F. 157° . *Phenylsazon*, F. 178 bis 179° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1211-16. Berlin, Univ.) OHLE.

Katsumoto Atsuki und Kichiro Shimoyama, Untersuchungen über Benzoyl-Cellulose. (Kunstseide 10. 250. — C. 1927. I. 70.) BRAUNS.

Ernald George Justinian Hartley, Über die Einwirkung von Cuprocyanid auf Methyljodid. (Vgl. C. 1917. I. 996.) Aus den Komponenten bildet sich bei 100° im zugeschmolzenen Rohr eine Verb. $(\text{CuNC})_3\cdot\text{CH}_3\text{J}$, ein weißes, mikrokristall. Pulver, das an der Luft beständig ist, unter vermindertem Druck aber CH_3J verliert u. bei 100° oder mit KCN-Lsg. in Cuprocyanid u. CH_3J sich spaltet. Beim Erhitzen der Komponenten auf 135° oder in Ggw. von Acetonitril auf 100° wird eine andere Verb. $\text{CuNC}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ fast quantitativ gebildet, die aus Acetonitril in weißen Nadeln kristallisiert. Diese wahrscheinlich trimolekulare u. wohl wegen der Anwesenheit eines Tricyanrings beständige Verb. wird beim Erhitzen mit Cyankaliumlsg. unter Bldg. von Methylcarbylamin, mit wss. Silbersulfatlsg. in AgJ, Ag, CuSO_4 u. eine ebenfalls Methylcarbylaminhaltige Verb. $\text{Cu}(\text{NCOCH}_3)_2\text{SO}_4$ zers. — Cuprocyanid u. Acetonitril vereinigen sich unter Wärmeentw. zu einer unbeständigen Verb. $\text{CuNC}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, welche an der Luft allmählich das Nitril abgibt. Ähnliche Verbb. bilden andere unl. Cyanide, wie Silberferro- u. -ferricyanid, Kobaltcyanid u. Nickelocyanid, nicht aber Silber- u. Zinkcyanid. (Journ. chem. Soc., London 1928. 780-81. Oxford, Univ. Museum.) BLOCH.

John Joseph Lennon und William Henry Perkin, jun., Über die Einwirkung gewisser Dibromtetracarbonsäureester auf die Natriumderivate des Malonsäureäthylesters, Athantetracarbonsäureäthylesters und analoger Substanzen. Während α,α' -Dibromdicarbonsäureester mit Na-Malonester n. reagieren, z. B. α,γ -Dibrompropan- α,γ -dicarbonsäureester unter Bldg. von Cyclobutan-tetracarbonsäureester (ING u. PERKIN, C. 1926. I. 1141), verhalten sich α,α' -Dibromtetracarbonsäureester ganz anders. Schon vor längerer Zeit haben PERKIN u. Mitarbeiter solche Fälle beobachtet ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$):



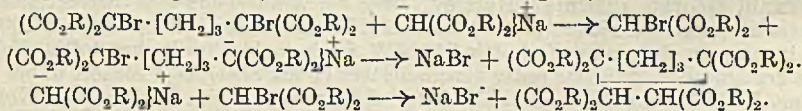


Die erwarteten Cyclohexanester wurden nicht erhalten. Vff. haben einige weitere Umsetzungen dieser Art verwirklicht, welche durch folgende Schemata wiedergegeben werden:

1. $2 CBr_2(CO_2R)_2 + 2 (CO_2R)_2CNa \cdot CNa(CO_2R)_2 \longrightarrow 3 (CO_2R)_2C : C(CO_2R)_2.$
2. $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2 + 2 CHNa(CO_2R)_2 \longrightarrow (CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2CH \cdot CH(CO_2R)_2.$
3. $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2CNa \cdot CNa(CO_2R)_2 \longrightarrow (CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2C : C(CO_2R)_2.$
4. $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2 + 2 CHNa(CO_2R)_2 \longrightarrow (CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2CH \cdot CH(CO_2R)_2.$
5. $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2CNa \cdot CNa(CO_2R)_2 \longrightarrow (CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2C : C(CO_2R)_2.$
6. $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2 + (CO_2R)_2CNa \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(CO_2R)_2 \longrightarrow 2 (CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2.$

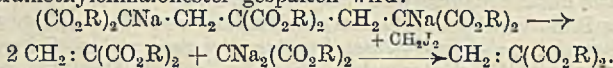
Die möglichen Ursachen dieser anscheinend anormalen Rkk. werden ausführlich erörtert. Die beste Erklärung, welche Prof. Robinson gegeben hat, ist kurz folgende: In Fällen, wo intramolekulare u. intermolekulare Rkk. von ähnlichem Typus miteinander konkurrieren, muß ein Faktor existieren, der in der Nähe der reagierenden Zentren u. der dadurch bewirkten Steigerung der Konz. begründet liegt u. die intramolekularen Rkk. begünstigt. So darf man schließen, daß Verb. vom Typus $(CO_2R)_2CBr \cdot [CH_2]_n \cdot C(CO_2R)_2 \cdot Na$ leichter in $(CO_2R)_2C \cdot [CH_2]_n \cdot C(CO_2R)_2$ übergehen,

als daß sie intermolekular reagieren, falls n nicht zu groß ist. Es ist nur eine Verschiebung der negativen Ladung zum Br nötig. Es kommt aber noch ein wichtiges Moment hinzu: Das Br in den α -Brommalonestern, $R \cdot CBr(CO_2R)_2$, — u. nur in diesen — ähnelt dem Br der Hypobromite u. ist leicht durch H ersetzbar. Es ist so begierig nach Elektronen, daß die Verb. wie Oxydationsmittel wirken. Sämtliche obigen Rkk. können zusammengefaßt werden als eine schnelle Bromierung substituierter Na-Malonester durch substituierte Brommalonester, gefolgt von langsamerer n. doppelter Umsetzung nach Art der Alkylierung von Malonestern. Als Beispiel sei das Schema für die Rk. A (vgl. oben) angeführt (weitere Schemata im Original):



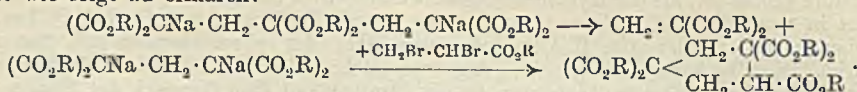
Die bromierende Wrkg. obiger Dibromester wurde durch Bromierung von Phenol mittels $(CO_2R)_2CBr \cdot [CH_2]_n \cdot CBr(CO_2R)_2$ (mit $n = 1$ u. 2) bewiesen. Die Dibromester gehen dabei über in $(CO_2R)_2CH \cdot [CH_2]_n \cdot CH(CO_2R)_2$ u. wurden isoliert in Form von $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ u. Adipinsäure. Jede Gruppe $CBr(CO_2R)_2$ ist äquivalent 1 Br₂. Aus der Tatsache, daß hier keine Ringester u. kein HBr auftreten, muß gefolgert werden, daß die Bldg. der Ringester bei den obigen Rkk. auf der Zwischenbldg. der Na-Monobromester beruht. Eine weitere Stütze für diese Auffassung ergab die Umsetzung von $(CO_2R)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2R)_2$ mit 1 Mol. β -Naphthol u. 2 Moll. $NaOC_2H_5$, wobei unter Bromierung des Naphthols $(CO_2R)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2R)_2$ entstand.

— Anschließend haben sich Vff. mit dem anormalen Verh. des *Dinatriumpentanhexacarbonsäureesters* beschäftigt, welcher nach BOTTOMLEY u. PERKIN (Journ. chem. Soc., London 77 [1900] 298) beim Erhitzen mit CH_2J_2 keinen Cyclohexanester liefert, sondern in Paramethylenmalonester gespalten wird:



Vff. fanden, daß auch die Umsetzung jenes Dinatriumesters mit α, β -Dibrompropionsäureester nicht zu einem Cycloheptanderiv. führt, sondern daß sich Paramethylenmalonester u. *Cyclopentan-1,2,2,4,4-pentacarbonsäureester* bilden, welch letz-

terer in Form der *trans-Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure* identifiziert wurde. Die Rk. ist wie folgt zu erklären:



Daß sich Dinatriumpropanetetrcarbonensäureester u. Dibrompropionsäureester glatt zu dem cycl. Ester kondensieren, haben schon GOLDSWORTHY u. PERKIN (Journ. chem. Soc., London 105 [1914]. 2671) gezeigt.

Versuche. Darst. der Ausgangsmaterialien nach bekannten Verff. — 1. Je 1 Mol. *Dibrommalonester* u. *Athantetracarbonensäureester* (I) mit 2 Moll. NaOC_2H_5 in A. 2 Stdn. kochen, W. zugeben, ausäthern. Sirupöses Prod. erstarrt bei -15° teilweise zu *Athylentetracarbonensäureester* (II), aus PAe., F. 56° . Öliger Rest liefert weitere Mengen. Daraus durch Verseifung u. CO_2 -Abspaltung Fumarsäure. — 2. α,γ -*Dibrompropan- α,α,γ -tetracarbonensäureester* (III) mit 2 Moll. *Na-Malonester* ebenso kondensiert. Rohprod. erstarrt teilweise zu I, aus PAe., F. $75-76^\circ$. Öliger Rest erstarrt bei -15° teilweise zu *Cyclopropan-1,1,2,2-tetracarbonensäureester* (IV), aus PAe., F. $40-41^\circ$. — 3. Aus III, I u. 2 Moll. NaOC_2H_5 : II u. IV. Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. — 4. α,δ -*Dibrombutan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonensäureester* (V) u. 2 Moll. *Na-Malonester*. Rohprod. erstarrt teilweise zu I. Öligen Rest mit verd. HCl gekocht, Lsg. eingengt. Es fällt etwas Adipin- u. Bernsteinsäure aus. HCl-Mutterlauge völlig verdampft, Rückstand mit Acetylchlorid gekocht. Erhalten: *cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (VI), Kp.₂₀ $165-170^\circ$, F. $71-73^\circ$. Daraus mit sd. W. die Säure, F. $136-138^\circ$. — 5. V, I u. 2 Moll. NaOC_2H_5 . Rohprod. erstarrt bei -10° teilweise zu II. Öligen Rest mit HCl gekocht, eingengt. Es fällt etwas Fumarsäure aus. Mutterlauge verdampft. Rückstand liefert nach Erhitzen auf 180° u. Kochen mit Acetylchlorid VI. — 6. V, *Butantetracarbonensäureester* u. 2 Moll. NaOC_2H_5 . Rohprod. mit HCl hydrolysiert, verdampft, Rückstand auf 180° erhitzt u. wie vorst. in VI übergeführt. — III mit Phenol 5 Stdn. gekocht, dann dest. Bei $185-190^\circ$ geht Gemisch von Phenol u. bromiertem Phenol über. Rückstand mit HCl gekocht, Phenol usw. mit Dampf entfernt, Filtrat verdampft. Sirup erstarrt langsam teilweise zu *Propan- α,γ,γ -tricarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$, Nadeln aus sehr wenig W., F. ca. 125° . Liefert bei $150-160^\circ$ Glutarsäure. — V u. Phenol ergeben in gleicher Weise schließlich *Adipin-säure* mit fast quantitativer Ausbeute. — III, β -Naphthol u. NaOC_2H_5 -Lsg. 1 Stde. gekocht, verdampft, Rückstand 2 Tage mit HCl gekocht, Filtrat verdampft, ausgeäthert. Erhalten: *Cyclopropan-1,1,2,2-tetracarbonensäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$, aus W., F. $210-212^\circ$ unter Aufschäumen. — Je 1 Mol. *Pentanhexacarbonensäureester* u. *Dibrompropionsäureester* mit 2 Moll. NaOC_2H_5 in A.-A. (1:1 Vol.) 24 Stdn. stehen gelassen, abdest., nach W.-Zusatz ausgeäthert, Prod. fraktioniert. Fraktion bis 180° (15 mm) liefert *Paramethylenmalonester*, aus A., F. $145-148^\circ$. Fraktion $225-245^\circ$ (15 mm) mit HCl gekocht, verdampft, Rückstand auf $180-200^\circ$ erhitzt. Lsg. in konz. HCl liefert über KOH im Vakuumexsiccator Krystalle von *trans-Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$, aus HCl, F. $127-130^\circ$. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1513-26. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

LINDENBAUM.

Edward Bradford Maxted und Arthur Norman Dunsby, *Katalytische Oxydation von Nitro- und Halogenderivaten des Toluols mittels Luft*. (Vgl. MAXTED, C. 1928. I, 3029.) Als Katalysator diente granuliertes *Zinnvanadat*, befindlich in einem U-Rohr, welches in einem KNO_3 - NaNO_3 -Bad erhitzt wurde. Vol. des Katalysators stets 10 cem. Die Substanz wurde aus einem erwärmten Waschfläschchen mittels eines Luftstroms vergast u. durch den Katalysator geschickt, die Oxydationsprodd. in einer Vorlage gesammelt. — *p-Nitrotoluol*. Liefert *p-Nitrobenzoesäure* u. wenig *p-Nitrobenzaldehyd*. Da keine Stickoxyde entstehen, kann die Säure direkt titriert werden. Beste Bedingungen: Temp. des Vergasers 93° , 101 Luft pro Stde., Temp. des Katalysators $270-300^\circ$. Ausbeute an Säure $14-16\%$. — *o-Nitrotoluol* wird stark zers. — *o-Bromtoluol*. Hier tritt auch etwas HBr auf. Temp. des Vergasers 60° , des Katalysators 290° . Ausbeute an *o-Brombenzoesäure* $24,3\%$. — *o-Chlortoluol*. Wie vorst. Ausbeute an *o-Chlorbenzoesäure* $13,8\%$. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1439-42. Weston-super-Mare.)

LINDENBAUM.

A. Skita und F. Keil, *Basenbildung aus Carbonylverbindungen*. Die katalyt. Red. von SCHIFFSchen Basen mit kolloidem Pt, die in saurer Lsg. zu sek. Aminen führt, ist nicht anwendbar auf unbeständigere Iminoverbb. wie z. B. auf das *Citral*-

methylamin. Vff. führen das Versagen der Rk. darauf zurück, daß die hydrolyt. Wrkg. der Säure größer ist, als die Hydrierungsgeschwindigkeit in saurer Lsg. Da SCHIFFSche Basen in neutraler Lsg. keinen H aufnehmen, wurde NH_3 zu der kolloiden Pt-Lsg. gegeben u. dadurch lebhaftere H-Aufnahme unter Bldg. der entsprechenden sek. Basen bewirkt. Dieselbe katalyt. Beschleunigung üben auch Amine aus, so daß an Stelle der SCHIFFSchen Basen bessere Ausbeuten an sek. Aminen mit dem Gemisch der Komponenten (Aldehyd u. Amin) erzielt werden konnten. *Citral u. Methylamin* lieferten bei der Hydrierung mit Pt mehr *N-Methyl-3,7-dimethyloctylamin* als die Red. des sehr zersetzlichen *Citralmethylamins*. Bei der Pt-Katalyse in ammoniakal. Suspension liefert Citral ausschließlich *Bis-[3,7-dimethyloctyl]-amin* u. kein prim. Amin. In ähnlicher Rk. ergeben andere höhermolekulare Aldehyde ebenfalls sek. Amine, z. B. *Önanthaldehyd* das *Diheptylamin*; anders verhalten sich *Acetaldehyd u. Propionaldehyd*, sie liefern tertiäre Amine, also *Triäthyl- bzw. Tripropylamin*. Da bei der Red. von Aldoximen ebenfalls sek. bzw. tertiäre Amine gebildet werden (GULEWITSCH, C. 1925. I. 2547; WASSILJEV, C. 1927. II. 237), da ferner auch Ketone mit NH_3 oder prim. Aminen bei der katalyt. Hydrierung mit kolloidem Pt sek. Basen bilden, wurden eine Reihe von Ketonen reduziert. Bei der Hydrierung in ammoniakal. Suspension entsteht aus *Aceton Di-i-propylamin*, aus *Methyläthylketon Di-sec.-butylamin*, aus *Diäthylketon Di-[α -äthyl-n-propyl]-amin* u. aus *Cyclohexanon Dicyclohexylamin*.

Versuche. (Mitbearbeitet von v. Graetzel u. E. Bassler.) *Citralcyclohexylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}$ (I), aus äquimol. Mengen *Citral u. Cyclohexylamin* unter Eiskühlung; Kp.₁₈ 170—172°. *Hydrochlorid des N-Cyclohexyl-3,7-dimethyloctylamins*, $\text{C}_{10}\text{H}_{34}\text{NCl}$ (II), aus I durch Hydrierung in A. mit 1%ig. kolloider Pt-Lsg. u. Eg. bei Zimmertemp. u. 3 at H-Druck u. nachfolgendem Erwärmen mit konz. HCl. Das Salz ist wl., aus W., F. 154—155°. Die freie Base siedet unter 14 mm bei 151—153°. *Pikrolonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}_5$, Krystalle, aus A., F. 174—175°. — *Citralisoamylamin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$ (III), Kp.₂₀ 150—154°. *Hydrochlorid des N-Isomyl-3,7-dimethyloctylamins*, $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NCl}$, aus III in analoger Rk. wie bei II in mit Eg. neutralisierter Lsg.; das Salz scheid sich in weißen Krystallen ab, aus W., F. 168—169°. Die freie Base sd. unter 17 mm bei 142—145°. *Pikrolonat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}_6$, Krystalle, aus A., F. 186—187°. — *Citraläthylamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$ (IV), aus Citral u. *Äthylamin* unter Kühlung, Kp.₁₂ 113—115°. *Hydrochlorid des N-Äthyl-3,7-dimethyloctylamins*, $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NCl}$ (V), aus IV in A. mit 25%ig. NH_3 mit 1%ig. Pt-Lsg. bei Zimmertemp. u. 3 at H-Druck u. nachfolgendem Versetzen mit HCl; F. 102—103°. *Freie Base*, Kp.₁₃ 135—137°. *Nitrosoverb.*, ölig. *Pikrolonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_5$, aus A., F. 196—197°. — *N-Methyl-3,7-dimethyloctylamin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}$, aus *Citralmethylamin* (Kp.₁₃ 107—109°) in analoger Weise wie bei der Darst. von V, oder besser aus *Citral u. Methylamin*. — *Hydrochlorid des Bis-[3,7-dimethyloctyl]-amins*, $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NCl}$, durch Hydrierung von Citral oder dessen *Oxim* mit einer kolloidalen Pt-Lsg. nach Zusatz von wss. NH_3 -Lsg. u. nachfolgendem Erhitzen mit HCl; Krystalle, aus A., F. 141—142°. *Freie Base*, $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}$, Kp.₁₅ 191—193°, hat einen angenehmen, schwach bas. Geruch. — *Hydrochlorid des Diheptylamins*, $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{NCl}$, durch Hydrierung des *Önanthaldehyds* oder des *Önanthaldoxims* in ammoniakal. Suspension, Nadeln aus A. + Ä., F. 250°; ist nicht hygroskop, *Diheptylamin*, F. 30°, Kp. 270—272°.

Salzsaures Triäthylamin, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, durch Hydrierung von *Acetaldehyd* oder *Acetaldoxim* in wss.-ammoniakal. Suspension mit 1% Pt-Kolloid u. folgender Wasserdampfdest. Die übergelassenen bas. Bestandteile wurden in 20%ig. HCl aufgefangen. Krystalle, aus wenig A., F. 252—253°. — *Tripropylamin*, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$, aus *Propionaldehyd* oder dessen *Oxim* durch Hydrierung in wss.-ammoniakal. Suspension, Kp. 148—150°. — *Salzsaures Salz des Di-i-propylamins*, aus *Aceton* durch Hydrierung im 24%ig. Ammoniakwasser mit einer kolloiden Pt-Lsg. bei Zimmertemp., aus A.-Ä., F. 212—214°. *Freie Base*, Kp. 84°. *Pikrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$, Krystalle, aus W., F. 140°. *Di-sec.-butylamin*, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, aus *Methyläthylketon* nach der beim Di-i-propylamin angegebenen Methode; Kp. 230 bis 233°. *Hydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NCl}$, Nadeln, F. 215—216°, nicht zerfließlich. Das bei der Hydrierung des Methyläthylketons entstandene *Methyläthylcarbinol* sd. bei 97—98°. — *Di-[α -äthylpropyl]-amin*, durch Red. des *Diäthylketons* in wss. NH_3 in 20% Ausbeute. — *Salzsaures Salz des Dicyclohexylamins*, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NCl}$, aus *Cyclohexanon* durch Hydrierung in 10%ig. Ammoniakwasser mit einer kolloiden Pt-Lsg. u. nachfolgendem Erhitzen mit HCl; Krystalle, aus A., F. 340°. *Freie Base*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$, Kp.₂₀ 128—130°. Der dabei gebildete nicht bas. Bestandteil erwies sich als *Cyclohexanol*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. 120—122°. *Äthyl-sec.-butylamin*, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, durch Hydrierung von *Methyläthylketon* mit 35%ig. wss. *Äthylamin*lsg. bei Ggw. von kolloider Pt-Lsg.; Kp. 96—98°. — *N-Äthylcyclohexyl-*

amin, $C_6H_{17}N$, aus Cyclohexanon durch Hydrierung mit Äthylamin in vorzüglicher Ausbeute. *Salzaures Salz*, F. 182—183°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1452—59. Hannover, Techn. Hochschule.)

HILLGER.

M. Takamatsu, *Über einige Organoselenverbindungen*. Durch Erhitzen von SeO_2 mit 2 Moll. Phenol erhielt Vf. ein Prod., welches auf $Se(C_6H_4 \cdot OH)_2$ stimmt u. mit dem „Selenophenol“ (richtiger: Dioxydiphenylselenid; D. Ref.) von MICHAELIS u. KUNCKELI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 2823) ident. zu sein scheint. Rotbraun, amorph, ll. in A., Aceton, Lauge, wl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl., NH_4OH . — Aus Phenoxyessigsäure u. SeO_2 entsteht ebenso *Bisphenoxyessigsäureselenoxyd*, $OSe(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, hellgelb, amorph, Zers. bei 210°, ll. in CH_3OH , Alkalicarbonat, wl. in A., unl. in Chlf., Aceton, Bzn. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 91.)

LINDENBAUM.

Jean-Baptiste Senderens und **Jean Aboulenc**, *Einwirkung von Schwefelsäure auf die aromatischen Säuren; sulfoaromatische Säuren*. (Vgl. C. 1928. I. 484.) Da die aromat. Säuren aus ihren Lsgg. in H_2SO_4 (66° Bé.) durch W. gefällt werden, so ist das Ende der Rk. leicht zu erkennen. — *Benzoessäure*. Mit 8 Teilen H_2SO_4 bei 200—210° geringe CO_2 -Entw. Rk. nach 6 Stdn. beendet. Aufarbeitung mit $BaCO_3$ liefert *m-Sulfobenzoessäure*. Man erhält diese am besten durch 3-std. Erhitzen von Benzoessäure mit 4 Teilen 20%_{ig}. Oleum auf 200°, wobei kein CO_2 auftritt. — *o-Phthalsäure*. Bleibt bei 6-std. Erhitzen mit H_2SO_4 auf 200—215° unverändert. Das zweite CO_2H erhöht die Widerstandsfähigkeit. *4-Sulfo-o-phthalsäure* erhält man leicht mit 20%_{ig}. Oleum (ca. 215°, 4 Stdn.). — *Toluylsäuren*. CH_3 erleichtert den Angriff durch H_2SO_4 , denn die *Sulfosäuren* entstehen schon bei 3- bis 4-std. Erhitzen mit 5—6 Teilen H_2SO_4 auf 150—160°. Bei höherer Temp. wird CO_2 entwickelt, reichlich bei 200°. Mit 20%_{ig}. Oleum erfolgt schon unter 100° Sulfonierung, bei höherer Temp. Disulfonierung, stets ohne Gasentw. — *Phenyllessigsäure*. Verhält sich wie die Fettsäuren. Ab 180° reichliche Bldg. von CO , CO_2 , SO_2 u. C. Mit k. 20%_{ig}. Oleum Bldg. von *Sulfophenyllessigsäure* u. Zers.-Prodd. — *Zimtsäure* u. *Hydrozimtsäure*. Schon ab 150° Zers. wie vorst. *Sulfozimtsäure* mit k. Oleum. *Sulfohydrozimtsäure* mit 8 Teilen k. 20%_{ig}. Oleum, mit $BaCO_3$ aufarbeiten; mkr. hygrokop. Prismen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1497 bis 1499.)

LINDENBAUM.

Ch. Courtot, **L. Nicolas** und **Tchang Han Liang**, *Beitrag zur Kenntnis des Diphenylsulfids*. (Vgl. COURTOT u. POMONIS, C. 1926. I. 3551.) *Chlordiphenylsulfid*. Aus Aminodiphenylsulfid durch Diazork. oder aus Nitrodiphenylsulfid u. $SOCl_2$ in der Kälte. F. 113—114°. — *Bromdiphenylsulfid*. Nach denselben Verff. oder durch Bromieren von Diphenylsulfid in Chlf. Nadeln, F. 125—126°. Das Br wird durch NH_4OH u. $CuCl$ bei 140—160° gegen NH_3 ausgetauscht. — *Joddiphenylsulfid*. Nur durch Diazork. F. 87—88°. Der niedrige F. ist auffallend. — *Dichlor-, Dibrom- u. Dijoddiphenylsulfid*. Aus Diaminodiphenylsulfid durch Diazork. Nadeln, FF. 205 bis 206, 229 u. 219—220°. Auch hier fällt der niedrige F. des Dijodderiv. auf. Das Dibromderiv. ist auch durch Bromierung von Diphenylsulfid erhältlich. — Mono- u. Dibromdiphenylsulfid liefern Mg-Derivv. Mittels derselben wurden *Diphenylsulfidcarbonsäure* u. *-dicarbonsäure*, FF. 255 u. 320°, dargestellt. — *Bromnitrodiphenylsulfid*. Durch Nitrieren des Bromderiv. Hellgelbe Nadeln, F. 264—265°. Daneben entsteht — wie beim Diphenylsulfid selbst — *Bromdiphenylsulfoninon*, F. 171—172°. — *Bromaminodiphenylsulfid*. Durch Red. des Bromnitroderiv. F. 150—151°. Liefert durch Diazork. obiges Dibromderiv. Die Substituenten befinden sich demnach in 2 u. 7 (vgl. I. c.). — Die Absorptionsspektren sämtlicher Derivv. (mit Ausnahme der Carbonsäuren) wurden im Bereich $1/\lambda = 2500—4300$ bestimmt. Halogen wirkt bathochrom u. hyperchrom, J weniger als Cl u. Br. Ein zweites Halogen verstärkt die Wrkg., aber jetzt bewirkt merkwürdigerweise das Dijodderiv. die stärkste Verschiebung. Die chromogene Wrkg. von OH, NH_2 u. NO_2 ist stärker als die der Halogene u. steigt in der angegebenen Reihenfolge. Die Spektren des Diphenylsulfids, -sulfonins u. -sulfons u. ihrer Monobromderivv. lassen erkennen, daß die bathochrome Wrkg. um so stärker ist, je ungesättigter der S ist. Diese Erscheinung ist jedoch nicht von allgemeiner Art, denn bei den Amino- u. Diaminoderivv. tritt sie wohl in den schwachen Frequenzen auf, kehrt sich aber für den Rest des ultravioletten Spektrums um. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1624—26.)

LINDENBAUM.

L. Lewin, *Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. I. 2081.) Die Oxydation von Sulfid zu Sulfoxyd verläuft leicht u. schnell schon mit schwächeren Oxydationsmitteln, während zur Oxydation des Sulfoxyds zum Sulfon stärkere Mittel angewandt werden müssen; auch ist die

Rk.-Geschwindigkeit hierbei bedeutend kleiner. Die Ausschaltung der Sulfonylbdg. in der ersten Phase gelang unter folgenden Rk.-Bedingungen: Zum Sulfid wird nur die theoret. Menge Benzoylhydroperoxyd gegeben. Die Rk. wird unter Kühlung u. in verd. Lsg. durchgeführt. — Die gewonnenen Sulfoxyde werden dann mittels Benzoylhydroperoxyds in Sulfone überführt u. auf diese Weise quantitativ u. zwar titrimetr. bestimmt. — β, β' -Dichloräthylsulfoxyd, aus dem Sulfid mit Benzoylhydroperoxyd, F. 108,5—110,5° (aus A.). — Phenylsulfoxyd, aus dem Sulfid, wie vorher. Aus PAe. F. 70—71,8°. — Benzylsulfoxyd, aus dem Sulfid, aus A., F. 133—134,6°. Merkwürdigerweise gelang bei diesem Sulfoxyd die Oxydation auch nach 20 Stdn. nicht weiter als bis zu etwa 80% Sulfon, obwohl das Benzylsulfid selbst sich sehr leicht quantitativ zum Sulfon oxydiert. — β, β' -Dichloräthylsulfon, aus dem Sulfid mittels Benzoylhydroperoxyds. Aus W. F. 55—56°. — Phenylsulfon, aus dem Sulfid. Aus h. A., F. 123,5—125°. — Benzylsulfon, aus dem Sulfid. Aus h. A., F. 149,5—151°. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 211—14. Moskau.)

FIEDLER.

Helene Goldhammer, *Über die Oxydation von Phenol mit Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von Eisensalzen*. Bei der Oxydation von Phenol mit H_2O_2 in Ggw. von $FeSO_4$ wird in erheblicher Menge Brenzcatechin, weiterhin Pyrogallol, Purpurogallin u. Spuren von Hydrochinon erhalten. Best.-Methoden dieser Stoffe werden ausgearbeitet. Bei gleichartiger Oxydation von Tyrosin gelang es nicht, ein Orthodioxypod. zu isolieren. (Biochem. Ztschr. 189 [1927]. 81—87. Wien, Physiol. Chem. Abt. d. physiol. Inst.)

MEIER.

P. Brenans und Ch. Girod, *Chlorjodphenole aus 5-Chlor- und 3,5-Dichlorsalicylsäure*. 5-Chlorsalicylsäure wurde durch Chlorieren von Salicylsäureäthylester mittels SO_2Cl_2 u. Verseifen des Esters dargestellt. Acetat, $C_6H_3O_4Cl$, Nadeln aus Bzl., F. 142°. — 4-Chlor-2,6-dijodphenol, $C_6H_3OClJ_2$. Lsg. von 3,45 g vorst. Säure in 80 ccm n. NaOH auf 3,5 l verd., 0,5 l J-KJ-Lsg. (= 12 g J) zugeben, nach ca. 3 Stdn. mit 2-n. H_2SO_4 ansäuern, mit SO_2 entfärben. Ausbeute 6,8 g. Gelbliche Nadeln aus A., F. 108°. Schon beschrieben von HÜNTER u. JOYCE (Journ. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 2640). — Äthyläther, $C_6H_4OClJ_2$. Mit C_2H_5J in sd. alkoh. NaOH. Blättchen aus A., F. 69°. — Acetat, $C_6H_3O_2ClJ_2$, Nadeln aus A., F. 127,5°. — 2,4-Dichlor-6-jodphenol, $C_6H_3OCl_2J$. Lsg. von 4,15 g 3,5-Dichlorsalicylsäure (F. 218°) in 80 ccm n. NaOH auf 2 l verd., 0,5 l J-KJ-Lsg. (= 10 g J) zugeben, nach 6 Stdn. wie oben. Ausbeute 5,85 g. Nach Reinigung durch Dampfdest. Nadeln aus PAe., F. 63°. — Acetat, $C_6H_3O_2Cl_2J$, seidige Nadeln aus A., F. 66°. — Äthyläther, $C_6H_4OCl_2J$, Öl, Kp. 290—294°. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1553—55.)

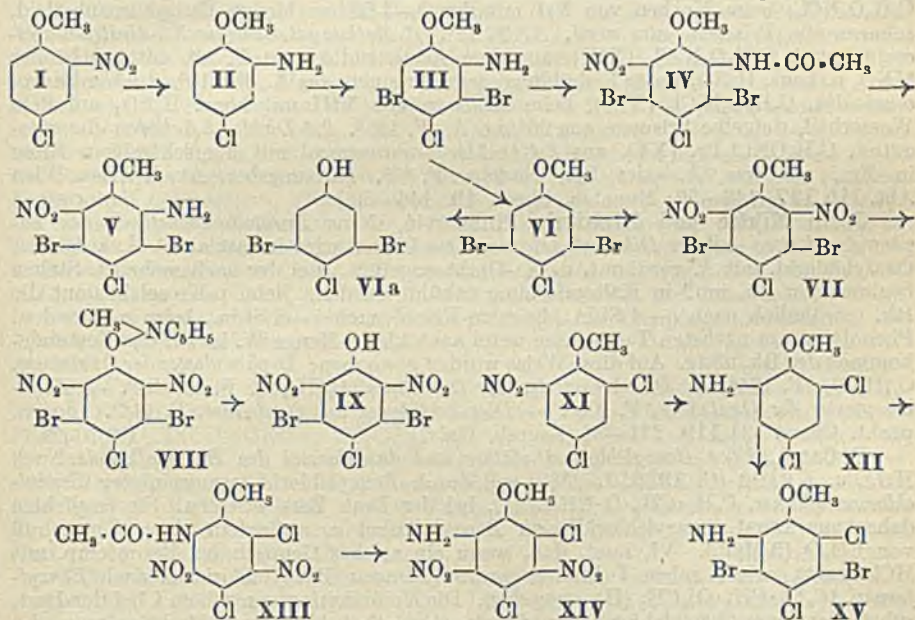
LINDENBAUM.

P. Brenans und Ch. Girod, *Trijodphenol aus 5-Jod- und 3,5-Dijodsalicylsäure*. Darst. dieser Säuren aus je 1 Mol. Salicylsäure u. J in A. in Ggw. von gelbem HgO . Aus 13,8 g Salicylsäure: 16,7 g Mono- u. 4,5 g Dijodsalicylsäure. Trennung mittels der Ba-Salze. Reinigung der 5-Jodsalicylsäure über das Acetat. Eigg. vgl. BRENANS u. PROST (C. 1923. III. 371). — 2,4,6-Trijodphenol, $C_6H_3OJ_3$. 1. Aus 2,64 g 5-Jodsalicylsäure in 40 ccm n. NaOH, auf 1,5 l verd., mit 0,5 l J-KJ-Lsg. (= 5,1 g J). 2. Ebenso aus 3,9 g 3,5-Dijodsalicylsäure, 20 ccm n. NaOH u. 2,54 g J. Man verfährt wie im vorst. Ref. angegeben. Zur Entfernung unangegriffener Säure wird das Rohprod. mit $BaCO_3$ in 1 l W. gekocht, filtriert, aus dem Nd. das $BaCO_3$ mit verd. HCl herausgel. Nadeln aus Bzl., F. 157°. Ausbeuten 2,7 bzw. 1,6 g. — Läßt man auf Dijodsalicylsäure 2 Moll. J u. 4 Moll. NaOH wirken, so erhält man das bekannte LAUTEMANNSCHE Rot. (Compt. rend. Acad. Sciences 136. 1851—52.)

LINDENBAUM.

Moritz Kohn und Regine Kramer, *Über halogenierte o-Anisidine*. XXX. Mitt. über Bromphenole. (XXIX. vgl. C. 1927. II. 2665.) Das von KOHN u. KARLIN beim Bromieren des 1-Methoxy-2-amino-4-brombenzols gewonnene Ergebnis über die Wanderung des in p-Stellung befindlichen Bromatoms in die o-Stellung zur Methoxygruppe haben Vff. auf das 1-Methoxy-2-amino-4-chlorbenzol zu übertragen versucht. p-Chlor-o-nitroanisol (I) wurde dargestellt aus p-Chlorphenol durch Methylierung u. nachfolgende Nitrierung des so erhaltenen p-Chloranisols; Red. mit Sn u. HCl überführt in 1-Methoxy-2-amino-4-chlorbenzol (II). Die Bromierung in Eg. verläuft glatt unter Bldg. des 1-Methoxy-2-amino-3,5-dibrom-4-chlorbenzols (III). Es findet also bei der Halogenierung von II keine Wanderung des in p-Stellung befindlichen Cl-Atoms statt. Diese Annahme wird bewiesen dadurch, daß es gelang, III durch Diazotieren, Verkothen u. Entmethylieren in 4-Chlor-3,5-dibromphenol vom F. 120° (VIa) zu überführen, das KOHN u. DÖMÖTÖR (C. 1927. II. 719) bereits früher dargestellt haben. Die

aus beiden Derivv. gewonnenen Benzoylverb. stimmen ebenfalls miteinander überein. Durch Nitrierung des Acetylderiv. von III stellten Vff. 3,5-Dibrom-4-chlor-6-nitro-2-acetaminoanisol (IV) dar, aus dem durch Entacetylierung mit konz. H_2SO_4 1-Methoxy-2-amino-3,5-dibrom-4-chlor-6-nitrobenzol (V) gewonnen werden konnte. Das durch Diazotierung aus III erhaltene 4-Chlor-3,5-dibromanisol (VI) wurde nitriert zum Dinitroprod. VII. Durch Kochen mit HBr-Eg. hatten KOHN u. DÖMÖTOR aus VII das 4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitrophenol (IX) erhalten; dasselbe Prod. haben Vff. aus VII durch Erhitzen mit Py. über VIII isolieren können. — Das aus p-Chloranisol mit $HNO_3-H_2SO_4$ darstellbare 4-Chlor-2,6-dinitroanisol (X) ist ident. mit dem von KÖRNER (Gazz. chim. Ital. 4. 396) aus dem entsprechenden Phenol mit CH_3J gewonnenen Prod. Bei Einw. von Py. auf X bildet sich über das *N*-Methylpyridiniumsalz das freie 4-Chlor-2,6-dinitrophenol vom F. 79°. — Außer dem p-Chloranisidin haben Vff. auch das 2,4-Dichloranisidin (XII) in den Kreis ihrer Unters. einbezogen. Der dabei eingeschlagene Weg ist folgender: Phenol wurde mit 2 Moll. Cl in das 2,4-Dichlorphenol überführt, darauf methyliert, der Methyläther mit rauchender HNO_3 nitriert zum 2,4-Dichlor-6-nitroanisol (XI); Entmethylierung desselben ergab 2,4-Dichlor-6-nitrophenol vom F. 124°. Durch Red. mit Sn u. HCl wurde das Anisol in das ölige 1-Methoxy-2,4-dichlor-6-aminobenzol (XIII) umgewandelt, dessen Acetylverb. bei 72° schm. 2,4-Dichlordinitroacetanisidid (XIV) vom F. 219°, aus 2,4-Dichloracetanisidid mit $HNO_3-H_2SO_4$ spaltet mit konz. H_2SO_4 die CH_3 -Gruppe ab unter Bldg. des 2,4-Dichlor-3,5-dinitro-6-aminoanisols (XIV) vom F. 135°. 2,4-Dichloranisidin liefert mit Brom in Eg. 1-Methoxy-2,4-dichlor-3,5-dibrom-6-amino-2-benzol mit dem für einen so hoch halogenierten Körper auffallend niedrigen F. von 83°.



Versuche. 4-Chlor-2-nitroanisol (I): p-Chlorphenol wird mit Dimethylsulfat u. 20%_{ig.} KOH in p-Chloranisol vom Kp. 193—197° überführt u. das Anisol mit einem Gemisch gleicher Mengen rauchender u. farbloser HNO_3 unter Kühlung versetzt; lichtgelbe Krystalle vom F. 96° (REVERDIN, ECKHARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 2623 gibt den F. 98°). 4-Chlor-2-aminoanisol (II), aus I mit Sn u. konz. HCl; Krystalle, aus A., F. 82°. 3,5-Dibrom-4-chlor-2-aminoanisol, $C_6H_3ONClBr_2$ (III): Beim Versetzen einer Lsg. von II in wenig Eg. unter Kühlung mit 2 Mol. Brom; schwach lila gefärbte Prismat. Nadeln, aus A., F. 113°. 4-Chlor-3,5-dibromanisol, $C_6H_3OClBr_2$ (VI); beim Diazotieren von III in A. mit konz. H_2SO_4 u. 2-std. Erhitzen auf dem Wasserbad; Krystalle, aus A., F. 79° (KOHN u. DÖMÖTOR geben F. 82°), Kp.₇₄₈ ca. 296°. 4-Chlor-3,5-dibromphenol, $C_6H_3OClBr_2$ (VIa): VI wird in Eg. gel. u. mit 66%_{ig.} HBr am Rückfluß gekocht u. das Reaktionsprod. in W. gegossen, Krystalle, aus PAE., F. 118°;

Kp.₇₆₉ 317—319° (KOHN u. DÖMÖTÖR geben F. 121°). *Benzoylderiv.*, C₁₃H₇O₂ClBr₂, aus VIa mit *Benzoylchlorid* u. 20%_{ig.} KOH, Nadeln, aus A., F. 132°. Das aus dem p-Chlor-m,m-dibromphenol von DÖMÖTÖR dargestellte Benzoylderiv. schm. bei 130°. — *4-Chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitroanisol* (VII), aus *4-Chlor-3,5-dibromanisol* mit HNO₃ unter Eiskühlung u. Fällen mit konz. H₂SO₄, weiße Nadeln, aus A. *1-Oxy-4-chlor-3,5-dibrom-2,6-dinitrobenzol* (IX), aus VII mit sd. überschüssigem Py., Krystalle, aus Bzl.-PAe., F. 146—147° (KOHN u. DÖMÖTÖR geben F. 149°). — *4-Chlor-2,6-dinitroanisol* (X) aus p-Chloranisol mit rauchender HNO₃ u. konz. H₂SO₄, Krystalle, aus A., F. 64° (KÖRNER gibt den F. 65,4°). *4-Chlor-2,6-dinitrophenol*, beim Kochen von X mit der 4-fachen Menge Py., gelbe lange Nadeln, aus Lg. u. wenig PAe. — *4-Chlor-3,5-dibrom-2-acetamino-6-nitroanisol*, C₉H₇O₄N₂ClBr₂ (IV), beim Kochen von III mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid u. nachfolgendes Eintragen in ein Gemisch von rauchender HNO₃ u. konz. H₂SO₄, weiße Nadeln, aus A., verkohlen über 215° ohne zu schm. *4-Chlor-3,5-dibrom-6-nitro-2-aminoanisol*, C₇H₅O₃N₂ClBr₂ (V), beim Erhitzen von IV mit der 5-fachen Menge konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, schwefelgelbe Prismen, aus verd. A., F. 82°. — *2,4-Dichloranisol*, aus *2,4-Dichlorphenol* mit Dimethylsulfat u. 20%_{ig.} KOH, Kp. 222—227°. *2,4-Dichlor-6-nitroanisol* (XI), aus *2,4-Dichloranisol* mit rauchender HNO₃ unter Eiskühlung, weiße Substanz, aus A., F. 42° (HUGONENQ, Ann. Chim. [6] 20 [1900], 517 gibt den F. 44° an). *2,4-Dichlor-6-nitrophenol*, beim Kochen des Anisols mit Eg. u. 66%_{ig.} HBr, gelbe Krystalle, aus wenig A., F. 124°. *2,4-Dichlor-o-anisidin* (XII), aus XI beim Schütteln mit Sn u. konz. HCl u. kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad, braunes, schweres Öl. *2,4-Dichlor-6-acetaminoanisol*, C₉H₉O₂NCl₂, beim Kochen von XII mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid, schneeweiße Prismen, aus verd. A. F. 72°. *1-Methoxy-2,4-dichlor-3,5-dinitro-6-acetaminobenzol*, C₉H₇O₆N₃Cl₂ (XIII), aus dem Acetanisidid vom F. 72° mit rauchender HNO₃ u. konz. H₂SO₄ unter Eiskühlung, gelbe Prismen, aus A., F. 219°. *Dichlordinitro-o-anisidin*, C₇H₅O₅N₃Cl₂ (XIV), beim Erhitzen von XIII mit konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, tiefgelbe Prismen, aus 96%_{ig.} A., F. 135°. *2,4-Dichlor-3,5-dibrom-6-aminoanisol*, C₇H₅ONCl₂Br₂ (XV), aus *2,4-Dichlor-6-aminoanisol* mit überschüssigem Brom in Eg., aus wss. A. oder Lg., Nadeln, F. 83°. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb 137. 146—59; Monatsh. Chem. 49. 146—59.)

HILLGER.

Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović, *Neue Darstellungsmethode des Diphenylloxalesters und der Dikresyloxalester*. Das Phenol wird in fast absol. Ä. aufgelöst, Oxalylechlorid, mit Ä. verdünnt, u. Na-Draht zugefügt. Bei der nach mehrstd. Stehen beginnenden Rk. muß in Kältemischung gekühlt werden. Beim p-Kresol beginnt die Rk. gewöhnlich nach 3—4 Stdn., beim m-Kresol nach 7—8 Stdn., beim o-Kresol u. Phenol erst am nächsten Tage. Eine wenn auch kleine Menge W. ist für das Zustandekommen der Rk. nötig. Auf diese Weise wurden gewonnen: *Diphenylester der Oxalsäure*, C₁₄H₁₀O₄, F. 134°. — *Di-o-kresylester der Oxalsäure*, C₁₆H₁₄O₄, F. 90—91°. — *Di-m-kresylester der Oxalsäure*, F. 105°. — *Di-p-kresylester der Oxalsäure*, F. 148°. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 231—34. Zagreb, Univ.)

FIEDLER.

P. Carré, *Über Benzylchloromethyläther und das Formal des Benzylalkohols*. Nach HILL u. KEACH (C. 1926. I. 2589) soll durch Benzylchlorid verunreinigter Benzylchloromethyläther, C₆H₅·CH₂·O·CH₂Cl (I), bei der Dest. Zers. erleiden. Sie empfehlen daher zur Darst. benzylchloridfreier Benzylalkohol u. außerdem einen Überschuß von CH₂O (3 Moll.). Vf. fand, daß, wenn ein solches Gemisch bei Raumtemp. mit HCl gesätt. wird, neben I immer gewisse Mengen Benzylchlorid u. auch Benzylformal, (C₆H₅·CH₂·O)₂CH₂ (II), entstehen. Die Veränderung von rohem I bei der Dest. rührt nicht von Benzylchlorid her, da ein Gemisch beider durch Fraktionierung im Vakuum glatt getrennt werden kann, sondern von unverändertem Benzylalkohol. Erhitzt man nämlich I mit letzterem, so bildet sich II. Deshalb ist bei der Darst. von I überschüssiger CH₂O nötig. I zeigt Kp.₁₃ 103° u. sd. unter at-Druck nicht unzers. — Erhitzt man II unter at-Druck zum Kochen (gegen 330°) so erfolgt langsame Zers. zu CH₂O, C₆H₅·CH₃ u. C₆H₅·CHO. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1629—30.) LB.

H. Gordon Rule, William Hay und Jack Paul, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. VIII. *Die Wirkung wachsender Ketten und der ortho-Einfluß der Benzoesäureester*. (VII. vgl. C. 1928. I. 1749.) Bestimmt wurde die Drehung einer Reihe von n-Alkyloxyessigsäurementhylestern u. n-Dicarbonsäurementhylestern; erstere besitzen eine o,p-dirigierende endständige Gruppe, letztere eine m-dirigierende. Es zeigte sich, daß die Maxima der Drehung der einen Kurve den Minima der anderen entsprechen. Hieraus folgt, daß die endständigen Alkoxy- u. Carboxygruppen der

wachsenden Ketten entgegengesetzte Änderungen der Drehung hervorrufen, wenn sie in die Nähe des asymm. Atoms zurückkehren; ähnlich wirken die Substituenten auch auf die Acidität geomet. isomerer Säuren. Vff. schließen aus den Messungen, daß der charakterist. Einfluß der o-Substituenten in den opt.-akt. Benzoesäureestern durch den Raum übertragen wird. Die Drehwerte der Dicarbonsäuremonomenthylester alternieren sowohl im homogenen Zustande, wie auch in Lsg., während diese Alternation in den Na-Salzen verschwindet. Als Erklärung nehmen Vff. eine Assoziation der Estersäure durch die Carboxylgruppe an. (Die Formulierung dieser Assoziationsverb. s. im Original.)

Versuche. Neu: *Propoxyessigsäure-l-menthylester*, $C_{15}H_{28}O_3$, Kp.₁₄ 161°; *n-Butoxyessigsäure*, $C_{10}H_{20}O_3$, Kp.₁₀ 115—116°; *l-Menthylester*, $C_{16}H_{30}O_3$, Kp.₁₄ 172,5°; *n-Amyloxyessigsäure*, $C_7H_{14}O_3$, Kp.₁₂ 134°; *Chlorid*, Kp.₆₃ 103°; *l-Menthylester*, $C_{17}H_{32}O_3$, Kp.₁₄ 148°; *n-Hexyloxyessigsäure*, $C_8H_{16}O_3$, Kp.₁₀ 143—144°; *Chlorid*, Kp.₂₂ 106—108°; *l-Menthylester*, $C_{18}H_{34}O_3$, Kp.₁₀ 187°; *n-Heptyloxyessigsäure*, $C_9H_{18}O_3$, Kp.₁₀ 156°, F. 7,5 bis 8,5°; *Chlorid*, Kp.₁₆ 116°; *l-Menthylester*, $C_{19}H_{36}O_3$, Kp.₁₁ 200°; *n-Octyloxyessigsäure*, $C_{10}H_{20}O_3$, Kp.₁₀ 166°, F. 12,5—13,5°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 125—126°; *l-Menthylester*, $C_{20}H_{38}O_3$, Kp.₂ 183°. Die folgenden sauren Ester wurden durch partielle Verseifung der Diester hergestellt: *Glutarsäuremono-l-menthylester*, $C_{15}H_{26}O_4$; *Adipinsäuremono-l-menthylester*, $C_{16}H_{28}O_4$; *Pimelinsäuremono-l-menthylester*, $C_{17}H_{30}O_4$; *Suberinsäuremono-l-menthylester*, $C_{18}H_{32}O_4$; *Azelainsäuremono-l-menthylester*, $C_{19}H_{34}O_4$; *Sebacinsäuremono-l-menthylester*, $C_{20}H_{36}O_4$. Dichtebest. u. Rotationsmessungen sind in Tabellen zusammengestellt. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1347—61. Edinburg, Univ.) TAUBE.

E. Tassilly, A. Belot und M. Descombes, *Über die Verwendung der festen Alkalien für die Verseifung von Estern*. (Vgl. C. 1928. I. 1174.) Es ist l. c. gezeigt worden, daß Phenyläthylmalonester gut mittels festen KOH verseift werden kann. Dieses Verf. ist allgemein brauchbar. Man gibt in einen Silbertiegel gepulvertes u. gesiebtes KOH (2 Moll. pro Esterfunktion) u. trägt unter Rühren den Ester ein. Meist erfolgt Selbsterhitzung (evtl. in W. tauchen), manchmal ist Erhitzen nötig. Rk. nach 1-std. Stehen beendet. KOH eignet sich besser als NaOH; der Reinheitsgrad spielt keine Rolle. Bei Raumtemp. feste Ester reagieren meist erst oberhalb ihres F. Leicht reagieren *Essigsäure-*, *Benzoesäure-*, *Phenylessigsäure-*, *Hydrozimsäure-*, *Zimtsäure-* u. *Salicylsäureäthylester*. *Zimtsäuremethylester* u. die *Nitrobenzoesäureester* reagieren erst auf dem W.-Bad. *Oxalsäuremethylester*, obwohl fest, reagiert energ., ähnlich *Malonsäure-* u. *Bernsteinsäureäthylester*. Die Dicarbonsäuren isoliert man nach Ansäuern mit HCl u. Eintrocknen über H_2SO_4 u. NaOH durch Ausziehen mit Ä. Der sonst schwer verseifbare *Allocampfersäuremethylester* wird bei 200° glatt zu Campfersäure verseift. Die Ausbeuten sind durchweg fast quantitativ. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1846 bis 1848.) LINDENBAUM.

Marc Chambon, *Neue Synthese der Tropasäure*. α -Bromphenylessigester, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, wird mit $(CH_2O)_3$ u. Zn-Feilspänen in Bzl. kondensiert, das gebildete Prod., $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OZnBr) \cdot CO_2C_2H_5$, mit W. zers., Bzl.-Lsg. nach Waschen mit 20%ig. H_2SO_4 u. W. im Vakuum verdampft, Ester mit alkoh. $Ba(OH)_2$ bei 60° verseift, CO_2 eingeleitet, Filtrat im Vakuum eingengt, mit HCl angesäuert, ausgeäthert. Nach Abdest. des Ä. wird der noch w. Rückstand in Bzn. gegossen u. die ausfallende *Tropasäure* 2-mal aus W. umkristallisiert. F. 118°. Ausbeute über 50%. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1630—31.) LINDENBAUM.

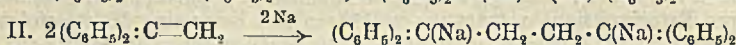
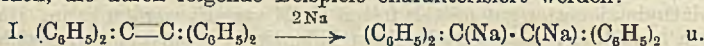
Y. Murayama, K. Ohtsuka und S. Tanaka, *Untersuchungen in der Camphergruppe*. VIII. (VII. vgl. C. 1928. I. 907.) Im Anschluß an frühere Unterr. (4. Mitt.) wurde gefunden, daß — im Gegensatz zu Literaturangaben — *Isoborneolester* durch CrO_3 in Eg. zu *p-Ketoborneolestem* oxydiert werden. Am besten eignet sich das *Trichloroacetal*. Das durch Verseifung gewonnene *p-Ketoborneol* zeigte F. 242°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 87.) LINDENBAUM.

Y. Murayama und S. Tanaka, *Untersuchungen in der Camphergruppe*. IX. *Ein neues Oxydationsprodukt des Menthols*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation von Menthylacetat mit CrO_3 in Eg. entsteht ein öliges Prod., welches ein *Semicarbazon* von der Zus. $C_{12}H_{21}O_3N_3$, F. 189—190°, liefert. Letzteres wird durch alkoh. KOH verseift zum *Semicarbazon* $C_{10}H_{19}O_2N_3$, F. 190°. Aus diesem mit h. 30%ig. HCl ein zimtaldehydartig riechendes Öl, welches mangels Material noch nicht analysiert wurde. Die Substanz, für welche sich aus dem *Semicarbazon* die Rohformel $C_7H_{10}O_2$ ableitet, wird vorläufig *Menthaketoalkohol* genannt. — In gleicher Weise liefert Menthylchlorid ein *Semicarbazon* $C_{10}H_{19}ON_3Cl$, F. 204—205°, u. Menthylbenzoat ein *Semicarbazon*

von F. 212^o. Die zugrunde liegenden Oxydationsprodd. entsprechen zweifellos dem obigen. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 87—88.) LINDENBAUM.

M. Ishidate. Über die Bestandteile des Campherols. Nachdem ASAHINA u. ISHIDATE (C. 1928. I. 1954) erkannt haben, daß *d*-Campherol ein Gemisch von 3- u. 5-Oxycampher ist, ist Vf. jetzt auch die Zerlegung in diese beiden Bestandteile gelungen. — 5-Oxycampher, C₁₀H₁₆O₂. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des aus W. krystallisierten Campherols aus Lg. Ausbeute ca. 3,2 g aus 5 g. Blätter, F. 217—218^o, [α]_D²⁰ = +41,3^o in A., ll. in A., Ä., schwerer in PAc., etwas in W. — Semicarbazon, C₁₁H₁₉O₂N₃, aus A., F. 233—235^o. — Acetylderiv., C₁₂H₁₈O₃. Mit Acetanhydrid bei 130—140^o (2 Stdn.). Kp.₂₇ 159—160^o, [α]_D²⁰ = +24,8^o. — Durch Na₂Cr₂O₇ in Essigsäure wird 5-Oxycampher oxydiert zu *p*-Diketocamphan, Blättchen, F. 206—207^o (l. c.). Durch Na-Amalgam in W. von 50—60^o wird er reduziert zu Campher u. *p*-Dioxycamphan, C₁₀H₁₈O₂, F. 233—234^o, [α]_D²¹ = +31,64^o (vgl. BREDT u. GOEB, C. 1921. III. 471). — 3-Oxycampher, C₁₀H₁₆O₃. Der in Lg. ll. Teil wird sublimiert, Sublimat aus PAc. umkrystallisiert. Schuppen, F. 193—195^o, [α]_D²⁰ = +15,2^o, meist ll. Oxydation ergibt glatt Campherchinon (F. 198^o, [α]_D²⁰ = -91^o), Red. Campher. — Semicarbazon, C₁₁H₁₉O₂N₃, aus A., F. 183—184^o. — 3-Oxycampher ist ident. mit dem α-Oxycampher von BREDT u. AHRENS (C. 1926. I. 3540). (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 77—79.) LINDENBAUM.

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen. I. Über Produkte der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 473.) Bei den Additionsvorgängen von Alkalimetallen an C=C sind 2 verschiedene Typen zu unterscheiden, die durch folgende Beispiele charakterisiert werden:

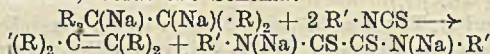


Außer diesen beiden Fällen, die zeigen, daß ein ungesätt. C-Atom dann zur Na-Addition geneigt ist, wenn es mit Arylgruppen verknüpft ist, wurden noch einzelne Fälle gefunden, in denen C-Atome Alkali gebunden haben, ohne daß sie mit Arylgruppen verbunden waren. Diese C-Atome waren dann mit ungesätt. Gruppen belastet.



Unter bestimmten Bedingungen addieren auch C-Atome von Benzolringen Na, z. B. *p*-Diphenylbenzol unter Bldg. von nebenst. Verb. — Zu den Verss. wurden Na u. Li verwandt. In den meisten Fällen lagert sich Li schneller an ungesätt. C-Atome. K wurde nicht angewandt.

Vff. machen darauf aufmerksam, daß die Reaktionsfähigkeit von Kaliumpulver gegen Luft so groß ist, daß z. B. eine Suspension von K in Ä. beim Ausgießen an der Luft sich in der Regel von selbst entzündet. — Bei der Unters. der chem. Rkk. der alkaliorgan. Verbb. erwies sich Hg als ein einfaches Mittel, das Alkalimetall wieder aus der organ. Verb. zu entfernen, wobei sich Na-Amalgam bildete. Mit Hilfe dieser Rk. ließ sich entscheiden, ob eine Additionsrk. oder eine Substitution vorlag, im letzten Falle wurde nämlich die alkaliorgan. Verb. von Hg nicht angegriffen. Dieses verschiedene Verh. kann energet. dadurch erklärt werden, daß infolge der größeren Bildungswärme der Alkaliamalgame die Rk. von Hg mit Na-Additionsverbb. eine positive Wärmetönung besitzt, während die Rk. von Hg mit Na-Substitutionsprodd. wohl eine negative Wärmetönung hat, da zur Bldg. dieser Prodd. mehr Energie nötig ist. Bei den alkaliorgan. Verbb., die nach Gleichung II entstehen, wirkte Hg stärker ein, die Moll. werden in asymm. Äthylene aufgespalten, d. h. die Rk. kehrt sich um. Senföle reagieren mit den nach Gleichung I entstehenden Metallverbb. nur unter Herausnahme des Metalls, wofür das Schema:



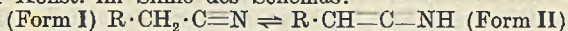
aufgestellt wird. Bei Verbb., die nach Gleichung II entstehen u. bei allen durch Substitution gebildeten Metallverbb. führt die Einw. von Senfölen zu Stickstoffmetallverbb., die nach der Hydrolyse mit W. gut krystallisierende substituierte Thioamide liefern. Mit Phenylisocyanat trat dagegen Polymerisation (Bldg. von trimerem Phenylisocyanat) ein. Bei der Unters. anderer Reagenzien zeigt sich, daß alle diejenigen organ. Verbb., deren Konst. das Auftreten einer Enolform zuläßt, die Alkaliatome einfach gegen H-Atome austauschen (einzige Ausnahme die Rk. von Dinatriumtetraphenyl-

äthan mit Phoron). Auch hier besteht ein Unterschied zwischen den nach I u. den nach II dargestellten Verb., bei den ersten ist die Tendenz zur Rückverwandlung in das betreffende Äthylen sehr groß, während sich die zweiten wie Grignardverb. verhalten.

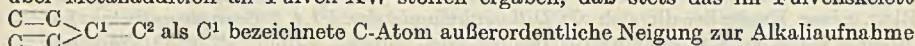
Versuche. (Vers. mit Hg bearbeitet von Harry Willstädt.) *Dinatriumtetraphenyläthan* in Ä. liefert beim Schütteln mit Hg Tetraphenyläthylen aber nicht quantitativ. *9,10-Dialkali-9,10-dihydro-anthracen* ergibt mit Hg reines Anthracen, u. *1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenyl-butan* in Ä. liefert mit Hg ebenfalls das Ausgangsprod. der Na-Addition, as. Diphenyläthylen zurück. — Mit Äthylsenfö (Vers. mit Senfölen u. Phenylisocyanat mitbearbeitet von Wilhelm Stoffers) entsteht aus Dinatriumtetraphenyläthan ein feinpulveriger Nd., $C_6H_5 \cdot N(Na) \cdot CS \cdot CS \cdot N(Na) \cdot C_2H_5$, die Na-Verb. des *Dithiooxäthylamids*, während das Filtrat Tetraphenyläthylen zurückliefert. Analog verläuft die Rk. mit Phenylsenfö. Beim Stehen von Dinatriumtetraphenylbutan in Ä. mit Äthylsenfö in geschlossenem Gefäß trat Entfärbung u. Ausscheidung eines Krystallbreies ein, der sich beim Schütteln mit W. sofort löste. Sehr bald begann die Bldg. neuer Krystalle, die sich als *Dithioäthylamid der 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-dicarbonensäure* erwiesen, geschweifte Rhomboeder aus sd. Cumol. F. 223°. Mit rauch. HCl im Rohr bei 160° entsteht daraus *Tetraphenylbutandicarbonensäure*, F. 290° (Zers.). Bei einem analogen Vers. mit Phenylsenfö entstand als Hauptprod. eine Verb. der Zus. $C_{60}H_{44}N_2S_3$, F. > 280°, u. eine kleine Menge einer bei 140° schmelzenden Substanz. Bei der Behandlung von Dinatriumtetraphenylbutan mit Phenylisocyanat entstand eine gelbrote Fällung, die sich beim Stehen entfärbte. Nach dem Schütteln mit W. wl. Krystalle aus Propylalkohol F. 275°, trimeres Phenylisocyanat. — Dinatriumtetraphenyläthan gibt mit Brombenzol Tetraphenyläthylen u. Diphenyl, mit Benzaldehyd Tetraphenyläthylen, Na-Benzolat u. Benzylalkohol, mit Furfurol Tetraphenyläthylen, Na-Formiat, wenig 2,2,3,3-Tetraphenyl-butandiol-1,4 u. wahrscheinlich Methylalkohol, mit Benzoesäurephenylester, Tetraphenyläthylen, Diphenyl u. Na-Benzolat, analog mit Ameisensäuremethylester, Oxalsäurediäthylester, Benzoesäuremethyl- u. -benzylester, mit Benzoylchlorid Tetraphenyläthylen u. *Benzil*, mit α -Naphthoylchlorid Tetraphenyläthylen u. α, α -*Naphthil*, gelbe Krystalle aus A.-Bzl., F. 187°, mit Chlorkohlensäuremethylester Tetraphenyläthylen u. Oxalsäuredimethylester, mit Phoron Tetraphenyläthylen u. *Diisobutylketon*, pfefferminzähnlich riechende Fl., Kp. 55—57°, mit Anilin Tetraphenyläthan u. C_6H_5NHNa , mit NH_3 keine Rk., mit NO Tetraphenyläthylen u. $NaNO_2$, mit CO keine Rk., mit SO_2 tetraphenyläthandisulfinsaures Na, dieses Prod. ließ sich jedoch nicht isolieren. — Die äth. Lsg. von 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan liefert mit Benzaldehyd nach dem Schütteln des Rk.-Prod. mit W. 1,2,2,5,5,6-*Hexaphenyl-hexandiol-1,6*, $C_{42}H_{38}O_6$, Krystalle am besten aus Eg., sintern bei 176°, schm. scharf bei 212°. Mit Furfurol gibt Dinatriumtetraphenylbutan nach dem Schütteln mit W. 1,6-*Difuryl-2,2,5,5-tetraphenylhexan-diol-1,6*, $C_4H_5O \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$, aus Me. schweres Krystallpulver, F. 212—213° (schwach gelblich-rote Schmelze). Mit Benzoesäurephenylester 1,4-*Dibenzoyl-1,1,4,4-tetraphenylbutan*, $C_{42}H_{34}O_2$, glitzernde Nadeln (aus Eg.), F. 195 bis 196°. Mit Benzoylchlorid 1,2,2,5,5-*Pentaphenyl-1-oxy-cyclopentan*, $C_{35}H_{30}O$, Krystalle aus Lg., F. 179°, u. dessen *Benzoylverb.*, $C_{42}H_{34}O_2$, Krystalle aus Eg., F. 240°. Mit Phosgen 2,2,5,5-*Tetraphenyl-cyclopentanon-1*, $C_{29}H_{24}O$, schweres Krystallpulver aus Lg., F. 176°. Mit Phoron reagiert Dinatriumtetraphenylbutan unter Bldg. von Tetraphenylbutan, F. 121—122°, wobei Phoron in einer Enolform reagiert. Beim Zugeben einer benzol. Lsg. von Nitrosylchlorid zur äth. Lsg. von Dinatriumtetraphenylbutan war die Erwärmung so stark, daß der Ä. ins Sieden geriet; nach Hydrolyse des primär entstandenen Rk.-Prod. hatte sich 1,1,4,4-*Tetraphenyl-butandiol-1,4* gebildet, $C_{28}H_{24}O_2$, (im Original Druckfehler), Krystalle aus Aceton, F. 204°, beim Umkrystallisieren aus Eg. sank der F. auf 190—191° infolge innerer Anhydrierung der Verb.

Bei der systemat. Unters. der Alkaliaddition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen fanden die Vff., daß 1-*Methyl-2,2-diphenyl-äthylen*, 1,1-*Dimethyl-2,2-diphenyl-äthylen*, 1,1-*Dimethyl-2-phenyl-äthylen*, 1,1,2-*Trimethyl-2-phenyl-äthylen* u. 1,1-*Dibenzyl-2,2-diphenyl-äthylen* nicht mit Na reagieren. Das wird durch die Annahme erklärt, daß die Doppelbindung nicht an der Stelle liegt, die ihr allgemein zugeschrieben wird, denn in allen anderen Fällen addiert ein Äthylen-C-Atom Na, wenn es mit 2 Phenylgruppen belastet ist. Wenn den obigen Verb. eine isomere Konst., statt z. B. $(C_6H_5)_2C=C(CH_3)_2$ die Konst. $(C_6H_5)_2CH \cdot C=CH_2 \cdot CH_3$, zugeschrieben wird, dann ist auch keine Alkaliaddition zu erwarten. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtungen, daß 1,1-Diphenyl-2-benzyläthylen Na nicht addiert, sondern damit unter

Substitution eines H-Atoms reagiert, u. daß 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen, welches mit Na überhaupt nicht reagiert, mit Li-Schnitzeln sehr langsam eine braune Alkaliorgan. Verb. liefert. Da die Alkaliadditionen an C=C induzierte Rkk. sind, so läßt der langsame Verlauf der Rk. des Diphenylbenzyläthylens mit Li auf eine Substitutionsrk. schließen, die nur mit der neuen Formulierung vereinbar ist. Der Verlauf der Rk. mit Phenylsenfö, wobei das *Li-Anilid* der *Diphenyl-2-propenyl-thioessigsäure*, $C_6H_5 \cdot LiN \cdot CS \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$, gebildet wird, stützt diesen Schluß. — Nitrile, die auf Grund ihrer Konst. im Sinne des Schemas:



tautomer reagieren können, verhalten sich gegen Alkalimetall entsprechend der Form II, indem sie den Iminowasserstoff gegen Alkali austauschen. Beim *Triphenylacrylsäurenitril* dagegen tritt die Additionsfähigkeit der Äthylendoppelbindung in den Vordergrund, so daß n. Alkaliaddition stattfindet ohne Rk. der Nitrilgruppe. — Die Unters. über Metalladdition an Fulven-KW-stoffen ergaben, daß stets das im Fulvenskelett



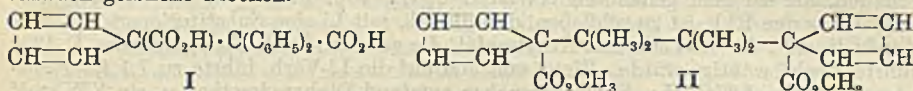
zeigt, was besonders deutlich am *1,7-Dimethyl-4-methylen-heptadien-2,5* zutage trat, welches die einzige bisher gefundene rein aliph. Verb. ist, die Alkalimetall addiert. Das Verb. von C^2 gegen Na wird durch die Natur der an dieses C-Atom gebundenen Gruppen bestimmt. Trägt es 2 Arylgruppen, so addiert es Na, trägt es dagegen nur eine Arylgruppe oder Alkylgruppen, so reagiert der KW-stoff nach Gleichung II (vgl. oben). Mehrfach ungesätt. KW-stoffe nehmen in fast allen Fällen höchstens 2 Moll. Na pro Mol. auf, auch wenn ihre weiteren Doppelbindungen durch ihre Lage zur Na-Addition besonders geeignet erscheinen. Auch substituierender Eintritt von Alkalimetall in ein ungesätt. Mol. beraubt an sich additionsfähige Doppelbindungen ihrer Additionsfähigkeit. Eine Ausnahme bildet nur das 9,9'-Bianthryl, das 4 Moll. Na addiert.

Versuche. Additionen an einfache Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen. *Tetra-[p-dimethylaminophenyl]-äthylen* addiert sehr rasch Na, Blaugrünfärbung des Ä., undeutlich kristallines blaugrünes Pulver. Beim Versetzen mit A. bildet sich *Tetra-[p-dimethylaminophenyl]-äthan*, $C_{24}H_{42}N_4$, mkr. feine Nadeln aus A. oder Bzl., F. 334° (unter vorausgehender Schwarzfärbung), l. in verd. Säuren. Beim Einleiten von CO_2 in die äth. Lsg. des Rk.-Prod. entsteht das neutrale *Na-Salz der symm. Tetra-[p-dimethylaminophenyl]-bernsteinsäure*, schwach gelbes Pulver, das auch bei 300° noch unverändert blieb, löst sich in W. mit tief dunkelblauer Farbe, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder auftritt. — *as. Dibiphenyläthylen* (mitbearbeitet von **Johannes Appenrodt**) wird in quantitativer Ausbeute wie folgt dargestellt: Dibiphenylketon, dargestellt in Anlehnung an die Vorschrift von ADAMS (Ann. Chim. [6] 15 [1888]. 258), liefert mit CH_3MgJ in A. *Dibiphenylmethylcarbinol*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH_3$, Nadelchen aus Methylalkohol, F. 147°, färben H_2SO_4 blautichig rot. Aus dem Carbinol mit Eg. u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4 *as. Dibiphenyläthylen*, $C_{26}H_{20}$, tafelige Krystalle aus Xylol, F. 211°, färbt H_2SO_4 wie das Carbinol, ist in Ä. nur swl. Die äth. Lsg. liefert mit Na metall. glänzende Krystalle, die durch Einw. von CO_2 u. Zusatz von verd. H_2SO_4 *α,α'-Tetrabiphenyladipinsäure*, $C_{34}H_{42}O_4$, geben, F. > 300°. Bei der Einw. von Hg auf die Alkaliorgan. Verb. entsteht *as. Dibiphenyläthylen* zurück. Einw. von A. liefert *1,1,4,4-Tetrabiphenylbutan*, $C_{22}H_{16}$, Nadeln aus Dioxan, F. 236°. — *Triphenyläthylen*, aus Eg., F. 69—70°, addiert in Ä. sofort Na, die Lsg. wird braunschwarz u. gibt mit A. *1,1,2-Triphenyläthan*, Nadelchen u. Stäbchen aus Methylalkohol, F. 56°. Mit CO_2 fiel aus der Alkaliorgan. Lsg. ein farbloses Pulver, das beim Ansäuern der wss. Lsg. das *Anhydrid der Triphenylbernsteinsäure*, $C_{22}H_{16}O_3$, gab, aus 65%_{ig}. Essigsäure flimmernde, rechteckige Täfelchen, F. 115°. — *1,1,2-Triphenyl-2-methyläthylen*, aus 1,1,2-Triphenylpropanol-2 durch Erhitzen mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 bei 26 mm auf 150° Badtemp., rhomb. Krystalle aus A., F. 92—93°, Kp.₂₆ 220°, gibt mit Na ein blutrotes Additionsprod., das mit A. *1,1,2-Triphenyl-2-methyläthan* liefert, Prismen aus PAe., F. 73—75°. Analog verläuft die Rk. mit Li. — *1,1-Diphenyl-2-methyläthylen* reagiert nur sehr langsam mit Na, die Rk. mit K verläuft auch nicht n. — *Isopropylidiphenylcarbinol*, aus Isobuttersäuremethylester u. C_6H_5MgBr in Ä., dickfl., in dünner Schicht farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp.₁₂ 169—170°, nach dem Erstarren F. 47°, wird über die Cl-Verb. mit Pyridin in *1,1-Diphenyl-2,2-dimethyläthylen* übergeführt, Öl vom Kp.₁₄ 152—153°. Bei 4 Wochen langem Schütteln mit Li-Schnitzeln entstand allmählich eine braune

Lsg., daraus mit Phenylsenföf in Ä. nach Behandlung mit W. das *Anilid der Diphenyl-2-propenylthioessigsäure*, $C_{23}H_{21}NS$, schwach gelbliche Stäbchen u. Nadelchen aus Propylalkohol, F. 161°. — *Dibenzylessigester*, durch Einw. von Benzylacetessigester auf Na-Äthylat u. weitere Einw. von Benzylchlorid, Kp.₁₄ 194—196°, wurde mit C_6H_5MgBr in Ä. in *1,3,3-Triphenyl-2-benzylpropanol-3*, $(C_6H_5)_2COH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, übergeföhrt, dieses über die Cl-Verb. mit Pyridin in *1,1-Diphenyl-2,2-dibenzyläthylen*, $(C_6H_5)_2C=C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ bzw. $(C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)=CH \cdot C_6H_5$, aus Methylalkohol, F. 78°, reagiert nicht mit Na. — *1,1-Diphenyl-2-benzyläthylen*, $(C_6H_5)_2C=CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bzw. $(C_6H_5)_2CH \cdot CH=C_6H_5$, Kp.₁₀ 222°, aus Hydrozimsäurechlorid, Kp.₉ 107,5°, über das entsprechende *Carbinol*, Stäbchen vom F. 87°, gibt mit Na im Verlauf von 2 Monaten eine tiefrote Lsg., aus der sich rote, golden schimmernde Flitter abschieden. Bei der Behandlung mit A. wird das Ausgangsprod. zurückerhalten, es hatte also nicht Addition, sondern Substitution stattgefunden. — *1,1,3,3-Tetraphenylpropylen-1* reagiert mit Na außerordentlich träge, der Rk.-Verlauf konnte nicht geklärt werden. Die Rk. mit Li verläuft schneller. Durch Behandeln des Rk.-Prod. mit A. wurden Nadeln aus Bzn. vom F. 153° erhalten, die sich als *1,2,3-Triphenyldihydroindolen*, $C_{27}H_{22}$, erwiesen. Mit CO_2 entstand aus der Li-Verb. *1,2,3-Triphenyldihydroindencarbonsäure-1 oder -2*, $C_{28}H_{22}O_2$, Krystalle aus Xylol, F. 275°. *Methylester*, Tafeln u. Prismen, F. 151°. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk wird ein KW-stoff $C_{27}H_{22}$ aus PAc., F. 126°, erhalten, der zu dem genannten KW-stoff $C_{27}H_{22}$ vom F. 153° in cis-trans-Isomerie steht. Aus den Rkk. ist zu schließen, daß die Rk. mit Li eine Substitutionsrsk. ist, was durch die Rk. der Li-Verb. mit Äthylsenföf, die zu dem Prod. $C_{30}H_{27}NS$ vom F. 193° führte, noch bestätigt wurde. Einw. von Jod auf die Li-Verb. führte zu *1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-1,3*, $C_{28}H_{22}$, F. 200°, daneben entstand Diphenylmethan u. ein KW-stoff vom F. 221°. — *Triphenylacrylsäurenitril*, aus Benzyleyanid u. $NaNH_2$ in trockenem Ä. mit Benzophenon, aus Propylalkohol, F. 165°, gab mit Na in Ä. eine tief blutrote Lsg., aus der beim Zersetzen mit A. α, β -Triphenylpropionsäurenitril, F. 102—103°, entstand; daraus α, β -Triphenylpropionsäureamid, aus Xylol, F. 217°. — Die äth. Lsg. von *Benzonitril* färbt sich mit Na dunkelrot u. gibt beim Zersetzen mit A. *Kyphenin* (trimer. Benzonitril) u. ein grünes Öl, das in Form seines Perchlorats in Tafeln aus Essigester oder Propylalkohol isoliert wurde u. die Zus. $C_7H_7N \cdot HClO_4$ besaß.

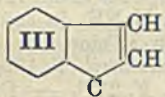
Additionen an gekreuzt-konjugierte Doppelbindungen.
 ω, ω -Diphenylfulven reagiert fast augenblicklich mit Na, nach dem Behandeln mit A. wird *3-Benzhydrylcyclopentadien*, $C_{16}H_{16}$, Krystalle aus CH_3OH , F. 36,5°, gewonnen, mit CO_2 die *Carbonsäure I*, schweres Krystallpulver aus Bzl. F. 173—175° (Zers.). — *Dimethylfulven*, gibt mit Na in A. rötliche Flocken, daraus mit CO_2 eine lehmfarbige Ausscheidung, deren wss. Lsg. mit H_2SO_4 angesäuert u. mit Methylalkohol verestert wurde. *Ester II*, Krystalle aus 70%ig. Methylalkohol, F. 194°. — *Diphenylbenzofulven (III)* gab beim Schütteln mit Na-Pulver in Ä. eine dunkelrote Lsg., aus der mit A. *3-Benzhydrylinden (IV)*, aus A., F. 114°, mit CO_2 *1-[Diphenylmethansäure]-inden-1-carbonsäure (V)*, aus Chlf., F. 177° (Zers.), erhalten wurde. — *Dibiphenylenäthylen*, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C=C \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$, addiert an der Äthylenbindung Na, die Additionsverb. gibt mit A. *Dibiphenylenäthan*, $C_{26}H_{18}$, Nadelchen aus Bzl., F. 240°, mit CO_2 *Dibiphenylenäthandicarbonsäure*, $C_{28}H_{18}O_4$, F. 240° (Zers.). Reagiert analog mit Li. — *Benzylidenfluoren* scheidet mit Na in Ä. ein ziegelrotes Pulver aus, das mit A. *symm. Diphenyldifluorenyl-9-äthan*, $C_{40}H_{30}$, Prismen aus Anisol, F. 321°, mit CO_2 β, β' -*Diphenyl- α, α' -dibiphenylenadipinsäure*, $C_{42}H_{30}O_4$, Prismen aus Eg., F. 240°, gibt. — *Furfurylidenfluoren* (bearbeitet von Eugen Müller) gab mit Na ein in Ä. wl. rotbraunes Additionsprod., daraus mit A. *symm. Di- α -furyldifluorenyl-9-äthan*, $C_{38}H_{26}O_2$, gefiederte Prismen aus Eg., F. 238—242°, färbten konz. H_2SO_4 orangerot. — Die äth. Lsg. von *Cinnamylidenfluoren* wurde mit Na rotbraun, mit A. entstand *symm. Distyryldifluorenyl-9-äthan (VI)*, aus Xylol, F. 254—255°. Dieser Körper ist ident. mit dem von THIELE u. HENLE (LIEBIGS Ann. 347 [1906]. 303) bei der Red. von Cinnamylidenfluoren mit Al-Amalgam u. feuchtem Ä. erhaltenen KW-stoff, $(C_{22}H_{17})_n$, wobei $n > 2$ angenommen wurde. Diese Annahme trifft nicht zu. Aus der äth. Lsg., aus welcher der KW-stoff vom F. 255° ausgefallen war, wurde in geringer Menge noch ein KW-stoff vom F. 204° erhalten. Bei der Red. des Cinnamylidenfluorens entsteht der bei der Na-Addition als Hauptprod. erhaltene KW-stoff vom F. 255° nur in bescheidener Menge. — Die äth. Lsg. von *Dixanthylen* färbte sich mit Na scharlachrot, mit A. daraus *9,9'-Dixanthyl*,

$C_{26}H_{18}O_2$, Stäbchen aus Bzn., F. 209°. — 9,9'-Dixanthyl-9,9'-dicarbonsäure, $C_{28}H_{18}O_6$, schwach gelbliches Krystallpulver, zers. sich bei 189° unter Rotbraunfärbung. *Na-Salz*, gelbes Krystallpulver. — 1,5-Diphenyl-3-benzhydrylidenpentadien-1,4, reagiert mit Na in A. unter Bldg. einer weinroten, undurchsichtigen Fl., daraus mit A. 1,5-Diphenyl-3-benzhydrylpentadien-1,4, $C_{30}H_{20}$, schwach gelbliche Tafeln, F. 151—152°. — 1,1-Distyryl-2,2-diphenyläthandicarbonsäure-1,2, $C_{32}H_{26}O_4$, schneeweißes Krystallpulver, F. 215°, Zers. — 1,5-Distyryl-3-benzhydrylidenpentadien-1,4 (VII), F. 149°, gibt mit Na eine zuerst tiefgrüne, dann schwarz erscheinende, grünlich blaue Lsg., daraus mit A. 1,9-Diphenyl-5-benzhydrylnonatetraen-1,3,6,8, $C_{34}H_{30}$, schwach gelbliche Nadelchen aus Propylalkohol oder Bzn., F. 140°. — 1,9-Diphenyl-5-[diphenylmethansäure]-nonatetraen-1,3,6,8-carbonsäure-5, $C_{36}H_{30}O_4$ (VIII), gelbliches Pulver aus Me., das bei 127° zu einer blasendurchsetzten Fl. zusammensinkt. — 2,6-Dimethyl-4-methylenheptadien-2,5 (im Original versehentlich 1,7-Dimethyl... D. Ref.), $C_{10}H_{16}$, Kp. 41 74°, reagiert mit Na sehr schnell unter Bldg. einer wenig intensiv gefärbten rötlichgelben Lsg., daraus mit A. 2,9-Dimethyl-4,7-di-[β,β -dimethylvinyl]-dekadien-2,8, $C_{20}H_{24}$, schwach gelbliche Fl., Kp. 58 195—196°, besitzt einen sehr angenehmen, an Campher erinnernden Geruch. Mit CO_2 aus der alkaliorgan. Verb. das neutrale *Na-Salz* der 2,9-Dimethyl-4,7-di-[β,β -dimethylvinyl]-dekadien-2,8-dicarbonsäure-4,7 (im Original bei den beiden letzten Verbb. 1,10-Dimethyl... statt 2,9-Dimethyl...), $C_{22}H_{32}O_4Na_2$, schwach gelbliche Flocken.

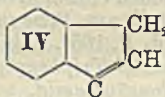


I

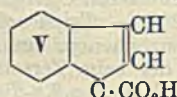
II



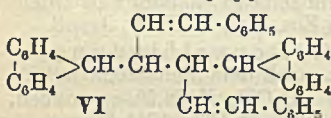
III



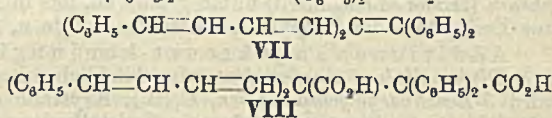
IV



V

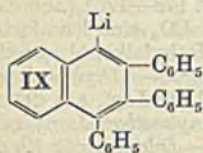


VI

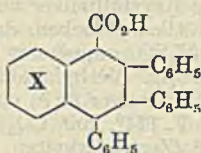


VII

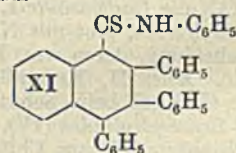
VIII



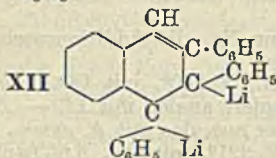
IX



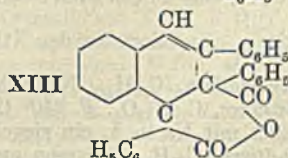
X



XI



XII



XIII

Das Verh. von arom. Acetylenen gegen Alkalimetall. Bei der Unters. dreifacher Kohlenstoffbindungen gegenüber Alkalimetallen, wobei Tolan als Ausgangsprod. diente, erwies sich Li dem Na sehr überlegen. Die Rk. vollzieht sich mit Li schneller u. läßt sich besser aufklären als mit Na. Das Rk.-Prod. mit Li liefert mit A. einen KW-stoff $C_{28}H_{20}$, der als 1,2,3-Triphenyl-naphthalin formuliert wird. Rk. der Li-Verb. mit CO_2 führte zu einer Monocarbonsäure, $C_{28}H_{20}O_2$, u. einer Verb. der Zus. $C_{30}H_{20}O_3$, wohl ein Anhydrid einer Dicarbonsäure. Die sich bei der Einw. von Li abspielenden Vorgänge werden nach diesen Ergebnissen folgendermaßen erklärt: In erster (experimentell nicht abtrennbarer) Phase findet Bldg. von Triphenyl-naphthalin statt, das mit Li nach 2 Richtungen reagiert: 1. findet Substitution des H-Atoms in 4-Stellung statt; 2. addiert Triphenyl-naphthalin Li in 1,2-Stellung. Von dem ersten Prod. (IX) stammt das nach der Zers. mit A. isolierte Triphenyl-naphthalin, die Carbonsäure $C_{28}H_{20}O_2$ (X) u. die mit Phenylsöl erhaltene Verb. XI, vom Li-Additions-

prod. XII stammt das gefundene Säureanhydrid XIII. Behandeln der Li-Verb. XII mit metall. Hg oder Jod führte nicht zum KW-stoff $C_{23}H_{20}$ vom F. 151°, sondern zu einem KW-stoff derselben Zus. vom F. 227°. Diese Isomerie wird durch die Annahme einer Ringneigung beim System des Naphthalins erklärt. Behandlung von as. Diphenyldichloräthylen oder as. Diphenyldibromäthylen mit Li führt nach der Einw. von A. neben undefinierten Substanzen zu dem gleichen Triphenylnaphthalin wie Tolan. Daraus ergibt sich folgender Übergang über ein unbeständiges Prod. mit 2-wertigem C: $(C_6H_5)_2C \equiv CCl_2 \xrightarrow{Li} (C_6H_5)_2C \equiv C < \longrightarrow C_6H_5C \equiv C \cdot C_6H_5$.

Versuche. Tolan (mitbearbeitet von Ilse Rodloff), dargestellt durch Oxydation von Benzildihydrazon, F. 152—153°, in Bzl. mit HgO, liefert mit Na allmählich eine dunkelbraune Lsg., daraus mit A. ein schweres Krystallpulver vom F. 295°. Umsetzung des Rk.-Prod. mit Li mit A. gibt 1,2,3-Triphenylnaphthalin $C_{23}H_{20}$, Nadeln aus Bzn., F. 151°. 1,2,3-Triphenylnaphthalin bleibt beim Kochen mit 5%ig. Pd-BaSO₄ in Propylalkohol im H₂-Strom unverändert, bei Behandlung mit Na in Amylalkohol entsteht ein amorphes, bei ca. 75° schmelzendes Prod., dessen Analyse einer Aufnahme von 4 H-Atomen entspricht. Aus einer Lsg. von Tolan u. Li, die lange gestanden hatte, wurde bei der Aufarbeitung noch ein Isomeres, $C_{25}H_{20}$, F. 192° aus Propylalkohol, gefunden. 2,3,4-Triphenylnaphthalincarbonensäure-1, $C_{25}H_{20}O_2$, aus Eg. schwach gelbliche Prismen, F. 258°. 1,2-Dihydro-1,2,3-triphenylnaphthalin dicarbonensäure-1,2-anhydrid, $C_{30}H_{20}O_3$ (XIII), aus Eg. Tafelchen, die an der Luft ihren Glanz verloren, F. 270°. Mit Senföhl entstand aus dem Li-organ. Prod. nach der Behandlung mit W. das Thioanilid der 2,3,4-Triphenylnaphthalincarbonensäure-1, $C_{25}H_{25}NS$ (XI), gelbliche Stäbe aus Essigester, F. 280—281°. Beim Schütteln des Li-Additionsprod. in Ä. mit metall. Hg u. bei der Rk. mit Jod entstand der KW-stoff $C_{25}H_{20}$, Nadelchen aus Anisol oder Essigester, F. 227°. — Die Einw. von Li auf as. Diphenyldichlor-(dibrom)-äthylen (bearbeitet von Otilie Blum) gibt in konz. Lsg. nach der Behandlung mit A. einen KW-stoff $C_{23}H_{22}$ vom F. 183°, der durch katalyt. Hydrierung oder Li-Addition u. Hydrolyse in einen KW-stoff $C_{23}H_{24}$ vom F. 182° übergeht, in verd. Lsg. entsteht mit Li das 1,2,3-Triphenylnaphthalin vom F. 152°, das mit Li umgesetzt nach der Hydrolyse den KW-stoff $C_{25}H_{20}$ vom F. 192° liefert. — p,p'-Dimethoxytolan, dargestellt durch Oxydation von Anisildihydrazon, F. 118°, in Bzl. mit HgO, aus Eg. Nadeln, F. 145°, die konz. H₂SO₄ bläulich rot färben, reagiert mit Li sehr langsam. — Diphenyldiacetylen ging bei der Einw. von Li u. Na in polymeren Zustand über.

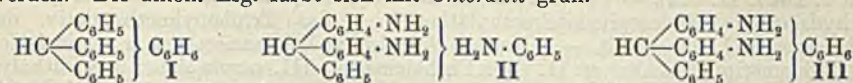
Das Verhalten „aromat. Bindungen“ gegen Alkalimetall. Wie Anthracen (vgl. l. c.) addiert auch Phenanthren ja sogar Naphthalin Alkalimetall. Besonders für Li-Addition erwiesen sich auch Biphenyl, p-Diphenylbenzol u. 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol geeignet. Die Unters. ergab folgendes: Der Additionsverlauf beim Phenanthren ist verschieden, je nachdem ob Li oder Na addiert wird. In 9,10-Stellung wird in beiden Fällen nicht addiert. Die Hydrolyse der Li-Verb. ergab einen KW-stoff $C_{14}H_{12}$, der sich mit Pd u. H₂ in ein Tetrahydrophenanthren überführen läßt. Die Addition des Li in 1,4-Stellung des Phenanthrens wird auch durch die Addition von Li an Naphthalin in 1,4-Stellung bewiesen. Na wird von Phenanthren nicht nur träger addiert, auch der Rk.-Verlauf ist ein anderer. Unter Zusammentritt von 2 Phenanthrenmoll. wird pro Mol. Phenanthren nur 1 Atom Na aufgenommen, u. zwar wird angenommen, daß die Kondensation der beiden Moll. u. die Na-Addition in den Stellen 9 bzw. 10 stattfindet. Beim 9,10-Diphenylphenanthren findet Na- u. Li-Addition jedenfalls in 9,10-Stellung statt.

Versuche. Einw. von Li auf Phenanthren (mitbearbeitet von Otilie Blum), das zuvor über das Pikrat gereinigt werden mußte, ergab ein schwarzbraunes, ätherunl. Prod., das nach Zusatz von Ä. + A. fl. Dihydrophenanthren, Kp.₁₅ 168—170°, lieferte, daraus durch katalyt. Hydrierung mit 5%ig. Pd-BaSO₄ in A. 2 KW-stoff-Fractionen der Zus. $C_{14}H_{14}$ eines Tetrahydrophenanthrens mit Kp.₉ 140—145° u. Kp.₉ 145—149°. Aus dem Dest.-Rückstand des fl. Dihydrophenanthrens wurde noch ein neues Dihydrophenanthren, Blättchen aus PAe., F. 71—73°, erhalten. Bei der Einw. von Na auf Phenanthren (mitbearbeitet von Johannes Appenrodt) entstand eine rotviolette Lsg., aus der mit CO₂ 9,9',10,10'-Tetrahydro-diphenylhryl-9,9'-dicarbonensäure-10,10', $C_{30}H_{22}O_4$, Nadeln aus Eg. oder Me., F. 226°, erhalten wurde. — 9,10-Diphenylphenanthren in Ä. gibt mit Li eine braunrote Lsg., daraus mit A. 9,10-Dihydro-9,10-diphenylphenanthren, $C_{20}H_{20}$, Prismen aus Bzn., F. 130—131°, mit CO₂ 9,10-Dihydro-9,10-di-

phenylphenanthrendicarbonensäure-9,10-anhydrid, $C_{28}H_{18}O_3$, aus Eg. Blättchen, F. 221°. Mit Na verläuft die Rk. des Diphenylphenanthrens analog wie mit Li. — *Naphthalin* — auch Naphthalin für calorimetr. Bestst. enthält noch etwas S, der auf die Rk. mit Na hemmend wirkt — gibt mit Li in Ä. eine rotviolette Lsg. mit einem dunkelbraun-violetten Nd., daraus mit A. *1,4-Dihydronaphthalin*, F. 28°, Kp. 208,5—209° u. ein farbloses, zu einem zähen Glas erstarrendes Öl, Kp.₁₄ 265—275°, mit CO_2 *1,4-Dihydronaphthalin-dicarbonensäure-1,4*, $C_{12}H_{10}O_4$, Krystalle, F. 226—227°. — Na wirkte auf *Biphenyl* (mitbearbeitet von **Ottile Blum**) auch bei monatelangem Schütteln der äth. Lsg. nicht, während mit Li eine gelbe Lsg. entstand, aus der sich das Additionsprod. als brauner Nd. abschied, mit A. daraus *1,4-Dihydrobiphenyl*, $C_{12}H_{12}$, angenehm riechendes Öl, Kp.₁₀ 110°, liefert bei der Hydrierung *Cyclohexylbenzol*. Mit CO_2 *1,4-Dihydrobiphenyl-dicarbonensäure-1,4*, $C_{14}H_{12}O_4$, Krystallpulver aus 40%ig. Essigsäure, F. 266°. — *p-Diphenylbenzol* (bearbeitet von **Eugen Müller**) liefert mit Na in Ä. einen grauschwarzen, in A. swl. Nd., daraus mit CO_2 *1,4-Diphenylcyclohexadien-2,5-dicarbonensäure-1,4* (1,6 statt 1,4 wohl Druckfehler im Original. D. Ref.), $C_{20}H_{16}O_4$, mkr. feine Nadelchen aus Eg., sintert ab 240°, F. 264°, Zers. — *1,2,4,5-Tetraphenylbenzol* bildet mit Na schnell eine tief dunkelblaue Lsg., aus der mit A. *1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetraphenylbenzol*, $C_{30}H_{24}$, Nadeln aus Bzn., F. 208—210°. Bei der Einw. von Pd u. H_2 trat Dehydrierung zu Tetraphenylbenzol ein. Die der Dihydroverb. entsprechende *Carbonsäure* schmilzt bei 230°, Zers., die Lsg. des Na-Salzes, $C_{32}H_{22}O_4Na_2$, ist autoxydabel u. verändert sich rasch unter Bldg. von Tetraphenylbenzol. (LIEBIGS Ann. 463. 1—97. Berlin, Univ.) E. JOSEPHY.

Hugo Weil, Eugen Sapper, E. Krämer, Karl Klöter und Hans Selberg, *Über Diaminotriphenylmethan und Ähnliches*. Das nach den bisher bekannten Methoden nur in unbefriedigender Ausbeute erhaltliche *Diaminotriphenylmethan* haben Vff. mit Erfolg aus *Anilin*, *Benzaldehyd* u. wenig *Anilinhydrochlorid* darzustellen vermocht. Das so erhaltene, gut krystallisierende Prod. stellt die *Anilinverb. des Diaminotriphenylmethans* dar. Durch Überführung in das Sulfat u. nachfolgende Zerlegung mit NH_3 , oder durch Wasserdampfdest. der mit NaOH versetzten Rohbase gelang die Darst. des freien *Diaminotriphenylmethans*, das nach dem Umkrystallisieren aus Ä. bei 139° schm. Beim Umkrystallisieren der Anilinverb. aus Bzl. wird die bereits von O. FISCHER beschriebene *Benzolverb.* erhalten. Dieselbe unterscheidet sich deutlich von der Anilinbase in ihrem Verh. gegen Essigsäureanhydrid, denn während letztere mit Eg. u. Acetanhydrid erst nach ca. 24 Stdn. angenähert vollständig in die *Diacetylverb.* übergeht, erfolgt die Umsetzung mit der Bzl.-Verb. oder mit der freien Base bereits nach ca. 4 Stdn. Der F. der *Diacetylverb.* wurde etwas höher, als ihn v. BAEYER u. VILLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 2860) angeben, bei 240—241° gefunden. Auch im Verh. gegen *Formaldehyd* u. *Benzaldehyd* ist in der Schnelligkeit der Ausscheidung der Anhydroverb. zwischen freiem *Diaminotriphenylmethan* u. seiner Anilinverb. ein deutlicher Unterschied zu beobachten. Trotzdem die Anilinverb. noch eine salzbildende Gruppe mehr enthält, ist sie doch schwächer bas. als die anilinfreie Verb. Für die Erklärung dieses hindernden Einflusses auf Rkk. des Hauptmol. glauben Vff. die Häufung der Benzolkerne verantwortlich machen zu müssen u. schreiben dementsprechend diese Verb. gemäß Formelbilder I—III. Obwohl es bislang noch nicht gelungen ist, eine *Dimethylanilinverb.* des Leukomalachitgrüns darzustellen, dürfte doch die Tatsache, daß sich *Dimethylanilin* von *Leukomalachitgrün* durch Wasserdampfdest. nicht vollständig trennen läßt, auf die Möglichkeit der Bldg. einer solchen hinweisen. Gestützt wird diese Annahme durch die bei dem *Hexamethylleukoanilin* gemachten Beobachtungen. Es zeigte sich, daß Lsgg. von *Leukomethylviolett* in der 5-fachen Menge *Dimethylanilin* bei längerem Stehen geringere Mengen Krystalle ergaben, als wenn nach kürzerer Zeit abgesaugt wurde. Bei der Wasserdampfdest. dieser Krystalle ging so gut wie nichts über; wurde sie dagegen in HCl gel., mit Alkali versetzt u. dann destilliert, so konnten ca. 10% der für eine *Dimethylanilinverb.* berechneten Menge *Dimethylanilin* gewonnen werden. Vff. haben eine große Anzahl von *Diaminotriphenylmethanderivv.* nebst ihren Bzl.-u. Anilinverb. dargestellt u. auf die Fähigkeit zur Bldg. von Molekularkomplexen untersucht. Außer mit *Anilin* vermag sich das *Diaminotriphenylmethan* auch mit anderen arom. Basen mit freier p-Stellung zu verbinden, z. B. *o-Chloranilin*, *o-Toluidin*, *m-Phenylendiamin*, *Pyridin*, *Piperidin* u. *Tetrahydrochinolin*. Als nicht vereinigungsfähig erwiesen sich: *o-Phenylendiamin*, *o-*, *m-* u. *p-Nitranilin*, *Aminobenzoessäure*, α - u. β -*Naphthylamin*, *Diphenylamin* u. *Benzylanilin*. In gleicher Weise

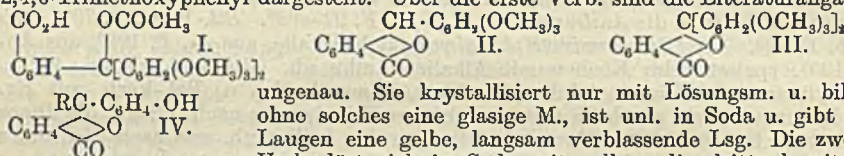
kann das Bzl. durch *Toluol*, *Chlorbenzol*, *o-Chlortoluol*, *Thiophen*, *Phenol*, *Kresol* u. Bestandteile der Solventnaphtha ersetzt werden. Nicht additionsfähig erwiesen sich alle p-Disubstitutionsprodd., *m-Chlortoluol*, *Benzonitril*, *Diphenyl*, *Benzolsulfonsäure* u. nitrierte KW-stoffe. — Diaminotriphenylmethan wird bei 130—140° durch Anilin in Ggw. von salzsaurem Anilin unter NH₃-Entw. phenyliert, die Analyse deutet auf eine Monophenylverb., doch konnte das Prod. nicht in kristallisierter Form gewonnen werden. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit *Chloranil* grün.



Versuche. *Diaminotriphenylmethan*, Krystalle, aus A., F. 139°. *Anilinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₅H₂₅N₃, große, schwach gefärbte Krystalle, aus A., F. 126°. *Bzl.-Verb. des Diaminotriphenylmethans*, läßt sich aus A. umkrystallisieren, F. je nach der Art des Erhitzens bei 106—130°. Beim 3-wöchigen Stehen der Bzl.-Verb. mit Anilin bildet sich die Anilinverb. vom F. 131°, dagegen überführt Stehen der letzteren mit Bzl. in die Bzl.-Base vom F. 110°. — *o-Toluidinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₆H₂₇N₃, Krystalle, F. 130°. — Diaminotriphenylmethan mit der 4-fachen Menge *p-Toluidin* verschmolzen, ergab ein Prod. vom F. 135—137°. — *Toluolverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₆H₂₆N₂, F. 100—101°. — *o-Chlordiaminotriphenylmethan*, C₁₆H₁₇N₂Cl, kleine Krystalle, aus A. oder Ä. Umkrystallisieren aus Anilin überführt in die *Anilinverb.*, C₂₂H₂₄N₃Cl, F. 92—93°. *Bzl.-Verb.*, F. 79°. *Toluolverb.*, F. 73°. — *p-Chlordiaminotriphenylmethan*, Krystalle, aus A., F. 108°, aus Anilin, F. 109°; spaltet beim Kochen mit Alkalien Anilin ab. *Bzl.-Verb.*, F. 96—98°. Die Acetylierung des Diaminotriphenylmethans, seiner Anilin- u. Bzl.-Verb. mit Eg. u. Essigsäureanhydrid ergab im ersten u. dritten Falle bereits nach 5 Stdn. die *Diacetylverb.* vom F. 240—241°, während dieselbe aus der Anilinverb. erst nach 24 Stdn. auskrystallisiert, F. 238—239°. Acetylierungsverss. mit Essigsäureanhydrid in A. oder verd. HCl hatten ein ähnliches Ergebnis. — *m-Nitrodiaminotriphenylmethan*, C₁₅H₁₇O₂N₃, F. 157°. *Anilinverb.* C₂₅H₂₄O₂N₄, braune Krystalle, aus sehr konz. alkoh. Lsgg., F. 108°. *Bzl.-Verb.*, C₂₅H₂₃O₂N₃, hellgelbe Krystalle, F. 76°. Bei der Acetylierung der freien Methanbase, ihrer Anilin- bzw. Bzl.-Verb. mit Essigsäureanhydrid oder mit Essigsäureanhydrid u. Eg. erfolgt die Bldg. der *Diacetylverb.* am schnellsten beim m-Nitrodiaminotriphenylmethan, am langsamsten bei der Anilinverb. Die *Diacetylverb.*, C₂₂H₂₅O₆N₃, enthält 1 Mol. Eg. u. schm. zuerst bei 166°, wobei der Eg. entweicht, erstarrt wieder u. schm. erneut bei 204°. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. wurde die Substanz essigsäurefrei erhalten. — *o-Oxydiaminotriphenylmethan*, C₁₉H₁₈ON₂, F. 150°. *Anilinverb.*, C₂₅H₂₅ON₃, F. 125°. *Bzl.-Verb.*, C₂₅H₂₄ON₂, F. 76°. Unterschiede in der Acetylierungsdauer zeigten sich nur bei Anwendung von Essigsäureanhydrid ohne Eg.; *Diacetylverb.* C₂₃H₂₂O₃N₂, F. 187°. — *m-Oxydiaminotriphenylmethan*, C₁₉H₁₈ON₂, F. 172°. *Anilinverb.*, C₂₅H₂₅ON₃, Krystalle, aus Anilin, F. 138°; Verb. war nicht völlig chlorfrei zu erhalten. *Bzl.-Verb.*, C₂₅H₂₄ON₂, gelbe Krystalle, verflüssigen sich bei 160° unter Bzl.-Abgabe, schm. dann erneut bei 172°. *Sulfat*, C₁₉H₁₈ON₂ + H₂SO₄, Krystalle. *Diacetylverb.*, C₂₃H₂₂O₃N₂, Krystalle, F. 216°, l. in verd. Alkalien. — *p-Oxydiaminotriphenylmethan*, C₁₉H₁₈ON₂, F. 178°. *Anilinverb.*, C₂₅H₂₅ON₃, rötliche Krystalle, F. 153°; l. in NaOH unter Abspaltung von Anilin. *Bzl.-Verb.*, C₂₅H₂₄ON₂, schm. bei 121° unter Entweichen des Krystallbenzols, schm. dann zum 2. Male bei 178°, dem F. des freien Methans. Die alkoh. Lsgg. des p-Oxydiaminotriphenylmethans oxydieren sich mit *Chloranil* zu einem Farbstoff, dessen Nuance zwischen Fuchsin u. Rosolsäure liegt. *Diacetylverb.*, C₂₅H₂₂O₃N₂, F. ca. 194°; l. in Laugen. Natriumsalz, Krystalle. — *m-Toluidinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₆H₂₇N₃. — *m-Chloranilinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₅H₂₄N₃Cl, F. 92°. — *m-Phenylendiaminverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₅H₂₆N₄, Krystalle, F. 46,5°. — *Dimethylanilinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₁₉H₁₈N₂ + C₈H₁₁N oder C₁₉H₁₈N₂ + 1/2 C₈H₁₁N, Krystalle, F. 142,5°. — *Pyridinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₁H₂₃N₃, F. 142°. — *Chlorbenzolverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₅H₂₅N₂Cl, F. 108—109°. — *o-Chlortoluolverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₆H₂₅N₂Cl, F. 108 bis 112°. — *Thiophenverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₃H₂₂N₂S, sintert bei 86°, schm. unter Aufsieden bei 110°, dann ein zweites Mal bei 139°. — *Phenolverb. des Diaminotriphenylmethans*, F. 110°. — *o-Kresolverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₆H₂₆ON₂, F. 97—98°. — *Piperidinverb. des Diaminotriphenylmethans*, C₂₄H₂₂N₃,

F. 112—116° (je nach der Dauer des Erhitzens). — *Dimethylanilinverb. des LeukokrySTALLVIOLETS*, F. 173°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1294—1307. München.) HILGER.

Hakon Lund, über die Konstitution des Phthalphthaleins. I. Darstellung einiger Verbindungen des Phthaleintypus. Vf. will eine Anzahl Phthaleinverb. auf ihre physikochem. Eigg. untersuchen u. hofft dann, die Halochromie derselben mit der der gewöhnlichen Triphenylcarbinolderiv. in Beziehung bringen zu können (vgl. dazu C. 1927. II. 422). — Um den Einfluß des CO₂H zu prüfen, wurde aus Terephthalaldehydsäure u. Phloroglucintrimethyläther über das Triphenylmethanderiv. das Carbinolacetat I. dargestellt. — o-Phthalaldehydsäure kondensiert sich nur mit 1 Mol. Phloroglucintrimethyläther zu II. Der Phthaleinäther III. wurde daher aus Phthalchlorid dargestellt. Er ist in neutraler Lsg. farblos, gibt aber schon mit 1 Mol. NaOH eine tief farbbige Lsg. Gegen Säuren ist er sehr unbeständig u. wird daher durch alkoh. HCl nicht zum Phthalin reduziert, sondern gespalten. — Der III. analoge Phthaleinäther aus Resorcintrimethyläther gibt wie Phenolphthaleindimethyläther mit alkoh. KOH ein Salz, C₆H₄(CO₂K)·C(OH)C, welches aber im Gegensatz zum Salz des letzteren Äthers auf Zusatz von W. quantitativ in die Komponenten zerlegt wird. III. reagiert selbst mit überschüssigem sd. alkoh. KOH nicht. Gegen Säuren verhalten sich die 3 Verb. ähnlich wie die methoxylierten Triphenylcarbinole ohne CO₂H, indem mit steigender OCH₃-Zahl die Tendenz zur Bldg. gefärbter Salze zunimmt. — Schließlich wurden noch die unsymm. Phthaleine IV. mit R = 4-Methoxy-, 2,4-Dimethoxy- u. 2,4,6-Trimethoxyphenyl dargestellt. Über die ersten Verb. sind die Literaturangaben

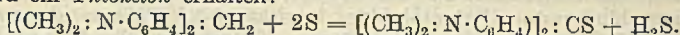


ungenau. Sie kristallisiert nur mit Lösungsm. u. bildet ohne solches eine glasige M., ist unl. in Soda u. gibt mit Laugen eine gelbe, langsam verblässende Lsg. Die zweite Verb. löst sich in Soda mit gelber, die dritte bereits in Na₂HPO₄-Lsg. mit tief gelbbrauner Farbe, welche gegen überschüssiges Alkali ziemlich beständig ist. Das phenol. H wird also mit wachsender OCH₃-Zahl im anderen Ring saurer.

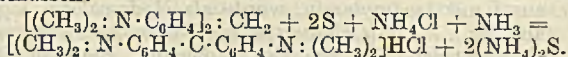
Versuche. 2',4',6',2'',4'',6''-Hexamethoxytriphenylmethan-4-carbonsäure, C₂₆H₂₈O₈. In absol. alkoh. Lsg. von Terephthalaldehydsäure u. Phloroglucintrimethyläther HCl leiten. Krystalle aus A. u. Toluol, F. 258—260° (korr.). — 4-Carboxy-2',4',6',2'',4'',6''-hexamethoxytriphenylcarbinylacetat, C₂₈H₃₀O₁₀ (I.). Voriges mit Pb-Tetraacetat in Eg. 4 Stdn. auf 50° erwärmen, n. H₂SO₄ in Eg. zugeben, Filtrat im Vakuum verdampfen. Schwarzvioletes, bronzeglänzendes Pulver aus Chlf. + Ä., in allen Lösungsm. außer Ä. tiefviolett l. *Perchlorat*, C₂₆H₂₈O₂Cl, aus I. in Chlf.-Ä. mit HClO₄, violette, metallglänzende Blättchen, beim Erhitzen heftige Zers. — 2',4',6'-Trimethoxyphenylphthalid, C₁₇H₁₆O₅ (II.), Krystalle aus A. u. Toluol, F. 200° (korr.). — *Phloroglucinphthaleinhexamethyläther*, C₂₆H₂₆O₈ (III.). Phthalylchlorid, Phloroglucintrimethyläther u. ZnCl₂ in Ä. 15 Min. schütteln, violettes Prod. mit W. zers., mit KOH verreiben. Aus A. u. Toluol farblos, F. 175—176° (korr.). Lsg. in verd. HCl violett. Kochen mit konz. HCl in A. bis zur Entfärbung u. Verseifen des gebildeten Esters mit wss. KOH ergibt o-[2',4',6'-Trimethoxybenzoyl]-benzoesäure, C₁₇H₁₆O₆, aus W., F. 184—185° (korr.). HCl in sd. Eg. spaltet III. quantitativ in Phloroglucintrimethyläther u. Phthalsäure. — *Resorcinphthaleintetramethyläther*, C₂₄H₂₂O₆. Lsg. von 3 g o-[2',4'-Dimethoxybenzoyl]-benzoesäure in 3 g Resorcintrimethyläther mit k. Lsg. von 10 cm konz. H₂SO₄ in 20 cm absol. Ä. behandeln, in W. gießen, mit Dampf dest. Aus A. u. Toluol, F. 153° (korr.). Lsg. in 20%ig. HCl rotviolett. — *Phenolphthaleinmonomethyläther* (IV., R = C₆H₄·OCH₃). 1. Äth. Lsg. von Phenolphthalein u. 1 Mol. (CH₃)₂SO₄ bis zur Entfärbung mit Soda schütteln, mit n. NaOH ausziehen. 2. Aus o-[4'-Methoxybenzoyl]-benzoesäure u. Phenol mit H₂SO₄-Ä. Krystallisiert aus Toluol mit 1/2 C₇H₈. — *Resorcinphenolphthalein-2',4'-dimethyläther*, C₂₂H₁₈O₅ [IV., R = C₆H₃(OCH₃)₂]. Aus o-[4'-Oxybenzoyl]-benzoesäure u. Resorcintrimethyläther wie vorst. Äth. Lsg. mit KHCO₃ waschen, mit n. NaOH ausziehen. Aus A., F. 220° (korr.). — *Phloroglucinphenolphthalein-2',4',6'-trimethyläther*, C₂₃H₂₀O₆ [IV., R = C₆H₂(OCH₃)₃]. Mit Phloroglucintrimethyläther. F. 220° (korr.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1569—75. Kopenhagen, Univ.) Lb.

A. Lukin, Die Gewinnung von Auramin nach der Methode von Sandmeyer. (Zur Theorie der Auraminbildung.) Vf. untersucht den Reaktionsverlauf bei der Darst.

von *Auramin* nach dem Verf. von SANDMEYER (D.R.P. 53614; 1889) u. versucht die Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen eine maximale Ausbeute zu erreichen ist. Er zerlegt zu diesem Zweck den von SANDMEYER angegebenen Arbeitsgang (Zusammenschmelzen von *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* mit S, NH_4Cl u. NaCl im NH_3 -Strom) in zwei Phasen: Sulfurierung des Ausgangsprod. u. Behandlung des gewonnenen Prod. mit NH_3 . Beim Zusammenschmelzen von *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* mit S wird ein *Thioketon* erhalten:



Die Darst. gelingt am besten im Vakuum (30 mm Hg) auf dem Ölbad bei 160—165°. Wenn an freier Luft gearbeitet wird, bilden sich durch Oxidation Harze, die eine Abtrennung des Thioketons unmöglich machen. Ausbeute 55%. — Das Thioketon reagiert mit NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl unter Bldg. von *Auramin* u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Es wird Thioketon mit NaCl u. NH_4Cl zusammengeschmolzen u. bei 155° NH_3 durchgeleitet, bis sich kein H_2S mehr entwickelt. Nach Abkühlung der M. wird sie in W. gelöst, abfiltriert, nochmals in W. von 60° gel. u. das *Auramin* ausgesalzen. Ausbeute 89%. — Der Gesamtverlauf der Rk. nach dem SANDMEYERSCHEN Verf. läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen:



NH

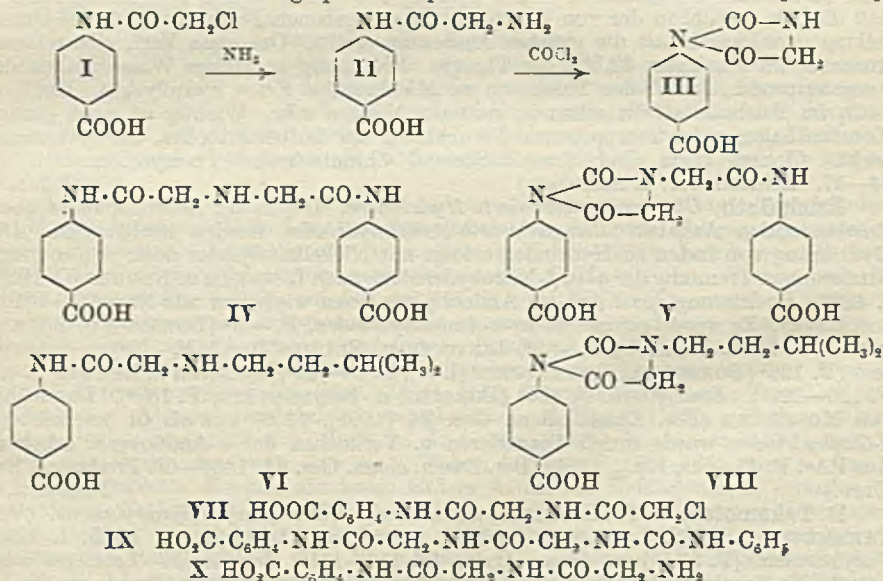
NaCl spielt bei der Rk. lediglich die Rolle eines indifferenten Verteilungsmediums, ohne an der Rk. teilzunehmen. — Die Prüfung der optimalen Rk.-Bedingungen ergab, daß die Rk. sowohl in der von SANDMEYER angegebenen Form, als auch bei Unterteilung in 2 Phasen fast die gleichen Ausbeuten ergibt. Das erste Verf. gibt reineres *Auramin*, im Maximum 62,5% der Theorie. Bedingung ist völlige Wasserfreiheit der Ausgangsprod., da W. das Thioketon zu *Michlerschem Keton* hydrolysiert. MgCl_2 u. CaCl_2 im Kochsalz stören schon in geringen Mengen sehr. Wichtig ist auch genaue Konstanzhaltung der Tempp. sowie Fernhaltung des Luftsauerstoffes, der verharzend wirkt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti.] 5. 34—37. Zentrallabor. d. Aniltrust.) RÖLL.

Erich Goth, *Über ar-α-substituierte Hydrindene*. Die in der Literatur nicht übereinstimmenden Angaben über das *ar-α-Aminohydrinden* werden nachgeprüft. Die Hydrierung von *Inden* zu *Hydrinden* erfolgt mit Nickelkatalysator nach SCHROETER, Nitrierung u. Trennung der α- u. β-Nitrohydrindene nach LINDNER u. BRUHIN (C. 1927. I. 1832), Hydrierung der Nitro- zu Aminohydrinden wiederum mit Nickel im Rührautoklaven. Es wurde gefunden: *ar-α-Aminohydrinden*, F. —3° (BORSCHÉ u. BODENSTEIN [C. 1926. II. 2167], F. +9°, LINDNER u. BRUHIN [l. c.], F. —2°). — *Acetylverb.*, F. 126° (BORSCHÉ u. BODENSTEIN [l. c.], F. 40—41°, LINDNER u. BRUHIN [l. c.], F. 126—127°). *Benzoylverb.* F. 136° (BORSCHÉ u. BODENSTEIN, F. 136°). Das früher von MOSCHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1258) nur als Öl beschriebene *α-Oxyhydrinden* wurde durch Diazotieren u. Verkothen der α-Aminverb. erhalten. Aus PAc. F. 47—51°, Kp.₁₂ 120°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1459—60. Freiburg i. Br. Univ.) FIEDLER.

R. Takamoto und **T. Hirohashi**, *Synthese des Tetrahydrofurylpropylamins*. (Vgl. TAKAMOTO, C. 1928. I. 2399.) Zunächst wurde nach IWANOW (C. 1925. I. 1302) *Furylacrolein* (F. 51,5°) u. dessen Oxim (F. 110—111°) dargestellt. Letzteres wird mittels Na-Amalgam in alkoh.-essigsaurer Lsg. glatt reduziert zu *Furylpropylamin*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$, Kp.₇₅₄ 172,5—173°, Kp.₂₀ 34—35°, stark aminartig riechend. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON})_2\text{PtCl}_6$, hochgelbe Nadeln, F. 179—180°. *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, F. 165—166°. *Pikrolonat*, gelbbraune Krystalle, F. 231—232°. — *Tetrahydrofurylpropylamin*, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}$. Durch Hydrierung des vorigen oder auch von *Furylacroleinoxim* in alkoh.-essigsaurer Lsg. unter Zusatz von FeCl_2 -Lsg. u. PtO_2 . Kp.₇₅₄ 186 bis 187°, Kp.₂₀ 46—47°, stark aminartig riechend. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON})_2\text{PtCl}_6$, gelbe Nadeln, F. 171—172°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 136—137°. *Pikrolonat*, gelbbraune Blätter, F. 176—177°. (Journ. pharm. Soc. Japan 48. 90—91.) LB.

Caspar Tropp, *Einwirkung von Phosgen auf polypeptidartige Derivate der p-Amino-benzoessäure*. Bildung von 1,β-substituierten Hydantoinen. Die chemotherapeut. Bedeutung des Germanins veranlaßt Vf. zu Vers., Glycyl- u. Polyglycylderivv. der Arsanilsäure mit Phosgen zu Harnstoffderivv. umzusetzen. Da aber nicht einmal im einfachsten Fall der Glycylarsanilsäure ein Harnstoffderiv. erhalten werden konnte, werden die

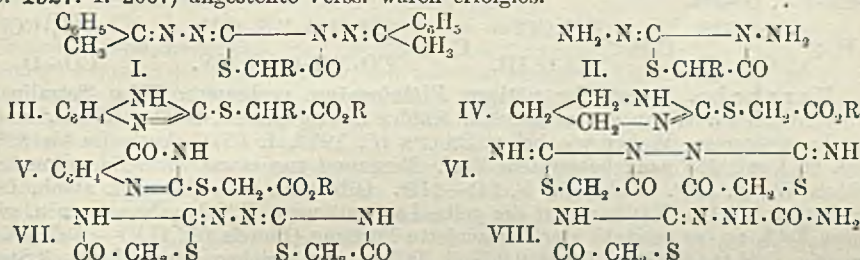
Unters. zur Aufklärung des Rk.-Mechanismus zunächst mit der *p*-Aminobenzoesäure ausgeführt. Das Versagen der Harnstoffbildg. scheint seinen Grund in der arylsubstituierten Aminogruppe zu haben; denn während die Darst. des *Carbonylbisglycylglycins* nach der verbesserten Vorschrift von EMIL FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 605; 39 [1906]. 2893) glatt u. mit guter Ausbeute verläuft, entsteht bei der *Glycyl-p*-aminobenzoesäure mit Phosgen ebenfalls kein Harnstoffderiv., sondern der Phenylrest als Substituent des Säureamids hat das restliche H-Atom so beweglich gemacht, daß Phosgen Ringschluß unter Hydantoinbildg. bewirkt. — *N*-Chloracetyl-*p*-aminobenzoesäure, $C_9H_9O_3NCl$ (I), aus *p*-Aminobenzoesäure u. Chloracetylchlorid. Aus A. Nadeln. F. 257—258°. — *N*-Glycyl-*p*-aminobenzoesäure, $C_9H_{10}O_3N_2$ (II), aus I mit NH_3 . Aus h. W. Nadeln. (lufttrocken mit 1 Mol Krystallwasser), F. 229° Zers. — Als Nebenprod. entsteht *Imino-bis*-[acetyl-*p*-aminobenzoesäure], $C_{18}H_{17}O_6N_3$ (IV). Aus Pyridin Blättchen bzw. Nadeln. Zers. über 250°. Unter etwas anderen Arbeitsbedingungen kann IV auch zum Hauptprod. werden. — 3-[4'-Carboxyphenyl]-hydantoin, $C_{10}H_9O_4N_2$ (III), aus II mit Phosgen. Krystallisiert aus viel h. W. F. 258—260° Zers. — [3-(4'-Carboxyphenyl)-hydantoinyl-1]-essigsäure-[4'-carboxyanilid], $C_{19}H_{15}O_7N_3$ (V), aus IV mit Phosgen. Krystallisiert aus A. Bei 270° keine Zers. — *N*-[(Isoamylamino)-acetyl]-*p*-aminobenzoesäure, $C_{14}H_{20}O_3N_2$ (VI), aus I mit Isoamylamin, wurde als *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{21}O_3N_2Cl$, analysiert. F. 285° (aus Eg.). — *N*-[Chloracetylglycyl]-*p*-aminobenzoesäure, $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$ (VII), aus II mit Chloracetylchlorid. Aus Eg. Nadelchen. Bei dem Vers., aus VII mit Äthylamin [Diäthylaminoacetyl]-glycyl-*p*-aminobenzoesäure zu erhalten, wurde beim Erwärmen unter dem Einfluß der geringen überschüssigen Alkalimenge die ganze Seitenkette des arom. Amins abgespalten u. *p*-Aminobenzoesäure erhalten. — [Diisoamyl-



aminoacetyl]-glycyl-*p*-aminobenzoesäure, $C_{21}H_{22}O_5N_2$, aus VII mit Diisoamylamin in Pyridin. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{23}O_5N_2Cl$, aus A., F. 253°. Bei der Einw. von Pyridin allein auf VII entsteht [(*p*-Carboxyphenyl)-amino]-glycylacetylpyridiniumchlorid, $C_{16}H_{16}O_4N_2Cl$. Aus verd. A. Krystalle (1½ Mol. Krystallwasser), F. 258°. — 1-Isoamyl-3-[4'-carboxyphenyl]hydantoin, $C_{15}H_{18}O_4N_2$ (VIII), aus VI mit Phosgen. Aus A. Blättchen vom F. 189°. — *N*-[Phenylureidoacetyl]-glycyl-*p*-aminobenzoesäure, $C_{15}H_{18}O_5N_4$ (IX) aus X mit Phenylisocyanat. Aus A. Krystallspieße vom F. 242°. — *Diglycyl-p*-aminobenzoesäure, $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (X), aus VII mit NH_3 . Nadeln, F. 233°. — Aus VII u. IX findet bei Einw. von Phosgen keine Hydantoinbildg. statt. — Aus X entsteht mit Phosgen ein hochmolekulares Prod., dessen Konst. noch nicht aufgeklärt werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1431—39. Hamburg, Institut für Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) FIED.

Herbert William Stephen und Forsyth James Wilson. *Über einige Thiazol-derivate*. II. (I. vgl. C. 1927. I. 279.) Das Na-Deriv. des *Diacetophenonthiocarbo-*

hydrazons liefert mit α -Halogensäureestern die Thiazolderivv. I. Hydrolyse dieser zu II. gelang nicht, da Aufspaltung bis zu den Säuren $R \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ eintrat. Es wurde daher versucht, die Verb. II. aus *Na-Thiocarbohydrazid* u. denselben Estern darzustellen. Rein erhalten wurde indessen nur die Verb. mit $R = CH_3$; von den übrigen konnten nur reine *Dibenzylidenderivv.* gewonnen werden. — *Na-o-Phenylenthioharnstoff* kondensiert sich mit obigen Estern zu den Verb. III., *Trimethylenthioharnstoff* u. *o-Benzoylenthioharnstoff* (ersterer in sd. Pyridin, letzterer als Na-Deriv.) mit Chlor-essigester zu IV. u. V. Cyclisierung der Verb. III., IV. u. V. zu Thiazolderivv. (vgl. I. Mitt.) gelang nicht. — Die von FRERICHS u. Mitarbeitem (LIEBIGS Ann. 398 [1913]. 256) aus *Dithiohydrazodicarbonamid* u. Chloressigsäure erhaltene Verb. von der vermeintlichen Konst. VI. entsteht auch mit Chloressigester in Ggw. von $NaOC_2H_5$. Die sonst unl. Verb. löst sich unverändert in k. $NaOC_2H_5$, wird durch kurzes Kochen damit zu Thioglykolsäure aufgespalten (Beweis für die Gruppe C·S·C) u. durch sd. konz. HCl in *2,4-Diketotetrahydrothiazol* u. N_2H_4 gespalten. Diese Spaltung ist nur mit Formel VII. vereinbar. — Das in $NaOC_2H_5$ oder Pyridin unl. *Monothiohydrazodicarbonamid* kondensiert sich mit Chloressigsäure in sd. W. leicht zu VIII., welches durch sd. $NaOC_2H_5$ zu Thioglykolsäure aufgespalten u. durch sd. verd. HCl zu *2,4-Diketotetrahydrothiazol* u. Semicarbazid hydrolysiert wird. Da diese Spaltung schon während der Darst. eintritt, ist die Ausbeute gering. — Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1927. I. 2067) angestellte Verss. waren erfolglos.

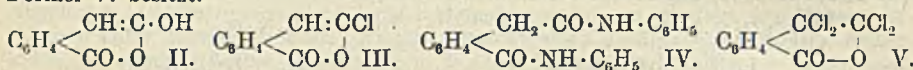


Versuche. 3-[*Phenylmethylmethylenamino*]-2,4-diketo-5-methyltetrahydrothiazol-2-[*phenylmethylmethylenhydrazon*], $C_{20}H_{20}ON_4S$ (I., $R = CH_3$). Alkoh. Suspension von Diacetophenonthiocarbohydrazon mit 1 Mol. $NaOC_2H_5$ 10 Min., nach Zusatz von etwas über 1 Mol. α -Brompropionsäureäthylester noch 30 Min. kochen. Nadeln aus A., F. 150°. — *5-Äthylverb.*, $C_{21}H_{22}ON_4S$. Mit α -Brombuttersäureester. Nadeln aus A., F. 110°. — *5-Phenylverb.*, $C_{25}H_{22}ON_4S$. Mit α -Bromphenylessigester. Nadeln aus A., F. 165°. — *3-Amino-2,4-diketotetrahydrothiazol-2-hydrazon*, $C_3H_8ON_4S$ (II., $R = H$). Ebenso aus Thiocarbohydrazid u. Chloressigester. Nadeln aus A., F. 119 bis 120°, nicht rein. *Dibenzylidenderivv.*, F. 138° (1. Mitt.). — *5-Methylderivv.*, $C_3H_8ON_4S$. Mit α -Brompropionsäureester unter Zusatz von etwas Bzl. Platten aus A.-Pae., F. 100—101°, l. in W., A. *Dibenzylidenderivv.*, $C_{18}H_{16}ON_4S$, Prismen aus verd. A., F. 114°. — *5-Äthylderivv.*, $C_3H_{10}ON_4S$. Mit α -Brombuttersäureester. Platten aus A.-Pae., F. 92—93°, nicht rein. *Dibenzylidenderivv.*, $C_{19}H_{18}ON_4S$, Nadeln aus A., F. 106°. — α -[*Benzimidazolyl*-(2)-mercapto]-propionsäureäthylester, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ (III., $R = CH_3$). Aus *o-Phenylenthioharnstoff* u. α -Brompropionsäureester. Platten aus A.-Pae. Scheint wie die Stammverb. (1. Mitt.) dimorph zu sein; stabile Form zeigt F. 100°. Gibt mit sd. alk. Pb-Acetatlg. kein PbS. Die freie Säure, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, wurde durch Verseifen mit konz. HCl nicht rein erhalten, wohl aber bei dem Vers., durch Kochen mit Na in Bzl. Ringschluß zu erzielen. Das gelbliche Na-Salz wurde in absol. A. mit konz. HCl zerlegt. Aus A.-Pae., F. 179° (Zers.). Als man die alk. Lsg. dieses Na-Salzes mit HCl-Gas neutralisierte, trat mercaptanartiger Geruch auf, u. man erhielt ein unbekanntes amorphes Prod. von F. 118—119° (aus Aceton), II. in W. mit saurer Rk. — α -[*Benzimidazolyl*-(2)-mercapto]-buttersäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_2N_2S$ (III., $R = C_2H_5$), anscheinend dimorph; stabile Form bildet Nadeln aus A.-Pae., F. 108—109°. Gibt mit konz. HCl die freie Säure, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, Platten aus W., F. 176° (Zers.). Ringschlußvers. (wie oben) führte zu einem amorphem Prod. von F. 120° (aus Aceton) u. saurer Rk. — *Benzimidazol-2-thioglykolsäure*, $C_8H_8O_2N_2S$. Aus *o-Phenylenthioharnstoff* u. Chloressigsäure in sd. W. (3 Stdn.). Nadeln aus W., F. 215°. — *1,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-thioglykolsäureäthylester*, $C_8H_{14}O_2N_2S$ (IV.), Nadelchen aus A., Zers. ab 200°, F. 256°, unl. außer in W., A. Liefert mit sd. $NaOC_2H_5$ -

Lsg. Thioglykolsäure. — 4-Keto-3,4-dihydrochinazolin-2-thioglykolsäureäthylester, $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ (V.). Öliges Rohprod. sd. unter sehr niedrigem Druck innerhalb weiter Grenzen. Eine höhere Fraktion lieferte bei kurzem Durchblasen von Luft wenig V. Nadeln aus A., F. 149°. — 2,4-Diketotetrahydrothiazol-2-azin, $C_6H_6O_2N_4S_2$ (VII.), weißer Nd., Zers. ohne F. bei hoher Temp. — 2,4-Diketotetrahydrothiazol-2-semicarbazon, $C_4H_6O_2N_4S$ (VIII.), Platten aus W., Bräunung bei 210°, F. 221—222° (Zers.). — Acetophenon- δ -phenylthiosemicarbazon, $C_{15}H_{16}N_2S$. Aus den Komponenten in sd. A. (30 Min.). Hellgelbe Nadeln aus A.-Bzl., F. 195°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1415—22. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

LINDENBAUM.

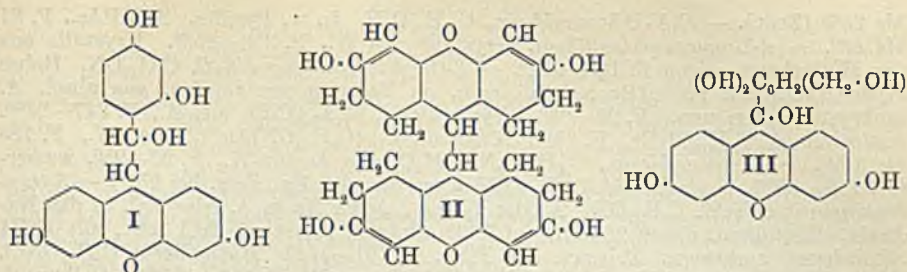
William Davies und Harry Gordon Poole, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Homophthalsäure*. Mit 2 Moll. PCl_5 liefert Homophthalsäure (I) nicht das noch unbekannt Chlorid, sondern 3-Chlorisocumarin (III.). Dieses leitet sich von der Enolform II. des Homophthalsäureanhydrids ab, deren Existenz nachweisbar ist. Das Anhydrid von I ähnelt also stark dem der Glutaconsäure. Die Konst. von III. folgt aus der alkal. Hydrolyse zu I u. der Rk. mit Anilin, welche nicht zum Homophthalanil, sondern wahrscheinlich zu IV. führt. III. ist gegen neutrale u. saure Agenzien aller Art viel beständiger als ein echtes Säurechlorid, reagiert auch nicht mit Br. Die Doppelbindung besitzt gleichsam „aromat.“ Charakter. — Mit überschüssigem PCl_5 liefert I eine Verb., welche ebenfalls keine Säurechlorideigg. u. daher wahrscheinlich Formel V. besitzt.



Versuche. Darst. der nötigen Phthalonsäure verbessert: 250 g Tetralin in 12 l schwach sd. W. an gut wirkendem Kühler kräftig rühren, 2000 g $KMnO_4$ in ca. 8 Stdn. eintragen. Weiter wie bei v. BRAUN (C. 1924. I. 657). Ausbeute bis 82%. Red. zu I mit HJ nach bekanntem Verf. Trennung von etwas Phthalidcarbonsäure mittels W. F. 181°. Anhydrid, F. 141—142°. Gibt man zu einer verd. alkoh. Lsg. des letzteren 0,1-n. KOH, säuert die gelbe Lsg. mit verd. H_2SO_4 schwach an u. gibt sofort $FeCl_3$ zu, so entsteht eine blauviolette Färbung (Beweis für II.). — 3-Chlorisocumarin, $C_8H_6O_2Cl$ (III.). I mit 2,2 Moll. PCl_5 u. der gleichen Menge $POCl_3$ 3 Stdn. auf 140—150° erhitzen, $POCl_3$ im Vakuum entfernen, nach Zusatz von W. III. mit Dampf übertreiben. Nadeln aus Ä., F. 98,5—99°, Kp_5 150°, tränenreizend, meist l. mit stark blauer Fluorescenz, beständig gegen sd. W., Ä. (kurze Zeit), sd. Ameisensäure, NaJ in sd. Aceton, HJ, Zn u. Eg., $KMnO_4$ in neutralem Aceton. Reagiert mit trockenem NH_3 in Bzl. sehr langsam; bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit wird die Lsg. schnell gelb bis blaugrün; aus dem grünen Nd. kann etwas o-Carboxyphenylacetonitril, F. 126°, isoliert werden. Von wss. NaOH wird III. erst zum Anhydrid von I, dann zu I selbst hydrolysiert. Die k. gelbe alkal. Lsg. reduziert $KMnO_4$, die gekochte farblose dagegen nicht mehr. — Homophthalanilid, $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (IV.). Aus III. mit Anilin in sd. Bzl. Nadeln aus A., F. 231,5°, beim Schütteln oder Reiben elektr. — 3,3,4,4-Tetrachlor-3,4-dihydroisocumarin, $C_8H_2O_2Cl_4$ (V.). Aus I mit 4 Moll. PCl_5 u. etwas $POCl_3$ (140 bis 150°, 8 Stdn.) im Vakuum fraktionieren. Kp_{21} 170—190°, Krystalle aus PAc., F. 122°, sehr beständig. Wird durch sd. alkoh.-wss. NaOH äußerst langsam sa. Phthalonsäure hydrolysiert. Gibt mit Anilin in sd. Bzl. ein chlorfreies Anilid von F. 225°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1616—20. Melbourne, Univ.)

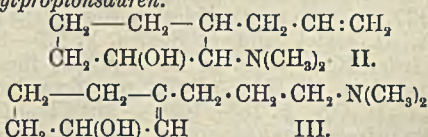
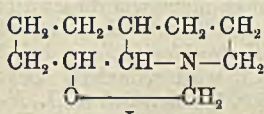
LINDENBAUM.

Josip Mikšić, *Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin*. Nach einer geschichtlichen Zusammenfassung der bisher ausgeführten Rkk. zwischen Oxalsäure u. Resorcin berichtet Vf. über die von ihm aus Resorcin u. Oxalylchlorid in feucht-äther. Lsg. in Ggw. von Na oder K erhaltenen Prodd. Diese Prodd. unterscheiden sich von den früher erhaltenen besonders dadurch, daß sie beim Schmelzen mit NaOH niemals Oxalsäure als Zers.-Prodd. sondern Resorcylsäure liefern. Analog den früheren zeigen sie eine grüne Fluorescenz. Vf. nimmt folgenden Rk.-Verlauf an: durch naszierenden Wasserstoff wird Oxalylchlorid zum Chlorglyoxal reduziert, welches gleich mit Resorcin kuppelt. Das entstandene Keton wird durch naszierenden Wasserstoff zum Alkohol reduziert. — 9-[$\alpha,2',4'$ -Trioxybenzyl]-3,6-dioxyanthen (β -Resemin), $C_{20}H_{16}O_6$ (I), aus Resorcin u. Oxalylchlorid im Überschub in feucht-äther. Lsg. in Ggw. von Na; gelbe Nadeln, F. 155—160° Zers.; ll. in A., Aceton, unl. in Bzl., CS_2 u. Cblf.; wl. in W., ll. in Alkalien mit schwach grüner Fluorescenz. Beim Verdampfen der NaOH-Lsg. hinterbleiben rote, büschelförmige Krystalle, die KOH-Lsg. hinterläßt lange violette Nadeln. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verb. mit intensiv blauer Farbe, die beim Erhitzen in



Tiefrot umschlägt, eine Farbbrk. zum Nachweis kleinster Mengen. Beim Schmelzen mit festem NaOH bildet sich β -Resorcylsäure (daher β -Resemin genannt). Beim Erhitzen mit Zn-Pulver an der Luft destilliert Xanthon, außerdem bildet sich Resorein. Auf Grund dieser Zers.-Prodd. u. der alkal. Fluorescenz gibt Vf. der Verb. die oben angeführte Konst. — Acetylderiv., $C_{30}H_{30}O_{11}$, aus h. A., F. 197°. — Bis-[3,6-dioxy-1,2,7,8-tetrahydroxanthyl]-9,9' (Resjankin), $C_{26}H_{26}O_8$ (II) aus 1 Mol. Oxalylchlorid u. 2 Moll. Resorcin in Ggw. von K. Schwach rosa gefärbte Flocken, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind; II. in Aceton, Essigester, Eg., Acetanhydrid u. A., wl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , l. in h. W. Nach Oxydation durch $KMnO_4$ zeigt sich starke, grüne Fluorescenz, wahrscheinlich wird die Verb. dabei dehydriert. Nicht nur durch $KMnO_4$, sondern schon an der Luft wird die Verb. teilweise oxydiert. Die K-Salze des Resjankins sind lange, violette Nadeln. Bei der Zers. bilden sich β -Resorcylsäure, Resorcin u. Xanthon. — Acetylderiv., $C_{34}H_{34}O_{10}$, F. 170—172°. Das Resjankin stellt ein teilweise hydriertes Resorcinderiv. dar. — Aus der Mutterlauge des Resjankins scheiden sich sternartige Krystalle ab, welche das 9-[*x*-Oxymethyl-*x,x*-dioxyphenyl]-3,6,9-trioxyxanthen (Resperin), $C_{20}H_{16}O_7$ (III), darstellen. F. 210° Zers. Die zuerst ausfallende farblose Leukoform oxydiert sich an der Luft schnell. — Die alkal. Lsgg. fluorescieren grün. — Acetylderiv., $C_{32}H_{26}O_{13}$, F. 159—159,5°. — In einer Tafel sind die Absorptionsspekttra der Prodd. in alkal. u. aceton. Lsgg., sowie in konz. H_2SO_4 angegeben. (Journ. prakt. Chem. [2] 119. 218—30. Zagreb, Univ.) FIEDLER.

Shin-ichiro Fujise, Über die Stereoisomerie des 8-Oxydekahydrochinolins und seiner Derivate. Durch Hydrierung des 8-Oxychinolins hat Vf. ca. 10% Dekahydrochinolin u. 2 stereoisomere 8-Oxydekahydrochinoline erhalten. Ersteres kann, da es erheblich tiefer sd. als letztere, durch Vakuumdest. isoliert werden. Durch Umkrystallisieren der freien Oxybasen gewinnt man 50—60% Isomeres A u. durch Umkrystallisieren der Hydrobromide 30—40% Isomeres B. Beide Isomere gehen durch Erhitzen ihrer Na-Derivv. in das gleiche dritte Isomere C über, welches mittels d-Bromcamphersulfonsäure in die opt. Antipoden zerlegt wurde. Vf. nimmt vorläufig an, daß A u. B cis-Formen sind, weil sich nach HÜCKEL (C. 1925. I. 956) nur cis- α -Dekalon in die trans-Form umlagert. A, B u. C sind gegen CrO_3 ziemlich beständig; die entsprechenden Ketone wurden nicht erhalten. Die OH-Gruppen werden durch $(CH_3)_2SO_4$ schwer, dagegen die NH-Gruppen mittels Formaldehyd leicht methyliert. Als Nebenprod. bildet sich hierbei das Oxazolidin I., F. 154—156°. — Anschließend wurde auch die Hydrierung des Chinolins nach verschiedenen Verff. untersucht. Als Hauptprod. entsteht festes, als Nebenprod. fl. Dekahydrochinolin, wie auch HÜCKEL u. STEFF (C. 1927. I. 2549) gefunden haben. Ihre Benzoylderivv. liefern bei der $KMnO_4$ -Oxydation verschiedene *o*-Benzaminohexahydrophenylpropionsäuren.

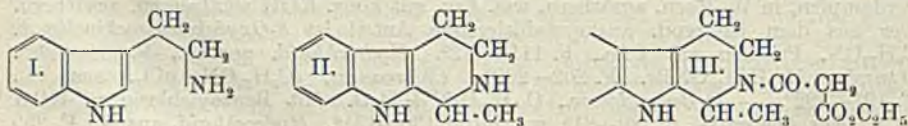


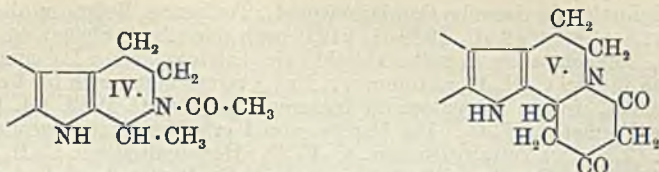
Versuche. 8-Oxychinolin in Eg (+ Pt) bei 40—45° hydrieren, im Vakuum verdampfen, in W. lösen, ausäthern, wss. Lsg. mit konz. KOH alkalisieren, ausäthern. Der aus dem Rohprod. auskrystallisierende Anteil ist 8-Oxydekahydrochinolin A, $C_9H_{17}ON$, Prismen aus PaE., F. 111—112°. Hydrochlorid, aus A., F. 201—202°. Hydrobromid, $C_9H_{18}ONBr$, F. 202—203°. Chloroaurat, $(C_9H_{18}ON)AuCl_4$, aus W., F. 191—192°. — *o*-Benzoylderivv., $C_{16}H_{21}O_2N + H_2O$. Mit Benzoylchlorid u. KOH in Ä. Aus Aceton-W., F. 89—91°, wasserfrei 130—131°. Hydrochlorid, aus A., F. 255

bis 256° (Zers.). — *O,N-Dibenzoylderiv.*, $C_{23}H_{25}O_3N$. In w. Pyridin. Aus PAe., F. 81 bis 83°. — *d-Bromcamphersulfonat*, Krystalle aus W., F. 250—253°. Krystalle aus der Mutterlauge zeigen F. 189—192°. — *8-Oxydekahydrochinolin B*, $C_9H_{17}ON$. Rohes Hydrierungsprod. mit HBr neutralisieren, im Vakuum verdampfen, aus absol. A. umkrystallisieren usw. F. 92—93°. *Hydrochlorid*, $C_9H_{18}ONCl$, aus A., F. 247—248°. *Hydrobromid*, $C_9H_{18}ONBr$, F. 251°. *Chloraurat*, $(C_9H_{18}ON)AuCl_4$, aus W., F. 188 bis 189°. — *O-Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{21}O_2N + H_2O$, aus Aceton-W., F. 93—95°, wasserfrei 135—136°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{22}O_2NCl$, aus A. oder Eg., Zers. bei 251°. — *8-Oxydekahydrochinolin C*, $C_9H_{17}ON$. A oder B mit 1 Atom Na in Ä. oder Bzl. in das N-Deriv. überführen, dieses 20 Min. auf 140° erhitzen, mit verd. HCl zers., mit KOH alkalisieren, ausäthern. Prismen aus PAe., F. 101—102°. *Hydrochlorid*, $C_9H_{18}ONCl$, aus A., F. 245—246°. *Chloraurat*, $(C_9H_{18}ON)AuCl_4$, aus W., F. 152—153°. — *O-Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{21}O_2N$, Krystalle ohne H_2O aus Aceton-W., F. 99—100°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{22}O_2NCl$, aus A., Zers. bei 302°. — *O,N-Dibenzoylderiv.*, $C_{23}H_{25}O_3N$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 92—93°. Ließ sich mittels $KMnO_4$ nicht oxydieren. — *N-Methyl-8-oxydekahydrochinolin C*. Aus dem Hydrochlorid von C mit 40%ig. Formaldehyd bei 130—140°. Kp.₈ 125—126°. *Pikrat*, $C_{16}H_{22}O_8N_4$, aus Bzl., F. 123—124°. *Jodmethylat*, $C_{11}H_{22}ONJ$, aus A., F. 285—286° unter Gasentw. Entsteht auch mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali bei folgender Umsetzung mit K.J. Die übrigen Salze krystallisieren nicht. — *O-Benzoylderiv.* Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid. Aus PAe., F. 91—92°. *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{23}O_2N)_2PtCl_6$, Krystalle aus W., F. 231°. *Pikrat*, $C_{23}H_{26}O_9N_4$, aus Bzl., F. 193—195°. — Bei dem Vers., die obigem Jodmethylat entsprechende quartäre Base zu spalten, blieb die Hauptmenge unverändert. Eine kleine Menge gebildete Base II. oder III. wurde als *Pikrat*, $C_{17}H_{23}O_8N_4$, Krystalle aus Bzl., F. 173 bis 174°, isoliert. — *d-8-Oxydekahydrochinolin C-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{32}O_5NBrS$, aus viel W., F. 294—295°, $[\alpha]_D^{25} = +84,9^\circ$, wl. in W. *Freie d-Base* (unrein), $[\alpha]_D^{23} = +47,6^\circ$. *Hydrobromid*, aus A.-Ä., F. 213—214°, $[\alpha]_D^{25} = +29,6^\circ$. — *l-8-Oxydekahydrochinolin C-d-bromcamphersulfonat*, $C_{19}H_{32}O_5NBrS$. Durch Verdampfen der Mutterlauge des d-Salzes. Aus A., F. 262—263°, $[\alpha]_D^{23} = +41,8^\circ$, ll. in W. *Freie l-Base* (unrein), $[\alpha]_D^{23} = -53,1^\circ$. *Hydrobromid*, aus A.-Ä., F. 211—213°, $[\alpha]_D^{23} = -31,6^\circ$. — Hydrierung des Chinolins entweder wie beim 8-Oxychinolin oder nach SABATIER. Das Rohprod. krystallisiert größtenteils zu festem *Dekahydrochinolin*, Krystalle aus PAe., F. 48—48,5°, Kp. 201°. *Hydrobromid*, $C_9H_{18}NBr$, Blättchen aus W. oder A., F. 277—279°. *Chloraurat*, $(C_9H_{18}N)AuCl_4$, aus W., F. 124—125°. *Chloroplatinat*, aus W., F. 228° (Zers.). — *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{21}ON$, F. 53—54°. — *o-Benzaminohexahydrophenylpropionsäure*, $C_{16}H_{21}O_3N$, aus A., F. 199—200°. Daraus mit h. konz. HCl *Octahydrocarboxystyryl*, $C_9H_{15}ON$, aus W., F. 152—153°. — *Stereoisomeres Dekahydrochinolin*, $C_9H_{17}N$, nach Reinigung über das *Hydrobromid* (F. 232°) Kp. 205—206°, Kp.₁₉₋₂₁ 89—91°. D^{20} 0,9426, $n_D^{20} = 1,4926$. *Hydrochlorid*, F. 223—224°. *Chloraurat*, $(C_9H_{18}N)AuCl_4$, F. 157—158°. *Pikrat*, $C_{15}H_{20}O_7N_4$, aus Bzl., F. 135—136°. — *Benzoylderiv.*, $C_{16}H_{21}ON$, F. 96—97°. — *Stereoisomere o-Benzaminohexahydrophenylpropionsäure*, $C_{16}H_{21}O_3N$, aus verd. Essigsäure, F. 156—157°. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 8. 161—171.)

LINDENBAUM.

G. Tatsui, *Über die Synthese von Carbolinderivaten*. Über die als *Carbolin* bezeichnete cycl. Base vgl. PERKIN u. ROBINSON (C. 1920. III. 11). — Vf. hat nach MAJIMA u. HOSHINO (C. 1926. I. 386) dargestelltes β -[β' -Indolyl]-äthylamin (I.) mit Paraldehyd kondensiert. Die erhaltene Base besitzt die Zus. $C_{12}H_{14}N_2$ u. ist wahrscheinlich *Tetrahydroharman* (II.), würde also das Dihydroderiv. des von MANSKE, PERKIN u. ROBINSON (C. 1927. I. 1683) synthetisierten Harmalans sein, obwohl es nicht wie dieses 10 H_2O bindet. II. bildet gelbliche Säulen, F. 179—180°, gibt LIEBERMANNsche Rk., widersteht jeder Red. Lsgg. in A. u. H_2SO_4 fluorescieren. *Hydrochlorid*, Zers. bei 265°. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{15}N_2)_2PtCl_6$, rot, Zers. bei 257°. $AuCl_3$ wird reduziert. *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{18}ON_2$, F. 168—169°. — Mit CH_3J (Rohr, 50—60°, 1 Stde.) liefert II. *N-Methyltetrahydroharmanhydrojodid*, $C_{13}H_{17}N_2J$, gelbliche Platten, F. 199—200°. Daraus mit feuchtem Ag_2O das entsprechende *Methylhydrat*, $C_{13}H_{18}ON_2$, welches im Vakuum





bei 80° glatt zu *N*-Methyltetrahydroharman, $C_{13}H_{16}N_2$, dehydratisiert wird. Letzteres liefert mit CH_3J wie oben ein *Jodmethylat*, $C_{14}H_{18}N_2J + H_2O$. — Erhitzt man II. mit Malonester u. $NaOC_2H_5$ 7 Stdn. auf 110—120°, so entsteht *Tetrahydroharmanmalonylester*, $C_{17}H_{20}O_3N_2$ (III.), hellgelbe Säulen, F. 134—135°, in A. u. Ä. fluoreszierend. Nebenprod. ist die III. entsprechende *freie Säure*, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, gelbliche Prismen, Zers. bei 155°, ebenso fluoreszierend. Daraus durch CO_2 -Abspaltung *Acetyltetrahydroharman*, $C_{14}H_{16}ON_2$ (IV.). — Durch Sättigen der äth. Lsg. von III. mit HCl-Gas entsteht eine Substanz vom Zers.-Punkt 112°. — Erhitzt man III. mit $NaOC_2H_5$ 7—8 Stdn. auf 150 bis 160°, so bildet sich eine *Verb.* $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (vielleicht V.), Zers. bei 175°, neutral, mit positiver Diazork. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 92—94.) LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina und Mototaro Inubuse, *Über die Flavanoglykoside. II. Über die Konstitution des Naringenins.* (I. vgl. C. 1928. II. 49.) In der 1. Mitt. wurde gezeigt, daß der Heteroring der Flavanone bei energ. Methylierung u. auch Acetylierung unter Bldg. der isomeren Chalkone aufgespalten wird. Nun liefert *Naringenin* (I) mit k. Acetanhydrid- H_2SO_4 ein *Triacetylderiv.*, welches mit $FeCl_3$ keine, aber mit Mg u. HCl tiefrote Färbung gibt. Durch 6-std. Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat wird I in ein *Tetraacetat* übergeführt, welches auch mit Mg u. HCl keine Färbung gibt u. sich folglich von einem Chalkonderiv., *Naringenin* genannt, ableitet. Mit äth. Diazomethan liefert I einen *Dimethyläther*, ident. mit *Sakuranetinmonomethyläther* (C. 1928. I. 1672). I ist daher, wie schon in der 1. Mitt. vermutet, tatsächlich *5,7,4'-Trioxyflavanon*, womit auch der spektroskop. Befund von SHIBATA u. NAGAI (C. 1924. II. 1688) im Einklang steht. Die Angabe FRANKS (C. 1914. II. 253), daß I katalyt. zu Phloretin reduziert werde, ist unrichtig.

Versuche. Die Darst. des *Naringins* aus den Blüten von *Citrus decumana* wird beschrieben. Nadeln aus 60%ig. A., F. 82°, wasserfrei bei 171°, $[\alpha]_D^{19} = -82,11^\circ$ in A. — *Naringenin* (I). Aus vorigem mit sd. verd. H_2SO_4 . Nadeln aus verd. A., F. 248°. — *Triacetylderiv.*, $C_{21}H_{18}O_8$, kristallin., F. 53—55°. — *Tetraacetylnaringenin*, $C_{23}H_{20}O_9$, aus A. gelblich, kristallin., F. 133—136°. — *Naringenindimethyläther*, $C_{17}H_{16}O_5$, Nadeln aus CH_3OH , F. 116—117°. Mit $FeCl_3$ in A. violettrot, mit Mg u. HCl tiefrot, mit konz. HNO_3 tiefblau. *Acetylderiv.*, Nadeln aus CH_3OH , F. 161—162°, mit $FeCl_3$ in A. gelblich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1514—16. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

M. Bridel, C. Charaux und G. Rabaté, *Über Amelariosid, ein neues Glykosid aus der Rinde von Amelanchier vulgaris Moench.* Zweige u. Rinde dieser Pflanze enthalten ein durch Emulsin hydrolysierbares Glykosid, denn die Drehung der Extrakte geht bei Einw. von Emulsin nach rechts zurück. Die Rinde ist bedeutend reicher an Glykosid als die Zweige. Trockenes Rindenpulver mit 92%ig. A. perkoliert, Lsg. zur Trockne gebracht, mit W. aufgenommen, eingedickt, mit MgO gemischt, mit h. 92%ig. A. erschöpft. 1 kg lieferte 10 g *Amelariosid*, Prismen aus wenig W., bitter, enthaltend 4,54% W., F. 195° (bloc), $[\alpha]_D = -86,56^\circ$ (wasserfrei), l. in W., A., CH_3OH , wl. in Aceton, Essigester. Mit Säuren oder Alkalien keine Farbrkk., mit wss. $FeCl_3$ schwach violett. 1 g reduziert gleich 0,0641 g Glykose. — Hydrolyse von 1 g durch 3%ig. H_2SO_4 bei 100° ergab 0,6043 g reduzierenden Zucker von $[\alpha]_D = +51,4^\circ$. Das Aglykon, *Ameliarol* genannt, ist in Ä. l. u. bildet aus W. große hexagonale Tafeln, F. 110° (bloc), ab 120° sublimierend, mit wss. $FeCl_3$ violett. Hydrolyse mit Emulsin verläuft ebenso. Der Zucker wurde als *Glykose* erkannt. Enzymolyt. Red.-Index des Amelariosids = 232, Red.-Index durch saure Hydrolyse = 229. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 56—57.) LINDENBAUM.

Adolf Windaus, *Über die Formeln der Digitalisglykoside. II. Über Digitalinum verum.* (I. vgl. C. 1927. I. 2912.) Vf. u. Mitarbeiter (C. 1923. III. 1368. 1924. II. 2050) haben für *Digitaligenin* (I), das Spaltprod. von *Digitalinum verum*, welches aus dem eigentlichen Aglykon durch Abspaltung von 2 H_2O hervorgeht, Formel $C_{24}H_{32}O_3$ angenommen, welche jedoch nicht richtig sein dürfte. Denn nach KILIANI sollen 1

u. Anhydrodigitoxigenin dasselbe Oxydationsprod., Toxigenon, liefern, u. dieses besitzt nach WINDAUS u. FREESE (C. 1926. I. 2199) noch dasselbe C-Skelett wie Anhydrodigitoxigenin, folglich auch dieselbe C-Zahl wie Digitoxigenin. Da nun letzterem wahrscheinlich Formel $C_{23}H_{34}O_4$ zukommt (1. Mitt.), so erscheint auch für I eine Formel mit C_{23} begründet. In der Tat passen die früheren Analysen (C. 1923. III. 1368) ebensogut auf die Formel $C_{23}H_{36}O_3$. Die Deriv. von I erhalten jetzt folgende Formeln: Acetylderiv. $C_{25}H_{32}O_4$; Tetrahydroderiv. $C_{23}H_{34}O_3$; Hexahydroderiv. $C_{23}H_{36}O_3$; dessen Acetylderiv. $C_{25}H_{38}O_4$; Hexahydrodigitaligenon $C_{23}H_{34}O_3$; Lacton durch Red. des vorigen $C_{23}H_{36}O_2$. — Um die neue Formel weiter zu begründen, wurde Hexahydrodigitaligenin durch CrO_3 -Oxydation an der ringförmig gebundenen sek. Alkoholgruppe aufgespalten zu einer *Dicarbonensäure*, F. 286—287°, deren Analysen gut auf $C_{23}H_{34}O_6$ stimmen u. von den Zahlen für die nächsten Homologen, $C_{22}H_{32}O_6$ u. $C_{24}H_{36}O_6$, genügend abweichen. Dasselbe gilt für den *Dimethylester*, $C_{25}H_{38}O_6$, F. 174°. — Merkwürdigerweise haben sich die obigen Gründe, welche zur Annahme der neuen Formel führten, als nicht stichhaltig erwiesen. Die vermeintliche Bldg. von Toxigenon aus I rührt nämlich daher, daß rohes I etwas Anhydrodigitoxigenin enthält. Reines I liefert kein Toxigenon, sondern ein weit löslicheres Oxydationsprod. $C_{29}H_{26}O_3$, F. 197°. — Für Digitalinum verum leitet sich jetzt aus den Formeln von I, Glykose u. Digitalose Formel $C_{36}H_{56}O_{14}$ ab, welche mit den Analysen ebenfalls ziemlich gut vereinbar ist. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1927. 422—26.) LINDENBAUM.

L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, *Beitrag zum Konstitutionsproblem des Carotins*. (Vgl. C. 1928. I. 1970.) Es wird untersucht, ob die Farbe des Carotins bei einer partiellen katalyt. Hydrierung verschwindet, u. ob eine gewisse Gruppe von Doppelbindungen besonders an der Farbldg. beteiligt ist. Die Hydrierung wird in einer Schüttelbirne vorgenommen, aus welcher während der Rk. Proben entnommen werden können, ohne die Hydrierung zu unterbrechen, so daß parallel mit den Ablesungen am Gasbehälter colorimetr. Messungen vorgenommen werden können. Die Resultate sind graph. dargestellt, u. aus der Kurve ergibt sich, daß ein Teil, nämlich 8 konjugierte Doppelbindungen, farbgebend sind u. den Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit aufnehmen. 3 andere Doppelbindungen rufen keine Farbe hervor u. werden erst abgesätt., wenn die anderen Doppelbindungen bereits verschwunden sind. Dieses Resultat steht im Einklang mit auf anderem Wege gewonnenen Beobachtungen von PUMMERER u. REBMANN (C. 1928. I. 2840). Perhydrocarotin erwies sich als opt.-inakt. u. ähnelt darin dem Perhydro- γ -croctin, für das KARRER u. SALOMON (C. 1928. I. 2839) gleichfalls 8 konjugierte Doppelbindungen festgestellt haben. Das Molekulargewicht des *Perhydrocarotins*, $C_{40}H_{78}$ wird kryoskop. in Bzl.-Lsg. bestimmt. Es ergibt sich n. Molekulargröße, somit auch für das *Carotin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1534—39. Pécs in Ungarn, Univ.) FIEDLER.

Béla Groák, *Beitrag zur Frage der CO_2 -Bindung des Hämoglobins*. Nach den Verss. ist wahrscheinlich gemacht, daß das Hämoglobin die Kohlensäure bzw. das CO_2 nicht nur als Säure bindet, sondern daß daneben noch eine spezif. Affinität zwischen den beiden Verbb. besteht. Diese Bindung ist mit dem Ampholytcharakter des Hämoglobins verknüpft u. auch von den anwesenden Neutralsalzen abhängig. (Biochem. Ztschr. 196. 478—87. Budapest, III. med. Klinik d. Pázmány-Péter-Univ.) LOHMANN.

E. Biochemie.

Jos. Hanuš, *Die Chemie und das Leben*. Rektoratsrede. (Chemické Listy 22. 145—49.) TOMASCHEK.

A. und L. Gurwitsch, *Über ultraviolette Chemoluminescenz der Zellen im Zusammenhang mit dem Problem des Carcinoms*. (Mit Beiträgen von G. Frank, S. Salikind, A. Anikin, W. Dokutschaewa und M. Sernowa.) Weitere Unters. über die mitogenet. Strahlung. Neben den schon früher beschriebenen Erscheinungen (die kurz zusammengefaßt werden), der Strahlungsquelle der Zwiebelsohle u. des Blutes, die als Strahlungsquellen „erster Art“ bezeichnet werden, treten unter bestimmten, z. T. experimentell erzeugbaren, z. T. patholog. Umständen noch andere Strahlungsquellen auf, die als solche „zweiter Art“ unterschieden werden müssen. Für diese Strahlen, die nicht aus dem Blut stammen, sind die Stoffwechselverhältnisse maßgebend. Es wird bei diesen ein primärer (spontaner) u. ein sekundärer Induktionseffekt unterschieden, der nur nach primärer Bestrahlung mit irgend einer mitogenet. Strahlungsquelle erhalten wird. Als solche werden die ultravioletten Strahlen biolog.

Objekte (Hefekulturen auf Agar) wie auch Spektrallinien (2030 Å) verwendet. Eine direkte Streuung des Lichtes schließen die Verf. aus. — Es wird ausgegangen von dem Verh. des Cornealepithels, das gerade bei Hungerratten eine (primäre) Strahlung gibt, während das Blut dann nicht mehr strahlt, u. dem von Winterfröschen, das nur sekundäre Strahlung zeigt, sowie der primären Strahlung von Carcinomen u. Sarcomen u. hieraus geschlossen, daß die glykolyt. Spaltung der Zucker als Nebeneffekt kurze ultraviolette (mitogenet.) Strahlung erzeugt, der eine physiolog. Bedeutung zukommt. So kann durch Steigerung der Glykolyse auch in solchen Organen, die normalerweise mitosenreich sind, unter n. Verhältnissen aber keine mitogenet. Strahlung besitzen, eine Strahlung „zweiter Art“ hervorgerufen werden u. zwar bei Dünndarmschleimhaut u. Hoden nach Stase (sekundäre Strahlung), bei Muskeln durch Tetanisieren oder Einzelschläge (primäre Strahlung), bei glykolisierendem Leberbrei (sekundäre Strahlung). Ferner gaben auch reine Glucoselsgg. bei Primärstrahlung mit biolog. Objekten u. Spektralstreifen einen deutlichen Induktionseffekt, wobei auch eine Nachwrkg. des Sekundäreffektes nach der Bestrahlung nachgewiesen werden konnte, so daß Fluorescenz bei dieser Sekundärstrahlung nicht in Betracht kommt; zwischen Phosphorescenz u. Chemoluminescenz kann nicht entschieden werden. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß der in den Zellen sich anreichernde, durch seine Aufspaltung für die Zellteilung energieliefernde Stoff ein Kohlenhydrat ist. — Als Detektoren der mitogenet. Strahlung wurde die Wachstumszone von Zwiebelwurzeln u. Hefekulturen verwendet. An den Zwiebelwurzeln wurde an Längsschnitten die Mitosenzahl der induzierten u. der abgewendeten Seite verglichen, bei Hefen die Anzahl sprossender Hefezellen in benachbarten Bezirken einer Agarkultur, wobei nur Knospen von bestimmter Größe u. Form gezählt wurden. Die method. Anordnung zur Primärbestrahlung bei den nur sekundär wirkenden Objekten wird ausführlich beschrieben. (Biochem. Ztschr. 196. 257—75. Moskau, Histol. Inst. d. ersten Univ.)

LOHMANN.

L. A. Herrera, *Untersuchungen über die Nachahmung der organischen Formen mit Albumin*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1928. I. 1778) berichtet Vf. über Formen, die er durch Eintropfen von Eiweiß auf Säuren aus 2—3 u. 8 m Höhe erhielt. Die erhaltenen Gebilde wurden gewaschen, fixiert u. in Kanadabalsam eingebettet. Sie zeigten die Formen von Infusorien mit Vakuolen u. Cilien. Durch Aufbringen von pulverisiertem Eiweiß auf HCl zeigen sich Formen mit Membranen, 2 zentralen Vakuolen u. Pseudopodien. Andere Formen mit natürlichem Eiweiß gewonnen, zeigen Granulierung u. Kernbildg. Die Unterss. sollen weitergeführt werden. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 544—47.)

OTT.

L. A. Herrera, *Bemerkungen zur Plasmogenie. Über die Nachahmung von Amöben mit Harzseife*. Durch Zusatz einiger Tropfen einer filtrierten Lsg. von 100 T. Gasolin, 50 T. Olivenöl, 25 T. Harz zu einer 14% frischen KOH entwickeln sich amöbenartige Formen, die Plasmopodien ausschießen u. einziehen. Colpoidenartige Gebilde entstehen beim Eintropfen einer verd. Harzgasolinlg. 6:100 in Sodalsg. Die Erscheinungen sind bedingt durch den osmot. Druck u. osmot. Strömungen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 952—54.)

OTT.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 5, Tl. 5, H. 4, Tl. 8, H. 2; Abt. 7, H. 4. = Lfg. 263—265. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4^o.

Abt. 5. Methoden zum Studium der Funktionen d. einzelnen Organe d. tier. Organismus. Tl. 5 A. Methoden d. Muskel- und Nervenphysiologie. H. 4. = Lfg. 263. M. 8.—

Abt. 5. Methoden zum Studium der Funktionen d. einzelnen Organe d. tier. Organismus. Tl. 8. Funktionen d. Kreislauf- u. Atmungsapparates. <Erg. zu Abt. 5, Tl. 4> H. 2.

Ludwig Haberlandt: Gewinnung u. Nachweis d. Herzerregungsstoffes <Herzhormons>. — Richard Seyderhelm u. Walter Lampe: Die Blutmengebestimmungsmethoden mittels kolloidaler Farbstoffe. — L. J. Henderson u. C. D. Murray: Monographische Methoden bei der Untersuchung von Blut und Kreislauf. — Eberhard Koch: Die Bestimmung der Kreislaufzeit des Blutes (S. 237 bis 362). = Lfg. 264. M. 8.—

Abt. 7. Methoden der vergleichenden morphologischen Forschung. H. 4. = Lfg. 265. M. 9.—

E₁. Enzymchemie.

A. Blagowjeschtschenski und **N. Sossiedow**, *Die spezifische Wirkung von Pflanzenenzymen. III. Die spezifischen Wirkungsbedingungen der Blattersalinasen*. (II. vgl. C. 1925. II. 1685.) Das Optimum der Wrkg. der Salicinasen (gemessen an der Bldg. von reduzierenden Zuckern) wurde bei den einzelnen Pflanzen etwas verschieden gefunden

(43 Stdn., 31°): *Populus Bachofenii* $p_H = 5,8$; *P. nigra* v. *pannonica* 5,4; *P. candicans* 6,4; *Salix babylonica* $p_H = 6,6$; *Salix oxica* $p_H = 6,9$; *Salix* unbek. Spezies $p_H = 6,0$; *Salix hastata* $p_H = 6,9$; *Gossypium hirsata* $p_H = 5,8$. Die Enzymmengen sind in den einzelnen Pflanzen sehr verschieden. Der Befund an *Gossypium* zeigt, daß Salicinase auch in anderen Pflanzen als in *Salix*-u. *Populus*arten vorkommt. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1206—10. Taschkent, Staatl. Univ.) HESSE.

Emil Abderhalden, *Studien über das Wesen der Wirkung von auf Eiweiß und seine Abbaustufen (Polypeptide) eingestellten Fermenten*. Vf. gibt einen eingehenden Überblick über den augenblicklichen Stand der Forschung, insbesondere über seine — hier schon referierten — Unterss. mit SICKEL, SCHWAB, ROSSNER, KÖPPEL, BROCKMANN, MÖLLER u. FLEISCHMANN. (Naturwiss. 16. 396—99. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

Henry Stanley Raper, *Die Tyrosinase-Tyrosinreaktion. VI. Bildung von 5,6-Dioxyindol und 5,6-Dioxyindol-2-carbonsäure aus Tyrosin. Die Vorläufer von Melanin*. (Vgl. C. 1926. I. 2803.) Die beiden genannten Verbb. wurden als Prodd. der Einw. von Tyrosinase (aus Mehlwurm, *Tenebrio molitor*) auf Tyrosin nachgewiesen u. werden als unmittelbare Vorläufer des Melanins angesehen. 5,6-Dioxyindol ist das Hauptprod. bei der intramolekularen Umlagerung des für die Tyrosinaserk. charakteristischen roten Pigmentes. Die Carbonsäure wird hauptsächlich dann gebildet, wenn das rote Pigment sich in Ggw. von SO_2 entfärbt. Da 3,4-Dioxyphenylalanin unter den Bedingungen der Tyrosinaserk. in 5,6-Dioxyindol übergeht, wird es als erstes Zwischenprod. dieser Rk. angesehen. Im Gegensatz zur früheren Anschauung wird das rote Pigment jetzt als das 5,6-Chinon der Dihydroindol-2-carbonsäure angesehen. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 89—96. Manchester, Univ.) HS.

G. Wladimirow, *Die Katalasezahl des menschlichen Blutes in der Ruhe und bei Muskelarbeit*. Bei der Best. der Katalasezahl ist die Menge des zugefügten H_2O_2 von großer Bedeutung. Bei der gleichen Person kommen nur Schwankungen von 10% bei der Katalasezahl vor. Bei 233 Männern war die kleinste Katalasezahl 11,2, die größte 20,3. Bei hohen Katalasezahlen genügen 2 ccm 1%ig. H_2O_2 nicht. Beziehungen zwischen Katalasezahl u. Nationalität, Konst. u. Blutgruppen bestehen nicht. Langdauernde Muskelarbeit beeinflusst die Katalasezahl nicht. Die Best. der Katalasezahl im Blut ist im Augenblick für die Physiologie der Arbeit ohne Bedeutung. (Biochem. Ztschr. 192. 83—90. Moskau, Zentral. Psycho-Physiolog. Labor.) REWALD.

A. Alexejew, *Vergleichende Studien über den Einfluß des Bergklimas auf die Katalase des Blutes*. Fortführung früherer Unterss. (C. 1927. II. 1850). Bei neu Zugereisten steigt in den ersten 3—4 Wochen der Blutkatalasegeh., die Zahl der Erythrocyten u. die Viscosität. Der Katalasegeh. steigt anfangs viel schneller als die Anzahl der Erythrocyten. Nach 6—7 Wochen hat sich der Katalasegeh. um 70% vermehrt, der Geh. an Erythrocyten um 38%. Der Katalaseindex wächst in den ersten 3—4 Wochen von 3,8 auf 5,2, fällt dann aber auf 4,8 u. bleibt so konstant. Die abendliche Schwächung der katalyt. Kraft des Blutes wird durch die Antikatalase hervorgerufen. (Biochem. Ztschr. 192. 41—57. Taschkent, Univ.) REWALD.

Giuseppe Lio, *Die Wirkung von Metallpulvern auf die Blutkatalase*. Verss. mit Ag, Ni, Cu, Co. Alle untersuchten Metalle gaben gleichartige Resultate, die zeigten, daß man von einer Aktivierung mit Metallen nicht sprechen kann. (Arch. Farmacol. sperim. 43 [1927]. 218—24.) OTT.

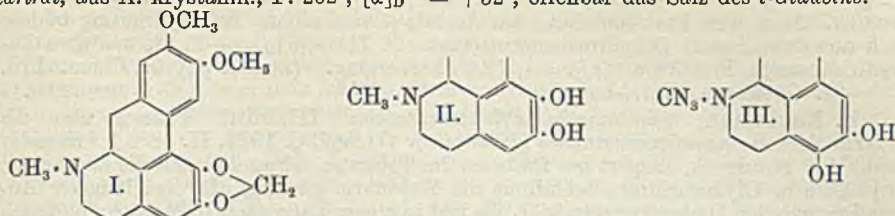
E. F. Lesser, *Leberdiastase*. Vf. weist auf seine Arbeiten über dieses Enzym (vgl. C. 1927. II. 445 u. früher) hin, welche EADIE (C. 1927. II. 706) nicht beachtet hat. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1128. Mannheim, Städt. Krankenanst.) HS.

Die Methodik der Fermente. Hrsq. von Carl Oppenheimer u. Ludwig Pincussen. Lfg. 3 (7 S., S. 625—944.) Leipzig: G. Thieme 1928. 4°. = Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen. Bd. 3. M. 28.—.

E₂. Pflanzenchemie.

S. Osada, *Über Dicentrin und Domesticinmethylether*. Vf. erhielt aus dem luftgetrockneten Kraut von *Dicentra pusilla*, Sieb. et Zucc., 0,35% *Dicentrin* (I.) u. 0,15% *Protopin*. — Durch 4-std. Kochen mit Phloroglucin- H_2SO_4 wird I. in II. übergeführt, rötlich, krystallin., bei 140° sinternd, Zers. gegen 175°, II. in Lauge. Mit $FeCl_3$ in A. blau, auf Zusatz von Soda rot. II. wurde wegen hoher Empfindlichkeit (besonders gegen

Licht) nicht analysenrein erhalten, doch folgt seine Konst. aus der Methylierung mittels Diazomethan zum *Dimethyläther*, amorph, hellgelb, F. 118°, ident. mit *Glaucin*. *l-Ditartrat*, aus A. krystallin., F. 202°, $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$, offenbar das Salz des *l-Glaurins*. —



Im *Domesticinmethyläther* (Konst. vgl. KITASATO, C. 1927. II. 1035) wird der Methylendioxyring ebenso leicht aufgespalten wie in I. Die erhaltene *Phenolbase* $C_{13}H_{21}O_4N$ (III.) bildet Prismen, F. 170—171°, $[\alpha]_D^{20} = +127,63^\circ$, viel beständiger als II. $FeCl_3$ -Rk. wie bei II. *Hydrobromid*, Nadeln, F. 256° (Zers.). *l-Ditartrat*, Nadeln, F. 196—197° (Zers.). Mit Diazomethan in CH_3OH liefert III. den *Dimethyläther*, [sternförmige Nadeln, F. 85—87°, unl. in Alkali, keine $FeCl_3$ -Rk. *l-Ditartrat*, Nadeln, F. 204°. Vielleicht ist der Dimethyläther ident. mit dem N-Methylaurotetaninmethyläther (Isoglaurin) von GORTER (C. 1921. III. 344). (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 85—87.) LB.

J. Bougault und E. Cattelain, *Neue Untersuchungen über die Estolide der Coniferenwäse*. Als „Estolide“ haben BOUGAULT u. BOURDIER (Compt. rend. Acad. Sciences 147 [1908]. 1311) Stoffe bezeichnet, welche sie in den Wachsen von Coniferenblättern entdeckt haben u. welche durch Verkettung von Oxysäuren in der gleichen Weise gebildet sind wie die Peptide durch Verkettung von Aminosäuren. Durch Verseifung der Estolide wurde *Juniperinsäure* (Oxypalmitinsäure) u. in einigen Fällen auch *Sabininsäure* (Oxylaurinsäure) erhalten. Diese Unterss. haben durch die neueren Forschungen von RUZICKA (C. 1927. I. 998 u. frühere Arbeiten) u. KERSCHBAUM (C. 1927. I. 2530) auf dem Gebiete der Moschusriechstoffe erhöhte Bedeutung gewonnen. So ist das *Dihydroambrettolid* von KERSCHBAUM nichts anderes als *Juniperinsäurelacton*. — Es wäre von hohem Wert, eine günstige natürliche Quelle für Juniperinsäure aufzufinden. Vff. haben daher folgende neue Coniferen in der früheren Weise untersucht: *Pinus maritima* Lamk., *Pinus austriaca* Link. u. *Abies Nordmanniana* Spach. 1 kg trockne Blätter ergaben jedoch nur 1,7, 1,8 u. 1 g Juniperinsäure u. 1,2, 0,3 u. 0 g Sabininsäure, ähnlich wie bei den früheren Unterss. Infolgedessen ist man auf den synthet. Weg angewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1746—48.) LB.

Kurt Bonstedt, *Über einige Sterine des Pflanzenreichs*. Rohphytosterin aus Sojabohnenmehl läßt sich nach WINDAUS u. HAUTH (C. 1907. I. 329) über die Bromide in 25% *Stigmasterin* u. *Sitosterin* trennen. Letzteres schien nach seinem F. 137—138°, $[\alpha]_D^{18} = -33,90^\circ$ u. F. des Acetats u. Propionats ident. mit dem Sitosterin aus Weizenkeimlingen. Beim Erhitzen mit Ni entstand daraus *Sitostanon*, das durch Oxydation in eine Dicarbonsäure vom F. 225—26° überging (vgl. WINDAUS u. RAHLEN, C. 1918. II. 272). Durch Anlagerung von HCl an Sitosten entstand ein Hydrochlorid vom F. 132—133°, aus dem mit CH_3CO_2K ein dem Pseudocholesterin entsprechendes *Pseudositosten* erhalten wurde. Unstimmigkeiten in den Analysenwerten des Sitostenchlorids u. Sitosterinchlorids deuteten auf eine Beimengung in dem als reines Sitosterin betrachteten Ausgangsmaterial. Nach 15-maligem Umkrystallisieren aus abs. A. war der F. 139° u. $[\alpha]_D = -29,1^\circ$. Nach 35-maligem Umkrystallisieren wurde *Dihydrositosterin* vom F. 142° u. $[\alpha]_D = +4,7^\circ$ erhalten. Durch Behandlung mit konz. $H_2SO_4 + (CH_3CO)_2O$ in CCl_4 wurde beigemengte ungesätt. Verb. entfernt u. der F. 144° u. $[\alpha]_D = +28,0^\circ$ erreicht. Ausbeute aus 50 g Rohsitosterin 0,4 g. Das in den ersten 20 Mutterlaugen des Dihydrositosterins enthaltene Sitosterin wurde acetyliert u. 30-mal aus A. umkrystallisiert. F. des Acetats 143° u. $[\alpha]_D = -46,8^\circ$. Das daraus erhaltene *Soja-γ-sitosterin* zeigte den F. 142° u. $[\alpha]_D = -44,8^\circ$, während das *γ-Sitosterin* aus Weizenkeimlingen (ANDERSON, NABENHAUER u. SHRINER. C. 1927. I. 1600) F. 147—148° u. $[\alpha]_D = -42^\circ$ aufwies; letzteres unterschied sich auch in seinen Derivv. von denen des Soja-γ-sitosterins. *γ-Sitostanol*, Blättchen, F. 143—144°, $[\alpha]_D = +20,8^\circ$. *Acetat*, F. 144—145°. — *Soja-γ-sitostanon*, F. 163°, $[\alpha]_D^{15} = +38,0^\circ$. — *Soja-γ-sitostan*, F. 87°, $[\alpha]_D = +20,2^\circ$. — *Soja-γ-sitosterinylchlorid*, F. 115—116°. — *Soja-γ-sitosten*, Bldg. aus dem Sitosterinylchlorid mit Na in Amyl-A. F. 73°, $[\alpha]_D = -59,3^\circ$. Ein von WINDAUS u. WELSCH (C. 1909. I. 908)

aus *Rubölphytosterin* dargestelltes Sitosterin vom F. 141—142° u. $[\alpha]_D = -34,4^\circ$, ist möglicherweise Soja- γ -sitosterin mit beigementem, schwächer oder linksdrehendem Dihydrositosterin. Es konnte jedoch durch 20-maliges Umkrystallisieren nicht getrennt werden. Auch eine Fraktionierung des Acetats gelang nicht. Bei Hydrierung bildete sich aus dem Acetat Dihydrositosterinacetat. F. 141°, $[\alpha]_D = +21,6^\circ$, aus dem Dihydrositosterin F. 143° u. $[\alpha]_D = +25,4^\circ$ hervorging. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 269—81. Göttingen, Univ.-Labor.)

GUGGENHEIM.

E. Kaufmann, *Insulinartige Pflanzenextrakte*. III. Mitt. *Weiteres über die Wirkung des Bohnenschalenextraktes (Phaseolin)*. (II. vgl. C. 1927. II. 1856.) *Phaseolin* senkt den Blutdruck, steigert bei Diabetes die Toleranz, schwächt auch die alimentäre Glykämie u. Glykosurie ab, beeinflusst die Ketonurie günstig, aber bei längerer Anwendung werden Diabetiker refraktär. Es trat in einem Falle nach 16 Monaten plötzlich schwere Verschlechterung ein. Es konnte noch nicht sicher entschieden werden, ob die Droge gegensätzliche Wrkgg. entfaltet, allerdings ergab sich Anstieg des Blutzuckers. Es scheint das Vork. u. der Reichtum der für die Diabetesbehandlung günstigen Pflanzenstoffe vom Reifezustand der Frucht abzuhängen. Vielleicht sind die wirkenden Stoffe biogene Amine. (Ztschr. ges. exp. Medizin 60. 285—88. Köln.) F. MÜLLER.

Albert Charles Chibnall und Harold John Channon, *Die ätherlöslichen Substanzen des Zellplasmas der Kohlblätter*. I. *Darstellung und allgemeiner Charakter*. Die Menge der mit Ä. unter bestimmten Bedingungen extrahierten Substanzen beträgt etwa $\frac{1}{3}$ des Eiweißgeh. Der Ätherextrakt enthält ca. 42% durch Aceton fällbarer Substanz, der Geh. an P-freier Substanz ist ca. 55%; Jodzahl 147—154; der unverseifbare Anteil beträgt ca. 17—24%, Jodzahl 105—119, Sterin 3,5%; die Fettsäuren machen 15—23% aus, Jodzahl 173—206. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 225—32. London, Univ. Coll., Dep. of Physiol. a. Biochem.)

MEIER.

Albert Charles Chibnall und Harold John Channon, *Die ätherlöslichen Substanzen des Zellplasmas der Kohlblätter*. II. *Calciumsalze der Glycerinphosphorsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) In dem durch Aceton fällbaren Anteil des Ätherextrakts findet sich Ca, PO₄, Glycerin u. Fettsäuren u. wenig Stickstoff. Es wird eine Fraktion von Ca-Salzen wahrscheinlich mehrerer Diglyceridphosphorsäuren einfach u. zweifach ungesätt. Fettsäuren (C₁₈) gewonnen u. die Pb- u. Ba-Salze derselben dargestellt. Daneben ist das Vorhandensein einer Monoglyceridphosphorsäure wahrscheinlich. Lecithin kommt anscheinend nicht vor. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 233—46.)

MEIER.

Albert Charles Chibnall und Harold John Channon, *Die ätherlöslichen Substanzen des Zellplasmas der Kohlblätter*. III. *Die Fettsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Fettsäuren werden aus dem Ä.-Extrakt durch Petroläther gewonnen u. über Pb- u. Ba-Seifen gereinigt, die ungesätt. über die bromierten Prodd. weiter identifiziert. Es finden sich an ungesätt. Säuren im wesentlichen Linolen- u. Linolsäure, an gesätt. Stearin- u. Palmitinsäure. (Biochemical Journ. 21. 470—83. London, Univ. College, Dep. of Physiology.)

MEIER.

Harold John Channon und Albert Charles Chibnall, *Die ätherlöslichen Substanzen des Zellplasmas der Kohlblätter*. IV. *Weitere Beobachtungen über die Diglyceridphosphorsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die früher gefundene Fraktion der Diglyceridphosphorsäure ist ein Gemisch verschiedener Fettsäureester. Die Drehung der Glycerinphosphorsäure ist $\alpha^{20}_{\text{Hg grün}} = +1,3$. Die Fettsäuren bestehen aus Stearinsäure u. Palmitinsäure, ein größerer Teil aus ungesätt. Säuren, in denen Linol- u. Linolensäure identifiziert wurden, Ölsäure u. Arachidonsäure wurden nicht gefunden. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1112—20. London, Univ. College, Dep. of Physiol. u. Biochem.)

MEIER.

T. Araki und Y. Miyashita, *Über die Bestandteile des Zanthoxylum setosum, Hemsf.* Aus dem alkoh. Extrakt der Blätter dieser Pflanze (Familie Rutaceae), welche in Formosa u. China heim. ist u. gegen Schlangenbisse verwendet wird, wurden eine ölige u. 2 krystallisierte Substanzen isoliert. Erstere u. eine der letzteren (Zus. C₁₄H₁₄O₆, Platten, F. 104°) wurden mangels Substanz noch nicht untersucht. — Die dritte Substanz wurde als ein *Dimethoxyumarin*, C₁₁H₁₀O₄, erkannt, isomer mit dem im Öle von Citrus limetta (Rutaceae) entdeckten Limettin (5,7-Dimethoxyumarin, F. 148°). Geruch- u. geschmacklose Krystalle, F. 147—148°, ll. in Aceton, Chf., zl. in h. W., A. Alkoh. Lsg. fluoresciert blau. Gibt mit konz. Säuren Farbrkk. u. bildet mit diesen wahrscheinlich Oxoniumsalze. Wird durch 10%ig. KOH hydrolysiert, jedoch mit Säure unverändert zurückgebildet. Durch Hydrierung (+ Pt) entsteht ein *Dihydroderiv.*, C₁₁H₁₂O₄, klebrig, hygroskop. Während Limettin mit Br in Eg. oder Bzl. ein Dibrom-

deriv. (F. 257°) liefert, gibt die neue Verb. in Eg. ein Dibromid, $C_{11}H_{10}O_4Br_2$, seidige Krystalle, F. 235°, in Bzl. ein Monobromderiv., $C_{11}H_9O_4Br$, F. 176°. Durch 30%ig. KOH wird die Verb. übergeführt in Dimethoxy-o-cumarsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, Krystalle, Zers. bei 197—198°, welche durch $POCl_3$ anscheinend wieder zur ursprünglichen Verb. anhydriert wird. (Journ. pharmac. Soc. Japan 48. 88—89.) LINDENBAUM.

Em. Perrot, *Die Chaulmoogra und andere bei Lepra brauchbare Früchte*. Auszug aus einer Arbeit des unter dem französ. Handelsministerium stehenden Office national des matières premières végétales. Zuerst botan. Beschreibung der Stammpflanze des echten Öles, des Taraktogenos Kurzii u. anderer Oncobeen u. Hydnocarpeen. Alle diese Pflanzen sind giftig, besonders deren Fruchtpulpa, die auch als Fischgift verwendet wird. Diese Gifte sind nicht im Öl, sondern im Preßrückstand enthalten. Vermutlich handelt es sich, auch nach den Vergiftungssymptomen, um blausäureabspaltende Glykoside. Das Öl wird entweder durch Pressen oder Extraktion gewonnen. Reines Chaulmoograöl, nur aus Körnern gepreßt, ist eine einheitliche gelbliche M. mit einigen Krystallen durchsetzt. Es gibt mit Ä., Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, CS_2 , PAc. u. Lg. trübe Lsgg. F. 22—23°. Analysenwerte: I. Preßöl: $D_{25}^{20} 0,951$, $[\alpha]_D^{15} = +52$, Saurezahl 23,9, VZ. 213, Jodzahl 103,2; II. Extraktionsöl: $D_{25}^{20} 0,952$, $[\alpha]_D^{15} = +51,3$, SZ. 9,5, VZ. 208,6, JZ. 104,4. F. des Fettes +44,5°, $[\alpha]_D^{15} = +52,6^\circ$ Beim Verseifen wird die Chaulmoograsäure (früher Gynocardiasäure) $C_{18}H_{32}O_2$, die wirksame Ölsubstanz, erhalten u. andere Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$. Die Säuren destillieren ohne Zers., sind wenig l. in organ. Lösungsm., nur in Chlf. u. Ä. l. Die Hydnocarpsäure $C_{18}H_{28}O_2$ schm. bei 60°. $[\alpha]_D^{15} = +68^\circ$. $D_{25}^{20} 0,956$. VZ. 202,7, SZ. 70. Therapeut. werden häufig die Äthyl- u. Methyl ester der Chaulmoograsäure verwendet. Den Schluß bilden Angaben über die therapeut. Anwendung des Öles. (Boll. chim. farmac. 66 [1927]. 610—13.) OTT.

E. Fleurent, *Über die Zusammensetzung des Bockshornsamens (Trigonella foenum graecum) und die Nachteile seiner Zumischung zu für die Mehلبereitung bestimmten Getreide*. (Vgl. C. 1926. II. 2125.) H_2O 9,56%, Lösliches: N-Substanz 1,61%; Kohlenhydrate 9,82%, Mineralsalze 1,28; Unlösliches: Fett 8,80%, Harze 17,42%; N-Substanz 21,93%; Lignin 28,14%; Mineralsalze 1,44%. Das Öl hat bei 15° D. von 0,974. Der harzartige Anteil ist in Alkohol l., unl. in Terpentin. F. 75—80°. Der Geh. an freien Fettsäuren entspricht 5,6, bezogen auf H_2SO_4 . Der Geh. an P_2O_5 ist 0,850—0,971 im gesamten Korn. Phytin konnte nicht nachgewiesen werden. Das Harz schmeckt intensiv bitter u. verbreitet an der Luft einen scharfen, durchdringenden Geruch. (Compt. rend. Acad. Sciences 184 [1927]. 1344—45.) REWALD.

V. Hasenfratz und R. Sutra, *Die Bestandteile der Beeren zweier Combretumarten*. Vff. untersuchten die Früchte zweier aus Madagascar stammenden Combretumarten: *Combr. Bernierianum* Tulasne u. *Combr. subumbellatum* Baker. Aus der ersteren konnten sie nach Behandeln mit CS_2 eine talgige M. gewinnen, nach deren Verseifung ein Gemisch von Fettsäuren übrig blieb; Palmitin- u. Ölsäure konnten isoliert werden. Der Rückstand der CS_2 -Behandlung bestand aus Saccharose. Die Unters. der anderen Combretumart lieferte dieselben Ergebnisse. (Compt. rend. Acad. Sciences 186.1860 bis 1862.) AMMERLAHN.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

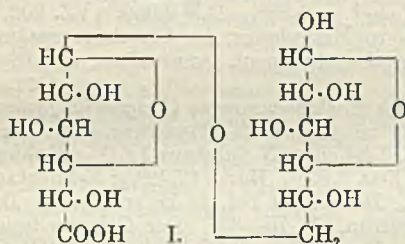
S. Karasiewicz, *Über den Einfluß des Natriumcarbonats und Calciumchlorids auf die Acidität des Zellsaftes im Mais*. (II. Ergebnisse und Folgerungen.) (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 702—13. — C. 1927. II. 707.) OPPENHEIMER.

M. Eisler und L. Portheim, *Erwiderung auf die Arbeit von H. E. Dolk und A. G. van Veen*. Die Vff. halten gegenüber DOLK u. VAN VEEN (C. 1927. II. 1041) ihre früheren Ergebnisse (C. 1923. III. 681), daß in Eiweiß-Chlorophyllsgg., die keine natürlichen Chloroplasten enthalten, aus CO_2 im Lichte O_2 gebildet werden kann, aufrecht. (Biochem. Ztschr. 192. 132—36.) LOHMANN.

Walther F. Goebel, *Die lösliche spezifische Substanz des Friedländerbacillus* IV. *Über die Natur der Hydrolysenprodukte aus dem spezifischen Kohlenhydrat des Friedländer-Bacillus Typ A*. Durch Hydrolyse mit n. H_2SO_4 zerfällt das spezif. Polysaccharid in 1 Mol Glucose, 1 Mol einer Aldobionsäure u. 1 Mol einer neutralen Verb., die wahrscheinlich das Lacton einer 2. Aldobionsäure darstellt. — Die Aldobionsäure wird als Ca-Salz durch Fällung der wss. Lsg. des Rk.-Gemisches mit CH_3OH von den beiden anderen Komponenten abgetrennt. Sie zerfällt bei der Hydrolyse in Glucose, identifiziert durch F. u. $[\alpha]_D$ ihres Phenylsazons u. Glucuronsäure. Letztere wurde durch Spaltung der Aldobionsäure mit HBr u. Br durch die Bldg. von saurem zuckersaurem K

nachgewiesen. Bei der Oxydation mit Ba-Hypoiodit liefert die Aldobionsäure eine *Glucuronogluconsäure*, die noch den unveränderten Komplex der Glucuronsäure enthält. Sie bildet daher Furfurool u. gibt eine starke Naphthoresorcinkr. Die Aldobionsäure ist daher aufzufassen als ein Glucuronsäureglucosid, in dem eine der alkoh. OH-Gruppen der Glucose durch Glucuronsäure substituiert ist. Sie ist also analog gebaut wie diejenige Aldobionsäure, die aus dem spezif. Kohlenhydrat von *Pneumococcus* Typ III gewonnen worden ist, erwies sich jedoch als nicht ident. mit ihr. Das Red.-Vermögen der Aldobionsäure beträgt 50% desjenigen der Glucose, gemessen nach den Methoden von SHAFER-HARTMANN u. WILLSTÄTTER-SCHUDEL. $[\alpha]_D$ der freien Säure = -54° . — In den in CH_3OH l. Bestandteilen wurde die Glucose als Osazon nachgewiesen. Das Lacton der 2. Aldobionsäure wurde nach Vergären der Glucose abgetrennt u. als bas. Pb-Salz isoliert. Die daraus regenerierte Säure zeigt $[\alpha]_D = -58,8^\circ$ u. ein Red.-Vermögen von 40% bezogen auf Glucose. Sie ist verschieden von der 1. Aldobionsäure, denn sie gibt keine Naphthoresorcinkr. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 619—29. New York, Rockefeller-Inst. for Med. Res.) OHLE.

Michael Heidelberger und Walther F. Goebel, *Die lösliche spezifische Substanz von Pneumococcus. V. Über die chemische Natur der Aldobionsäure aus dem spezifischen Polysaccharid des Pneumococcus Typ III.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde früher gezeigt, daß die Aldobionsäure bei der Hydrolyse in Glucose u. eine Hexoseuronsäure aufgespalten wird. Wie nunmehr gezeigt wird, erhält man bei der Oxydation der Aldobionsäure mit Ba-Hypoiodit eine Dicarbonsäure, die bei der Hydrolyse noch eine reduzierende Substanz liefert. Die Dicarbonsäure gibt noch die Naphthoresorcinkr. u. die gleiche Ausbeute an Furfurool wie die Aldobionsäure. Daraus geht hervor, daß bei der Oxydation derselben die Aldehydgruppe der Glucosekomponente angegriffen worden ist. — Nimmt man die Hydrolyse der Aldobionsäure mit HBr in Ggw. von Br vor, so läßt sich saures zuckersaures Kalium isolieren, woraus hervorgeht, daß die 2. Komponente der Aldobionsäure *Glucuronsäure* sein muß, denn Glucose geht unter denselben Bedingungen nicht in Zuckersäure über. Aus diesen Ergebnissen folgt für die Konst. der Aldobionsäure Formel I.



Die 2. Komponente der Aldobionsäure *Glucuronsäure* sein muß, denn Glucose geht unter denselben Bedingungen nicht in Zuckersäure über. Aus diesen Ergebnissen folgt für die Konst. der Aldobionsäure Formel I.

Versuche. Darst. der Aldobionsäure. 30 g des lufttrockenen Polysaccharids werden in 120 ccm 75%_{ig} H_2SO_4 bei 0° gel. u. über Nacht aufbewahrt, dann mit 3 l W. verd. u. 5 Stdn. gekocht. Die Isolierung erfolgt als *Ca-Salz*, Reinigung durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. — *Ca-Salz der Dicarbonsäure* (gleich *Glucuronogluconsäure*), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_9$. $(\text{COO})_2\text{Ca}$, viel weniger l. als das *Ca-Salz der Aldobionsäure*. $[\alpha]_D = -7,5^\circ$. Die freie Säure bläut Kongopapier. (Journ. biol. Chemistry 74 [1927]. 613—18.) OHLE.

Staiger und M. Glaubitz, *Vergleichende Säuerungsversuche zwischen dem Bacillus Delbrücki und den Kaltmilchsäurebakterien (Bacterium lactis acidum und Bacterium cucumeris fermentati Henneberg)*. Vergleichende Milchsäurebest. an Kulturen von *Bac. Delbrücki*, *Bact. cucumeris* u. *Bact. lactis acidum* in 5—10%_{ig} Lsgg. von Saccharose, Dextrose bzw. Melasse (mit u. ohne Hefeextrakt als N-Quelle). Die Milchsäurebdg. der beiden zuletzt genannten Keime ist wesentlich stärker als die von *Bac. Delbrücki* u. übertrifft sie um über 50% u. mehr. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 75. 25—28.) SCHNITZER.

F. S. Jones, *Die Eigenschaften der bakterientötenden Substanz der Milch*. Die bakterizide Substanz der Kuhmilch wird in ihrer Wrkg. auf den Mastitis Streptococcus untersucht. Die Milch hat während der ganzen Laktation diese Wrkg. Die wirksame Substanz ist thermolabil, kann bei 0° im Exsiccator getrocknet werden, ist durch grobe Berkefeldkerze filtrierbar u. wird von Tierkohle, nicht von Kaolin u. Kieselgur, adsorbiert. (Journ. exp. Med. 47. 877—88. Princeton, N. Y., Dep. of Anim. Path. ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Res.) MEIER.

G. B. Zanda, *Wirkung des Coffeins auf Mikroorganismen*. Coffein kann lange Zeit die charakterist. physikal. Eigg. einer Albuminlsg. erhalten, während Kontrollproben völlig zersetzt werden. Nicht asept. bereitete Albuminlsgg. konnten durch Zusatz von Coffein steril gemacht werden, sie enthielten höchstens einzelne Keime. Coffein in 1% hat entschieden eine faulniswidrige Wrkg., die auch zur Kon-

servierung von Blutserum, defibriniertem Blut, Milch usw. benutzt werden kann. 1% Coffein hemmt mehr oder weniger, je nach der Resistenz, die Entw. pathog. Keime (Milzbrand, Coli, Cholera, Staphylococcen, B. typhi). Weniger resistente Keime sterben ab. (Arch. Farmacol. sperim. 43 [1927]. 277—87.) OTT.

Franz Friedlein, *Der quantitative Verwendungsstoffwechsel des Paratyphus-Bacillus, des Bacterium coli und des Bacillus pyocyaneus*. Die Unterss., die mit Paratyphus-B-Bazillen, Coli u. Pyocyaneus in den bekannten synthet. Nährböden von BRAUN angestellt sind, lehren, daß die 3 geprüften Arten bzgl. ihres Nährstoffbedarfs sich ungefähr gleich verhalten. Nur der Pyocyaneus u. ein älterer Colistamm sind in mancher Richtung weniger anspruchsvoll. Die genannten Bakterien benötigen als C-Quelle 1% Natriumlactat, als N-Quelle 0,1% Ammoniumchlorid u. 0,01% Kaliumphosphat. S (als Na₂SO₄), Mg (als Sulfat) sind nicht lebensnotwendig, befördern aber noch in kleiner Menge 0,01 bzw. 0,0001% das Wachstum. K, Na, Cl sind entbehrlich. (Biochem. Ztschr. 194. 273—91. Frankfurt a. M., Hyg. Inst.) SCHNITZER.

Hans Schmalfuß und Helene Barthmeyer, *Diacetyl ein Stoffwechselprodukt?* In einer Kultur von Streptococcus acidi lactici Grotenfeldt + Streptococcus cremoris auf steriler Milch konnte Diacetyl nachgewiesen werden. Es ließ sich beim Destillieren von 1 l Kulturfl. mit der Ni-Rk. feststellen, während die nicht beimpfte Kulturfl. kein Diacetyl im Destillat lieferte. Eine Reinkultur von langen Milchsäurebakterien gab in den ersten Teilen des Destillats von 5 l Kulturfl. 1,7 mg Diacetyl-Dioxim, C₄H₈O₂N₂, F. 235°. Methylacetylcarbinol verwandelt sich unter den beim Nachweis des Diacetyls eingehaltenen Bedingungen nicht in Diacetyl, wenn keine lebenden Bakterien anwesend sind. Das in den Kulturen nachgewiesene Diacetyl entsteht daher nicht durch Luftoxydation aus CH₃COCHOHCH₂, sondern ist wahrscheinlich ein Stoffwechselprod. der Bakterien. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 282—86. Hamburg, Univ.) GUGGENHEIM.

I. M. Lewis, *Die Fällung von Eisenverbindungen der Salze organischer Säuren durch einige Arten von Eubakterien*. Züchtung von verschiedenen Bakterienarten (Coli, Subtilis, Mycoides, Salmonellagruppe, Typhus-Ruhrgruppe, Staphylo- u. Streptokokken u. a.) auf synthet. Nährboden, der neben Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Ammoniumnitrat (je 0,05%) 0,02% CaCl₂ u. 1% Ferriammoniumcitrat enthält. Für feste Medien wurde 1,8% Agar dazu gegeben. Eine große Zahl der geprüften Bakterien fällt das Eisen aus. Die Rk. war von der Art der Bakterien unabhängig, dagegen spielt der P-Geh. eine gewisse Rolle, zusammen mit der Beschaffenheit des W. In dest. W. findet überhaupt keine Fällung statt, in Leitungs-, Brunnen- u. Flußwasser ist die Fällung besonders stark bei 0,0001% K₂HPO₄. Die Rk. zeigt an, ob bestimmte organ. Stoffe angegriffen werden; das Citrat, das Tartrat u. Albuminat werden besser ausgenutzt als andere Fe-Salze. Prakt. kann die Rk. zur Differenzierung in der Typhus-, Paratyphus-, Coligruppe benutzt werden. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 75. 45—52. Austin, Texas Univ.) SCHNITZER.

S. Kostytschew und S. Soldatenkow, *Über Alkoholgärung*. XVII. Mitt. *Brenztraubensäure als ein intermediäres Produkt der alkoholischen Hefegärung*. (Vgl. C. 1928. II. 363.) In zuckerhaltigen Kulturen untergäriger Bierhefe, denen während des Wachstums Semicarbazid u. Na-Acetat zugesetzt wurde, ließ sich die Bldg. von CH₃COCOOH durch Isolierung des Semicarbazons nachweisen. Die CH₃COCOOH entstand sowohl bei saurer, neutraler wie schwach alkal. Rk. der Kulturfl., bei Zimmertemp. u. im Brutschrank. Zur Isolierung des Semicarbazons wurde das Gärut mit CaCO₃ versetzt, erhitzt, filtriert u. bei 40° konz., worauf das Ca-Salz des Brenztraubensäuresemicarbazons in Nadelchen auskristallisiert. Aus dem Ca-Salz wird das freie Semicarbazon mit Säure abgeschieden. Ausbeute 3,2 g aus 3 l einer 10%ig. Rohrzuckerlsg. In den nicht mit Zucker versetzten Kulturen ließ sich keine CH₃COCOOH nachweisen. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 287—91. Leningrad, Akad. d. Wiss.) GU.

E. Benedetti, *Über einige Modifikationen des Verlaufs der alkoh. Gärung unter der Einwirkung des oscillierenden elektromagnetischen Feldes auf die Hefe*. Im allgemeinen trat in den ersten 5—10 Min. eine Abnahme der Hefewrkg. ein, bis zu einem Minimum, nach dessen Erreichung wieder bis zu 20 Min. Erhöhung der Gärtätigkeit, dann wieder bis zu 25 Min. Verminderung eintritt. Bei 30 Min. ist die Phase der höchsten Wirksamkeit. Merkwürdig ist der Wechsel der Wrkg. unter dem Einfluß des oscillierenden Feldes. Man kann 2 krit. Punkte feststellen, einen bei ca. 15 Min., einen anderen bei ca. 30 Min., in deren Nachbarschaft eine Verlängerung oder Verkürzung der Be-

handlung um wenige Min. eine äußerst bemerkenswerte Erhöhung oder Depression der Gärtätigkeit verursacht, während in den anderen Zeitintervallen eine gewisse Proportionalität zwischen Ursache u. Wrkg., zwischen Dauer der Behandlung u. Beschleunigung oder Rückgang der Gärung sich bemerkbar macht. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5 [1927]. 1029—34.) OTT.

Arthur Harden und Francis Robert Henley, *Bemerkung über die Herstellung von Hefepreßsaft nach der Buchermethode*. Bei ein- bis zweistd. Aufbewahrung der zerriebenen Hefemasse an der Luft wird ein Preßsaft von wesentlich höherer Aktivität erhalten als bei direkt nach der Zerreibung erfolgnder Abpressung. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 196—97. London, Lister Inst.) MEIER.

Felix Wagner, *Der Einfluß der Zuckerarten und der Wasserstoffionenkonzentration auf die Sporulation der Saccharomyceten*. Die Hefen, u. zwar Sacch. Johannisberg, Pastorianus, Turbidans u. Validus u. die Schizosaccharomyceten Pombe u. octosporus wurden mit Maltose, Saccharose, Lactose, Glucose, Fructose u. Malzwürze von 12° Balling gezüchtet u. dann auf dem Gipsblock die Sporulation beobachtet. Bei Verwendung vergärbare Zuckerarten ist die Sporulation stärker, jedoch nicht bei Schizosaccharomyceten. Man kann eine elektive Begünstigung durch bestimmte Zuckerarten heranzüchten. Lsgg. bis zu 10% Zucker wirken besser als dünne Lsgg. Bis zu 7 Tagen spielt das Alter keine Rolle. Die $[H^+]$ (Sporulation auf Holzblock) umfaßt Gebiete von $p_H = 2,40-9,07$, ohne erhebliche quantitative Differenzen. Jedoch ist Beginn u. Abbruch der Sporulation oft ganz unvermittelt. Die Schädigung durch alkal. oder saure Rk. ist reversibel. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 75. 4—24. Wien, Techn. Hochsch.) SCHNITZER.

R. E. Buchanan and Ellis I. Fulmer, *Physiology and biochemistry of bacteria*. Vol. I. London: Bailliere 1928. 8°. 34 s. net.

E. Tierchemie.

Ernst Wilke-Dörfurt, *Über den Jodgehalt der Schalen von Muscheltieren. Zum chemischen Teil des Kropfproblems*. II. In Ergänzung früherer Mitteilungen (C. 1927. II. 443) wurde an einem sehr reichen Material nachgewiesen, daß J überall dort in Kreidenschichten u. Kalksteinen anzutreffen ist, wo Reste ehemaligen Tierlebens sich finden. Für die Beurteilung des Kropfproblems haben diese geolog.-chem. Vorkk., die noch zu wenig beachtet sind, besondere Bedeutung. (Biochem. Ztschr. 192. 73—82. Stuttgart, Techn. Hochsch.) REWALD.

D. Cortese, *Über die Zusammensetzung des italienischen Bienenwachses*. Unters. von 24 Proben Bienenwachs aus verschiedenen Gegenden Italiens ergab: D. 0,9597 bis 0,9680; F. 63—64°; Erstarrungspunkt 60—61°; Brechungsindex (ZEISSches Butterrefraktometer bei 70°) 27—30, berechnet bei 40° 42,9—45,9; Säurezahl 19,03 bis 20,92; Verseifungszahl 92—96,2; Esterzahl 72,20—77,13; Jodzahl 8,0—10,3. (Atti II. Congresso Nazionale Chim. pura applicata, Palermo 1926. 1347—52. Turin, R. Stazione chim. agraria.) KRÜGER.

Bruno Rewald, *Zur Lipoidfrage*. Es wird vorgeschlagen, anstatt der vielen verschiedenen Bezeichnungen für dieselbe Körperklasse — Lecithine, Phosphatide, Lipoide, Lipine, Lipide usw. — den einheitlichen Begriff „Lipoide“ zu wählen, wobei dann angegeben werden müßte, welcher Herkunft diese sind, z. B. Eigelblipoide, Leberlipoide usw. Aus dem Begriff „Lipoide“ müßte dann aber die Gruppe der Sterine, die heute noch allgemein dazu gerechnet wird, ausschalten. Bei der Best. der Lipoide müßten einheitliche Methoden herrschen, da bisher diese vollkommen fehlen. Eine Extraktion mit nur einem Lösungsm. ist nicht ausreichend, es müssen verschiedene Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmm. durchgeführt werden. Zweckmäßig ist z. B. erst Behandlung mit kaltem Aceton u. Aufnahme des Acetonextraktes mit Äther, anschließend Extraktion mit h. A. u. endlich noch Behandlung mit A.-Bzl.-Gemisch. P-Best. in allen Fraktionen, Summe des P-Geh. ergibt allen Lipoid-P. Da bestimmte Formeln für alle Lipoide nicht existieren, ist es besser, nicht eine Formel anzugeben, sondern nur den Geh. an Lipoid-P. (Chem.-Ztg. 52. 477—78.) REWALD.

Emil Kaiser, *Über den Schwefelgehalt verschiedener Eiweißkörper*. (Vgl. VALER, C. 1928. I. 1884.) S-Best. im Globin aus Pferde- u. Rinderhämoglobin ergaben denselben Wert von 0,59—0,60% S, in Katzensglobin jedoch von 0,97—0,98%. Der S-Geh. im Serumglobulin ist bei Pferden u. Kühen ebenfalls gleich; er beträgt 1,02—1,03% bei der Fällung der Globuline nach REYE mit $(NH_4)_2SO_4$, 1,03—1,07% bei der Fällung

nach HAMMARSTEN mit Essigsäure. (Biochem. Ztschr. 192. 58—66. Budapest, Physiol.-chem. Inst., Univ.) LOHMANN.

Masato Shoda, *Über die Ursodesoxycholsäure aus Bären gallen und ihre physiologische Wirkung*. Aus getrockneter Eisbären galle wurde nach alkal. Verseifung als überwiegende Gallensäure die *Ursodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$ (I), die als *Tauroursodesoxycholsäure* in der Galle vorliegt, erhalten. Sie ist der Desoxycholsäure des Rindes isomer. — Bei vorsichtiger Oxydation mit CrO_3 entsteht aus I die *Ursodehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4$; ihre spezif. Drehung bleibt im Gegensatz zur Dehydroyodesoxycholsäure beim Kochen mit HCl in Eg. unverändert. Die Red. nach CLEMMENSEN ergibt die (linksdrehende) *Ursocholansäure*, $C_{24}H_{40}O_2$. Mit KOB_r wird I zur *Oxytricarbonsäure*, $C_{24}H_{38}O_7$; oxydiert, die mit der 13-Oxylithobiliansäure $C_{24}H_{38}O_7$; aus Hyodesoxycholsäure von WINDAUS nicht ident. ist. I bindet im Gegensatz zur Desoxycholsäure kein Lösungsm.; es wird angenommen, daß die eine OH-Gruppe von I im Ring I, die zweite im Ring III steht. — I fördert die fettspaltende Wrkg. von Pankreaslipase. Ihre hämolyt. Wrkg. ist verhältnismäßig schwach; die Grenzkonz. liegt für Ziegenblut bei 1:320, etwa in der Größenordnung der Cholansäure.

Versuche. I, $C_{24}H_{40}O_4$, aus A. nach Versetzen mit W. vierseitige Tafeln; F. 198—200°. Unl. in Ä. u. PAc., l. in Eg., ll. in A., Aceton u. Essigester. $[\alpha]_D^{13} = +44,5^\circ$. Geschmack bitter, der des Na-Salzes stark bitter. I gibt die PETTENKOFERSche u. die LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk., nicht die MYLIUSSche Rk. — *Ursodehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4$, durch Oxydation mit CrO_3 in Eg.; aus verd. A. Blättchen; F. 161°; unl. in W. u. Ä., l. in Eg., Essigester u. Bzl., ll. in A. u. Aceton. $[\alpha]_D^{13} = -33,63^\circ$. Beim Erwärmen mit KOH färbt sich die Lsg. nicht. — *Ursodehydrodesoxycholsäureäthylester*, $C_{26}H_{40}O_4$; aus verd. A. Blättchen; F. 130°. — *Ursodehydrodesoxycholsäuremethylester*, $C_{25}H_{38}O_4$; aus verd. CH_3OH Tafeln; F. 150°. — *Oxytricarbonsäure*, $C_{24}H_{38}O_7$; aus verd. Essigsäure Nadeln; Zers. bei 230°. — *Ursocholansäure*, $C_{24}H_{40}O_2$; aus Ursodehydrodesoxycholsäure durch Red. nach CLEMMENSEN; aus Eg. Nadeln; F. 153°; $[\alpha]_D^{15} = -38,1^\circ$. — *Ursocholansäureäthylester*, $C_{26}H_{44}O_2$; aus verd. A. Nadeln; F. 110°. (Journ. Biochemistry 7. 505—17. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) LOHM.

Hans Beumer, *Zur Chemie der Gauchersubstanz*. Bei Unters. der Milz einer an Morbus Gaucher erkrankten 4-jährigen Patientin konnte Vf. feststellen, daß es sich bei der Gauchersubstanz in diesem Falle um ein Gemisch von Kerasin u. Cerebron handelte, wobei das Cerebron schätzungsweise den überwiegenden Anteil des Gemisches ausmachte. Der Morbus Gaucher stellt deshalb nicht eine isolierte Störung des Kerasinstoffwechsels dar; es nehmen vielmehr an der Speicherung in den Reticulumzellen die gesamten Cerebroside, zum mindesten Kerasin u. Cerebron, gemeinsamen Anteil. (Klin. Wchschr. 7. 758. Göttingen, Univ.) FRANK.

Emil Epstein und Hans Lieb, *Zur Chemie der Gauchersubstanz. Bemerkungen zu der gleichnamigen Mitteilung von Hans Beumer*. Im Gegensatz zu BEUMER (vgl. vorst. Ref.) konnten Vff. in den von ihnen untersuchten Milzen von Fällen von Morbus Gaucher trotz sorgfältigen Suchens nach Cerebron (Phrenosin) stets nur Kerasin feststellen. (Klin. Wchschr. 7. 1085. Wien-Gratz.) FRANK.

Stewart Duke-Elder, *Die Biochemie des Kammerwassers*. Analyse des Kammerwassers u. des entsprechenden Serums vom Pferd. Diese Zahlen ergeben, daß es sich beim Kammerwasser um ein Dialysat des Serums handelt. Nicht ionisierte diffusible Substanzen sind von gleicher Konz., Kolloidkonz. ist niedriger, dafür Ionenkonz. erhöht bei relativer Vermehrung der Anionen u. Abnahme der Kationen. Diese einem Dialysat entsprechende Verteilung bleibt auch entsprechend verändert dann erhalten, wenn durch Gefäßerweiterung der Kolloidgeh. bei der größeren Durchlässigkeit der „trennenden Membran“ erhöht wird. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 66—77. London, St. Georges Hosp.) MEIER.

E., Tierphysiologie.

***Franz Faludi**, *Kolloidstudien über Gallen- und Nierensekretion*. I. Mitt. *Über den Zusammenhang der Hydrämie und Gallentreibung*. Durch dehydrocholsaures u. phenylchinolincarbonsaures Na wird gleichzeitig mit der Sekretionssteigerung der Galle eine Hydrämie beobachtet. Bei Hydrämie durch Injektion von NaCl-Lsg. u. Gelatine ist keine Vermehrung der Gallensekretion, bei Gelatine sogar eine Hemmung der Sekretion zu beobachten. (Ztschr. ges. exp. Medizin 61. 121—26. Budapest, II. interneKlinik.) MEIER.

Franz Faludi, *Kolloidstudien über Gallen- und Nierensekretion*. II. Mitt. *Beiträge zur Ultrafiltrationstechnik der Eiweißlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ein App. beschrieben, der gestattet, unter konstantem Druck durch Kolloidmühsen Ultrafiltration von Serum vorzunehmen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 61. 127—32. MEIER.)

Franz Faludi, *Kolloidstudien über Gallen- und Nierensekretion*. III. Mitt. *Die Gallentreibung in Zusammenhange mit der Ultrafiltrationsgeschwindigkeit des Blutes*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ultrafiltrationsgeschwindigkeit des Serums wird durch gallentreibend wirkende Dosen von phenylchinolincarbonsaurem u. dehydrocholsaurem Na nicht beeinflusst. Gelatine hemmt die Ultrafiltration, wird aber durch die genannten Chologoga nicht beeinflusst. (Ztschr. ges. exp. Medizin 61. 133—38.) MEIER.

Frank A. Hartmann, Jay I. Evans und Helen G. Walker, *Die Wirkung von Epinephrin auf die Capillaren und quergestreiften Muskelfasern*. Bei decerebrierten Katzen wurden die einzelnen Muskelfasern u. Capillaren bei durchscheinendem Licht beobachtet, ohne sie aus dem Körper herauszunehmen. Durch Reizung des Bauch-sympathicusstranges erweitern sich die Capillaren. Der Blutstrom nimmt zu. Das Gesichtsfeld wird klarer u. die Kontur im allgemeinen schärfer. Nur bei zu schwachen Reizen kann Trübung des Gesichtsfeldes eintreten. Ein transversales Vibrieren der Fasern entsteht u. geht später in richtige transversale Zuckungen über. Diese Rk. der Gefäße u. Muskelfasern entspricht der Wrkg. des Epinephrins. (Amer. Journ. Physiol. 85. 91—102. Buffalo, Univ. Lab. of Physiol.) F. MÜLLER.

F. de Paula Peruche, *Der Mechanismus der Wirkung von Adrenalin bei Asthma und spasmodischer Coryza*. Die Wirksamkeit des Adrenalins in den asthmatischen Krisen beruht nicht auf einer direkten Aktion auf den Sympathicus, sondern auf das pareuomogastr. Zentrum. Es entsteht eine beträchtliche Senkung der CO₂-Tension des Blutes. Adrenalin vergrößert die CO₂-Ausatmung. Es wirkt ferner sehr stark auf die alveolare CO₂-Spannung. Die pH wird durch Adrenalin nicht beeinflusst. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1062—64.) REWALD.

Franz Kisch, *Zur Frage der Adrenalinreaktion*. Bei Katzen ist nach Durchschneidung beider Splanchnici der auf intravenöse Adrenalininjektion folgende sofortige Blutdruckanstieg verzögert u. die Beschleunigung des Herzschlag- u. Min.-Vol. weniger bedeutend als n. Somit hat der Tonus der Splanchnicusendapparate einen gewissen Anteil an dem Ausfall der Adrenalinblutdruckwrkg. — Injiziert man das Adrenalin sehr langsam intravenös, so sinkt der Blutdruck flacher u. langsamer als bei etwas schnellerer Injektion. Es zeigt sich somit, daß die Art u. Geschwindigkeit der intravenösen Injektion den Ausfall der Adrenalinblutdruckkurve entscheidend beeinflusst. Bei subcutaner Injektion kommen noch andere u. noch unberechenbarere Faktoren in Betracht, indem z. B. die lokale Gefäßverengung der Resorption noch wirksamer Mengen verhindert, daher sind die Blutdruckkurven bei fettleibigen Menschen anders als bei mageren. (Ztschr. ges. exp. Medizin 60. 502—14. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Pathol.) F. MÜLLER.

Tomáš Vacek, *Über die Photooxydation des Adrenalins*. Adrenalin wird in neutraler Lsg. zu einem rot gefärbten Prod. oxydiert. Diese Oxydation wird durch ultraviolette Licht stark beschleunigt. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 457—59. London, Univ. College, Dep. of Physiology.) MEIER.

Arnulf Streck, „*Progynon*“-Schering, ein neues Zyklus-Hormonpräparat. I. Mitt. *Amenorrhöe (ohne und mit Hypoplasia Genitalis)*. Klin. Bericht über Erfahrungen mit dem in Form von Dragées unter dem Namen *Progynon* (SCHERING) in den Handel kommenden Präparat aus den Extrakten der Kuhplacenta. Vf. konnte feststellen, daß diesem Zyklus-Hormonpräparat eine spezif. therapeut. Wrkg. innewohnt, u. daß damit bei zweckmäßiger Indicationsstellung u. Dosierung recht gute Erfolge zu erzielen sind. (Klin. Wchschr. 7. 1172—78. Würzburg, Univ.) FRANK.

J. Argyll Campbell, *Die Sauerstoffspannung in den Geweben und das Hämoglobin*. Durch Stickstoffsinspritzung unter die Haut oder in die Bauchhöhle wurde bei Kaninchen gefunden, daß O₂- u. CO₂-Spannung sowohl bei verschiedenen Tieren wie bei erheblich verschiedenem Hämoglobin (Hb)-Geh. ziemlich gleich groß sind. — Nur wenn sehr starke Abnahme des Hb durch Hämolyse oder großen Blutverlust herbeigeführt wurde, sank die O₂-Spannung in den Geweben. Bei schwerer Anämie hat man also möglicherweise relativen O₂-Mangel. Auch bei extremen Maßnahmen kann man niemals, solange das Leben dauert, die Gewebe-O₂-Spannung auf Null herunterbringen. — Bei Atmung von O₂ unter niederem Druck fand sich kein Anhalt für eine O₂-Sekretion durch die Lunge. — Steigerung des Hb-Geh. über die Norm durch Bluteinspritzungen

oder infolge längere Zeit dauernder Atmung von O₂ unter niederem Druck führt zu Steigerung der O₂-Spannung in den Geweben. Diese Zunahme entspricht quantitativ etwa der durch lebhaft Muskelatätigkeit oder Krampf. Bei O₂-Mangel ist die CO₂-Spannung in den Geweben nach Blutung oder Hämolyse etwas vermindert, aber weniger als bei O₂-Atmung unter niederem Druck. Die CO₂-Spannung nimmt aber auch nach Zunahme des Hb-Geh. ab, wahrscheinlich weil das Hb als Säure wirkt. — Nach Milzextirpation reagieren die Kaninchen wie zuvor auf Hämolyse, Blutverlust u. Blut-einspritzungen. Auf die n. O₂-Spannung der Gewebe scheint die Milz keinen erheblichen Einfluß zu haben. Blutregeneration u. Blutabbau scheint durch Entfernung der Milz nicht nennenswert beeinflusst zu werden. — Jugendliche rote Blutkörperchen mit Netzstruktur fanden sich vermehrt nach Blutung u. Hämolyse (Verhältnis 30:500 pro Mille). Bei Hb-Vermehrung durch Blutinjektion nehmen die netzförmig strukturierten roten Blutkörperchen von 30 auf 5 pro Mille ab. (Journ. Physiol. 65. 255—72. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.)

F. MÜLLER.

Pierre Mauriac und E. Aubertin, *Über das Neutralisationsvermögen des Blutes bei Diabetikern gegenüber Insulin*. Durch Defibrinieren des Blutes durch Schütteln mit Glasperlen tritt beim Zusammenbringen dieses Blutes mit Insulin eine Verminderung der Aktivität des Insulins ein. Diese Verminderung ist beim diabet. Blut im Durchschnitt 58%. Zwischen der Schwere des Diabetes u. dem Neutralisationsvermögen des Blutes besteht kein Zusammenhang. Im allgemeinen sind die Kranken, deren Blut in vitro am meisten neutralisiert, klin. am höchsten insulinresistent, jedoch ist dies nicht ohne Ausnahmen. Die Neutralisation in vitro kann bei demselben Kranken variieren. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 233—35. Bordeaux, Labor. f. experiment. Medizin d. med. Fakultät.)

REWALD.

Pierre Mauriac und E. Aubertin, *Das Neutralisationsvermögen des Blutes gegenüber Insulin ist globulären Ursprungs*. Die Blutkörperchen (vgl. vorst. Ref.) sind in den meisten Fällen die Ursache der Neutralisation des Insulins. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 235—37.)

REWALD.

Pierre Mauriac und E. Aubertin, *Die Neutralisation des Insulins durch die roten Blutkörperchen wird durch eine intraglobuläre Antiinsulinsubstanz hervorgerufen*. Die durch Behandeln mit destilliertem H₂O hämolysierten Blutkörperchen (vgl. auch vorst. Ref.) haben gegenüber Insulin ein stark erhöhtes Neutralisationsvermögen. Dieses ist nicht an das Stroma gebunden, sondern die Substanz, die diese Wrkg. hervorruft, ist im Innern der Blutkörperchen enthalten, auch im nicht diabet. Blut. Das Neutralisationsvermögen dürfte davon abhängen, wie schnell diese Substanz diffundieren kann, was vielleicht bei den Diabetikern in erhöhtem Maße der Fall ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 237—38. Bordeaux, Labor. f. experim. Medizin d. med. Fakultät.)

REWALD.

Béla Rohny, *Beiträge zum Glykolyseproblem*. I. Mitt. *Über Glykolyse im Blute normaler (nichtdiabetischer) Hunde*. Die Glykolyse ist eine Eigenschaft des n. Blutes; sie verläuft bei Brutofentemp. rascher als bei niedrigen Temp. Bei 56° wird sie aufgehoben. Auch Blutserum zeigt Glykolyse, die aber in den ersten Stdn. abgeschwächt ist oder überkompensiert durch parallele Zunahme der Zuckerkonz. Diese Zunahme muß als ein natürlicher, dem Blut eigener Vorgang betrachtet werden. Im Blutkuchen sind Stoffe enthalten, die die Zunahme des Zuckers hemmen. Auch im Gesamt-oxalatblut gehen die beiden entgegengesetzt gerichteten Prozesse, Glykolyse u. Zunahme der Blutzuckerkonz., gleichzeitig vor sich, doch dürfte der Oxalsäurezusatz besonders die Zunahme des Zuckers hemmen bzw. ganz aufheben, so daß die Glykolyse vorzuherrschen scheint. (Biochem. Ztschr. 192. 1—7. Budapest, Univ.)

REWALD.

Zoltán Aszódi, *Beiträge zum Glykolyseproblem*. II. Mitt. *Über Glykolyse im Blute pankreatischer Hunde* (I. vgl. vorst. Ref.). Bei hyperglykäm. Tieren, nach Pankreasextirpation, zeigt das frisch entnommene Blut mindestens das Doppelte, meistens das Dreifache der n. Blutzuckerkontraktion. Bei Brutofentemp. ist die Glykolyse des Oxalatblutes mindestens ebenso stark, wenn nicht stärker als beim Normaltier, manchmal trat eine allerdings vorübergehende Blutzuckerkonz. ein, wie bei Normaltieren auch. Im Serum ist die Zuckerkonz. in den ersten Stdn. nach der Entnahme immer gesteigert, später sinkt sie beträchtlich. Im abgetrennten Blutplasma wird eine sehr erhebliche Steigerung des Blutzuckergeh. beobachtet. (Biochem. Ztschr. 192. 8—13. Budapest, Univ.)

REWALD.

H. Bierry, *Über die Natur der Zuckersubstanzen des Blutes*. Der reduzierende Zucker, welcher nach der Hydrolyse des Serums u. des Plasmas entsteht, ist d-Glucose.

Es ist möglich, daß man auch eine kleine Menge d-Glucosamin antrifft, jedoch beträgt die Menge dieser Aminoglucose höchstens $\frac{1}{11}$ des gesamtreduzierenden Zuckers. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 431—33.) REWALD.

Elisabeth Svendsgaard, *Untersuchungen über den Harnstoffgehalt des Capillarblutes und des venösen Blutes*. Im Durchschnitt ist der Harnstoffgeh. beim n. nüchternen Menschen im Capillarblut 10% höher als im venösen Blut, nur in wenigen Fällen im venösen Blut höher. An Patienten mit Nephritis, Ikterus u. Diabetes fanden sich gleiche Verhältnisse. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 522—29. Aarhus County Hosp.) MEIER.

R. Vladesco, *Über die Verteilung der Harnsäure im Blut und über die Ursachen von Irrtümern bei der Bestimmung dieses Körpers*. Die Best. der Harnsäure im Gesamtblut ist genauer als die nur im Serum. Der Best. im Gesamtblut muß eine vollkommene Hämolyse der roten Blutkörperchen vorangehen. Wolframsäure ist besser als Trichloressigsäure zum Klären. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 462—64. Bukarest, Chem.-biolog. Labor. d. veterinär-mediz. Fakultät.) REWALD.

Maurice Nicloux und L. Scotti-Foglieni, *Absorption des Chloräthylampfers durch Blut, Serum und Wasser*. Bei einem Druck von 20—30 mm Hg sind die Mengen des absorbierten Chloräthyls im H₂O u. im Serum entsprechend dem HENRYschen Gesetz. Im Schweineserum ist der Löslichkeitskoeffizient bei 20° = 2,33—2,40, bei 30° = 1,65 u. bei 40° = 1,12—1,11. Beim Blut ist die Übereinstimmung nicht so gut. Im allgemeinen ist die Löslichkeit des Chloräthyls im Blut höher als im dazugehörigen Serum, im Serum etwas größer als im H₂O. Sie ist im Schweineblut höher als im Rinderblut; dasselbe ist, wenn auch in minderem Grade, beim Schweineserum gegenüber dem Rinderserum der Fall. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 229—32. Straßburg.) REWALD.

Rudolf Mond und Friedrich Hoffmann, *Weitere Untersuchungen über die Membranstruktur der roten Blutkörperchen. Die Beziehungen zwischen Durchlässigkeit und Molekularvolumen*. (Vgl. MOND, C. 1928. I. 372.) Vff. untersuchen die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen (Rinderblut) für W., Harnstoff, Thioharnstoff, Methylharnstoff, Diäthylharnstoff, Glykol, Dimethylharnstoff, Lactamid, Malonamid, Glycerin, Erythrit, Arabinose, Glucose u. Saccharose nach einer osmot. Methode, z. T. auch durch Best. der Hämolysezeiten. Die Permeargeschwindigkeit nicht lipoidlöslicher Substanzen geht mit der Größe ihres Mol.-Vol. im allgemeinen parallel. Die Grenze der Durchlässigkeit liegt bei einem Mol.-Vol. von ca. 25 (bezogen auf die Mol.-Refraktion bei der D-Linie). Malonamid u. in geringerem Grade auch Lactamid schädigen die Membran. Bzgl. der Struktur dieser Membran nehmen Vff. an, daß in ein Stromagerüst an der Oberfläche Eiweiß-(Globin)-phasen u. Lipoidphasen eingelagert sind u. die Eiweißphasen Poren von bestimmtem Durchmesser enthalten, durch die der Ionenaustausch u. die Diffusion von nicht lipoidlöslichen Verbb. mit nicht zu hohem Mol.-Vol. vor sich geht. Die Struktur der Eiweißphasen ist als weitgehend starr aufzufassen u. Beeinflussungen der Porengröße u. der Permeabilität durch dispersitäts- oder quellungsändernde Einflüsse unzugänglich. In den Lipoidphasen sind entweder überhaupt keine Poren vorhanden oder deren Durchmesser ist so klein, daß sie für die Permeabilität nicht in Betracht kommen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 219. 467—80. Kiel, Univ.) KRÜ.

P. Luy, *Zur Kryoskopie des normalen Pferdeblutes*. Die Gefrierpunktserniedrigung des Pferdeblutes unter Benützung des Kryoskopes nach FRIEDENTHAL ergab im Mittel —0,535° bis —0,536° mit Schwankungen von 0,01—0,02° nach oben u. unten. Dieser Wert kann als wirklicher Gefrierpunkt des Pferdeblutes angesehen werden. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 36. Sond.-Nr. 32—33. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

Richard E. Shope, *Zucker und Cholesterin im Blutserum im Hungerzustand*. (Journ. biol. Chemistry 75. 101—13. Princetown, Dept. of animal. Pathol. Rockefeller Inst.) F. MÜLLER.

J. C. Hoyle, *Studien über Serumcalcium. I. Verabreichung per os*. Die Unters. des n. Ca-Geh. im Serum von Kaninchen bestätigt das Vorhandensein einer period. Änderung, dagegen bestehen keine Unterschiede in der Höhe des Ca-Geh. bei n. Männchen u. Weibchen. In wenigen Stdn. wiederholter Aderlaß, der bis zu einem Fünftel der gesamten (geschätzten) Blutmenge geht, führt zu einem Abstieg von 14% des Serum-Ca. Einzelne u. wiederholte Dosen von CaCO₃ per os in Mengen von 1 g/kg Körpergewicht geben einen absol. Anstieg an Serum-Ca bis zu 16%. Dies bedeutet für den Ausgleich der Aderlässe ein Anwachsen von 20 bis 25%. Bei einzelnen Dosen

wird das Maximum des Anstiegs in 2—4 Stdn. erreicht, ohne daß sich innerhalb 6 Stdn. der n. Ca-Geh. wieder einstellt. Tägliche Gaben von 2 g CaCO₃ bewirken ein dauerndes Anwachsen des Ca-Geh. von 5 bis 15⁰/₀. — Bei Calciumlactat liegen die Verhältnisse ähnlich. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 309—20. Cambridge, Pharmacological Laboratory.) KRÖNER.

A. Nitschke, *Über die Zustandsform des Calciums im Serum*. Im Serum sind etwa 10 mg Ca enthalten, von denen etwa 2 mg an Eiweiß gebunden sind. Für die Ionisation der restlichen 8 mg ist allein das Phosphat von Bedeutung. Jede Veränderung der Rk. oder des Phosphatgeh. muß zu einer entsprechenden Änderung der Ca-Ionisation führen. (Vgl. auch C. 1926. II. 56.) (Biochem. Ztschr. 192. 123 bis 127. Freiburg/Br., Univ.-Kinderklinik.) REWALD.

Wade H. Brown, *Calcium und anorganischer Phosphor im Blut von Kaninchen*. I. *Resultate wiederholter und langdauernder Beobachtung normaler Kaninchen*. Bei 4 Gruppen gesunder Kaninchen mit je 5—11 Tieren wurde 1—2-mal wöchentlich 4—8 Monate lang Ca u. anorgan. P bestimmt. Beide schwanken nach der entgegengesetzten Richtung. Trotzdem ist ihre Beziehung als Bruch oder Prod. weniger konstant als ihre absol. Menge. Das Verhältnis von Prod. zur Summe ist konstanter, es wechselt umgekehrt mit dem Verhältnis von Ca zu anorgan. P. (Journ. exp. Medizin 47. 539 bis 561. Rockefeller Inst.) F. MÜLLER.

Wade H. Brown, *Calcium und anorganischer Phosphor im Blut von Kaninchen*. II. *Resultate von Einzelbestimmungen bei gesunden oder frisch gekauften Kaninchen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Wenn man Kaninchen nicht längere Zeit im Laboratorium bei bestimmter gleichbleibender Kost hält, schwankt der anorgan. P des Blutes erheblicher als sonst, während Ca des Blutes ziemlich wenig verändert ist. (Journ. exp. Med. 47. 563—76. Rockefeller Inst.) F. MÜLLER.

Emil Aberhalden und **Paul Möller**, *Untersuchungen über den Gehalt des Bluterserums an Eisen, Kupfer und Mangan*. Der Cu-Geh. des Pferdebluterserums stimmt in der Größenordnung mit den von WARBURG für Serum aus Menschenblut erhaltenen Werten überein. — Es bleibt zweifelhaft, ob neben dem Hämoglobineisen noch anderes Eisen im Bluterserum enthalten ist, da der Unterschied zwischen der gefundenen u. der aus dem Hämoglobingeh. des Serums errechneten Eisenmenge sehr gering ist. Durch Dialyse lassen sich aus dem Bluterserum nur geringe Mengen Eisen u. Kupfer abtrennen. Es erscheint daher fraglich, ob die genannten Metalle in Ionenform im Serum vorliegen unter voller Berücksichtigung der Möglichkeit, daß durch Adsorption an die Serumproteine die Dialysierfähigkeit beeinträchtigt wird. Wahrscheinlicher aber ist es, daß Eisen u. Kupfer in organ. Bindung im Serum vorhanden sind. — 1000 ccm Pferdebluterserum enthalten 1,15 mg Mangan. — Experimentelles: Zur quantitativen Best. des Blutfarbstoffes im Serum wurde eine Lsg. von bekanntem Hämoglobingeh. hergestellt u. in verschiedenen Schichtdicken mit dem ZEISS'schen Gitterspektroskop untersucht. Die Intensität der beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins wurden mit der der entsprechenden Streifen des Bluterserums verglichen. Der Oxyhämoglobingeh. wurde mit dem BÜRKER'schen Hämoglobinometer festgestellt. Aus diesen Daten kann man die aus dem Hämoglobingeh. des Serums entstammende Eisenmenge berechnen. Bzgl. aller anderen Verss. ist peinlich genauer Abschluß von allen Metallen erforderlich, da sonst ganz enorme Fehler erhalten werden. (Prüfung der Reagenzien, Abzug des Metallgeh. des dest. W., Benutzung von Quarzgefäßen!) (Ztschr. physiol. Chem. 176. 95—100. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) KRÖNER.

G. Florence, **J. Enselle** und **Tsen Zola**, *Veränderungen der verschiedenen Phosphorarten unter dem Einfluß des Diabetes und des Blutzuckersenkungsmechanismus*. (Vgl. FLORENCE u. TSEN ZOLA, C. 1918. I. 2961.) Der Diabetiker hat in seinem Plasma mehr Gesamt-P, ca. halb so viel anorgan. P, doppelt so viel organ. P, $\frac{1}{3}$ so viel Lipid-P, 2-mal so viel Eiweiß-P u. 7-mal so viel P in Esterform als der Gesunde. *Insulin* beeinflusst den Lipid-P nicht, hat aber die Tendenz, die übrigen P-Arten der Norm zu nähern. *Synthalin* scheint wie Insulin auf den P-Stoffwechsel zu wirken. Das Verh. des P in der Muskulatur ist in der Regel entgegengesetzt den Veränderungen im Plasma. (Bull. Soc. chim. biol. 10. 675—83. Lyon, Fac. de m^{éd}. Labor. de Chim. biolog.) OPP.

Karl Junkmann, *Über Synthalin*. Synthalin hat am Frosch eine curareartige Wrkg. in Dosen von 0,2—1 mg pro 10 g Tier. Dosis letalis: Maus 0,15 mg pro 10 g, Tod unter Paresen mit geringen Zuckungen u. terminalem Streckkrampf. Dosis let. Hund 10,0 mg pro kg. Tod unter Paresen, Dyspnoe. Dosen von 6,0 mg am Kaninchen bewirken Blutdrucksenkung. Die Wrkg. am Straubherz, Kaninchenuterus u. -Darm

wird beschrieben. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 122 [1927]. 184—94. Berlin, Hauptlaboratorium der chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING.) MEIER.

R. Weitz, *Über das „Synthalin“ und die bedauernde Gleichbenennung dieses neuen Arzneimittels.* Vf. macht aufmerksam auf die Gleichbenennung des in der Diabetesbehandlung verwendeten neuen Präparates „Synthalin“ KAHLBAUM = Dekamethylen-diquanidin mit einem alten Präparat von SCHERING [1913], das der Methyl ester der 2-Piperonylchinalin-4-carbonsäure ist u. wie andere Derivv. der 4-Chinolincarbonsäure als Antirheumaticum verwendet wird. (Journ. Pharmac. Chim. [3] 7. 449 bis 455.) L. JOSEPHY.

E. Schilf und R. Wohinz, *Über das Vorkommen von Kaffein in der Frauenmilch nach Genuß von Kaffee.* Es gelang Vf., in der Milch von verschiedenen Wöchnerinnen, denen Kaffee zugeführt wurde, ungefähr 1% der Menge des Kaffeins, das sich im Kaffee vorfand, wieder zu finden. Als Bestimmungsmethode des Kaffeins im Kaffee diente die von NOTTBOHM u. LENDRICH angegebene (Ausziehen des Kaffeins mit CHCl_3). Der Nachweis des Kaffeins in der Frauenmilch erfolgte biolog. am Froschschenkelmuskel. (Klin. Wchschr. 7. 1186. Berlin, Univ.) FRANK.

J. A. Dye und R. A. Waggener, *Untersuchungen über Gewebsatmung und endocrine Funktionen. I. Der Einfluß der Thyreoidektomie auf den Gehalt an Indophenoloxydase in tierischen Geweben.* Die optimale Temp. für Indophenoloxydase n. Organe von Lämmern u. jungen Hunden sowie nach Thyreoidektomie liegt bei 23—24°. Bei 55° wird die Oxydase nach 30 Min. vollkommen unwirksam, bei 0° ist noch deutliche Wrkg. vorhanden. — Nach Thyreoidektomie ist die Indophenoloxydase in allen Geweben vermindert, u. zwar bei Lämmern im Herzen um 24, im quergestreiften Muskel um 50, in der Niere um 24, im Lebergewebe um 20%. Bei jungen Hunden ist die Abnahme nur 10—20%. — Diese Zahlen entsprechen der Senkung des Grundumsatzes bei Hypothyreoidismus um 30—40% der Norm. (Amer. Journ. Physiol. 85. 1—20. Cornell Univ. Med. Coll. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

J. A. Dye und R. A. Waggener, *Untersuchungen über Gewebsatmung und endocrine Funktionen. II. Die Indophenoloxydase von tierischen Geweben nach totaler Thyreoparathyreoidektomie bei Hunden.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydationskraft der Gewebe wurde colorimetr. durch Best. der Größe der Indophenolbdg. in einer bestimmten Zeit durch Oxydation einer alkal. Lsg. von α -Naphtholdimethylparaphenyldiaminhydrochlorid nach DYE (Proc. Soc. Exper. Biol. and Med. 24. 640) gemessen. Bei Ggw. von Luft findet diese Oxydation langsam schon spontan statt. Sie wird über 20-fach beschleunigt durch Gewebstücke. Diese wurden mit Sand zerrieben u. blieben eine bestimmte Zeit bei Zimmertemp. stehen. — Es ergab sich kaum ein Unterschied in der Oxydationskraft n. oder operierter Tiere (Entfernung der Nebenschilddrüse beim Hund). Die geringe Zunahme der Oxydation in allen Geweben mit Ausnahme der Niere auch bei Tieren, die Tetanie hatten, mag vielleicht doch von Bedeutung sein. (Amer. Journ. Physiol. 85. 14—20. Cornell Univ.) F. MÜLLER.

W. Dulière, *Der respiratorische Quotient und der Grundumsatz nach Ephedrin und verwandten Substanzen.* (Vgl. C. 1927. II. 288.) Der Grundumsatz ist wenig u. unregelmäßig beeinflusst. Der R. Q. sinkt in merklicher Weise. Beide steigen nach Adrenalin. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1201—04. Univ. de Louvain, Labor. de physiol.) WADEHN.

George R. Cowgill, *Der Energiefaktor in Beziehung zur Nahrungseinnahme: Versuche an Hunden.* Bei 12 erwachsenen Hunden, die alle reichlich mit künstlicher Nahrung gefüttert wurden, wurden die aufgenommenen Nahrungsmengen genau bestimmt. — Zunächst wurde alles vollkommen verdaut, das Körpergewicht nahm zu, bis ein gewisser Höchststand erreicht war. Dann wechselte die Nahrungseinnahme stark von Tag zu Tag bei konstantem Körpergewicht. — 4 Tieren wurde dann eine andere künstliche Nahrung mit viel größerem Energiegehalt gegeben. Sie fraßen entsprechend weniger, nahmen aber genau die gleichen Cal.-Mengen ein wie am Tage zuvor. Bei freigestellter Nahrungsaufnahme wird das Körpergewicht u. der Ernährungszustand konstanter gehalten u. dementsprechend die Cal.-Zufuhr abgestimmt. — Je kleiner das Tier, um so größer der Gesamtverbrauch pro Gewichtseinheit. — Bezogen auf die Körperoberfläche ergab sich bei einem Körpergewicht von 3,4—15 kg 60 cal. pro Stde. u. qm mit einer Abweichung von 8,4%. Der Gesamtstoffwechsel steht also in direkter Beziehung zur Größe der Körperoberfläche. Die Variationen entsprechen der von gesunden menschlichen Individuen. Es wird eine Tabelle gegeben, nach der man den Cal.-Bedarf pro Stde. entsprechend der Körperlänge ablesen kann. — Prinzipien, die

sich aus diesen Hundeverss. ergeben, sollten auch bei der kindlichen Ernährung angewandt werden. (Amer. Journ. Physiol. 85. 45—64. New Haven, Yale Univ. Physiol. Chem. Dept.) F. MÜLLER.

Erik M. P. Widmark und Folke Stenqvist, *Eine kritische Prüfung der Versuche von E. Friedberger über den Nährwert garer und übergarer Nahrung*. Vff. konnten die Angaben von FRIEDBERGER, daß Ratten bei übergarer Kost langsamer zunehmen als bei garer, in keiner Weise bestätigen. Sie nahmen bei 4 Stdn. erwärmter Kost während des Versuchsmonats ebensoviel zu wie bei gar gekochter. Auch die Behauptung von FRIEDBERGER, daß gekochte Eier weniger Nährwert haben als ungekochte, konnte nicht bestätigt werden. (Münch. med. Wechschr. 74 [1927]. 1955—57. Lund, Mediz.-chem. Institut.) FRANK.

Carl von Noorden, *Über Obstkuren und über Rohkost*. Die therapeut. Verwendung der üblichen Obstkuren u. vegetabil. Rohkost wird als sehr brauchbar erklärt. (Therapie d. Gegenwart 69. 290—98. Frankfurt a. M.) FRANK.

J. Avellar de Loureiro, *Gegenwart eines Ozonides in einem an Vitamin angereicherten Teil des Lebertranes*. In dem unverseifbaren Anteil des Lebertranes, der in allen gewöhnlichen organ. Lösungsm. l. ist — Ä., Bzl., Xylol, Essigsäure etc. — wird mit Lignoin ein Nd. erhalten, der desto größer ist, je größer der Überschuß an Lignoin. Diese Unlöslichkeit ist charakterist. für Ozonide. Voraussichtlich ist in diesem Nd. auch Vitamin D angereichert, was untersucht wird. (Compt. rend. Soc. biologie 97. 878—79. Lissabon, Pharmakolog. u. Therapeut. Inst. d. med. Facultät.) REWALD.

E. C. van Leersum, *Verkalkung von Nierenepithelen bei Vitamin-A-Mangel*. Konkremente der Harnwege, die man bei avitaminösen Ratten findet, haben ihren Ursprung in der Niere, in der Vf. Verkalkungsprozesse an nekrotisierten Epithelien nachweist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 72. I. 3027—29. Nederland. Inst. v. Volksvoeding.) SCHNITZER.

Harriette Chick und Margaret Honora Roscoe, *Über die zusammengesetzte Natur des wasserlöslichen Vitamin B*. Vff. bestätigen auf Grund ihrer Vers. an jungen Ratten die Unters.-Ergebnisse von GOLDBERGER (U. S. A. Public Health) u. sehen als wirksame Faktoren im wasserlöslichen Vitamin B die antineurit. Komponente u. das Vitamin B im engeren Sinne an. Letzteres ist ident. mit dem P-P-Faktor GOLDBERGERS. Vf. möchte darauf die Bezeichnung Vitamin B beschränken. Dieser Faktor erwies sich als wärmeresistenter im Vergleich zu dem antineurit. Bei 4- bis 5-std. Erhitzen bis auf 120° war die M. prakt. frei von antineurit. wirksamem Vitamin. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 698—711. London, Lister Inst.) HIRSCH-K.

H. Bierry und Max Kollmann, *Über den Wirkungsmechanismus des Vitamins B*. Bei Mangel an Vitamin B kommt es primär zu Appetitlosigkeit u. Darmstörungen. Dabei finden sich Hyperglykämie u. anatom. Veränderungen im Pankreas. Zugabe von Vitamin B bringt diese Erscheinungen zum Schwinden. Es wird vermutet, daß Vitamin B einen Faktor darstellt, der die Drüsen mit innerer Sekretion beeinflußt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1062—64.) MEIER.

Stanislaw Kazimierz Kon und Jack Cecil Drummond, *Die physiologische Rolle des Vitamins B*. III. *Studien über den Vitamin-B-Mangel bei Tauben*. (Vgl. auch C. 1927. I. 2211.) Vf. ernährten Tauben von gleichem Gewicht teils mit einer vitamin-B-freien, teils mit der gleichen, aber durch Vitamin B ergänzten Kost. In der Ausnützung der Nahrung zeigten sich keine Unterschiede. Wahrscheinlich besteht eine Hypertrophie der Nebennieren bei Vitamin-B-Mangel, doch konnte eine Differenz im Adrenalin geh. nicht gefunden werden. Die Ansicht, daß Vitamin B den Kohlenhydratstoffwechsel reguliert, wird nicht bestätigt. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 632—52. London, Univ. Coll., u. Warsaw, State School of Hyg.) HIRSCH-K.

Ali Hassan und Jack Cecil Drummond, *Die physiologische Rolle des Vitamins B*. IV. *Die Beziehung gewisser diätetischer Faktoren in der Hege zum Wachstum der Ratten bei proteinreicher Kost*. (III. vgl. vorst. Ref.) 2 Faktoren sind für n. Wachstum bei proteinreicher Kost erforderlich, sie unterscheiden sich durch ihr Verh. gegenüber Alkalien. Der eine Faktor ist das Vitamin B oder das antineurit. Vitamin, das durch Alkali zerstört wird, der andere ist alkaliresistent. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 653—61. London, Univ. Coll.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Peter M. Holst, *Experimentelle Rachitis*. Durch ausschließliche Fütterung mit Getreide u. gelben Erbsen kann bei Ratten eine *experimentelle Rachitis* hervorgerufen werden. Während bei der Ernährung mit *poliertem* Reis typ. Rachitissymptome auftreten, führt die Verfütterung von *Reisstärke* nur zu Osteoporosis, ein Unter-

schied, der nicht durch N-Mangel verursacht wird. Gibt man den Tieren dagegen einen HCl-W.-Extrakt von Hafermehl zusammen mit Stärke, so tritt Rachitis auf. Die Rachitis hervorbringende Wrkg. des Hafermehls muß deshalb einer *tox. Substanz* zugeschrieben werden, von der sich zeigen läßt, daß sie durch Pergament diffundiert u. aus W. durch A. gefällt werden kann. — Die experimentelle Rachitis kann durch Zugabe anorgan. Salze beeinflusst werden. (Norsk Mag. f. Laegev. 1927. 14 Seiten Sep. Oslo, Univ.)

W. WOLFF.

Douglas Creese Harrison, *Oxydationen durch Wasserstoffsperoxyd in Anwesenheit von Sulfhydrilverbindungen*. H_2O_2 vermag in Ggw. von Peroxydase Nitrite in Cysteinylsg. teilweise zu oxydieren. Dieses Ergebnis, daß H_2O_2 auch in Ggw. von Sulfhydrilverbb. noch auf dritte Stoffe oxydierend wirken kann, wendet sich gegen SZENT-GYÖRGYI (C. 1927. I. 480), nach dem im Gewebe entstehendes intermediäres H_2O_2 als unwahrscheinlich abgelehnt werden muß, da es dann direkt das im Gewebe vorhandene Glutathion oxydieren würde. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 507—11. Sheffield, Dep. of Pharmak., Univ.)

LOHMANN.

Eugene U. Still und Elizabeth M. Koch, *Untersuchung über die Wirkung der Hefe auf den Stoffwechsel*. Der Zusatz von Hefe zu einer Kost, die wenig Eiweiß u. Purine enthält, verursacht, wenn die Harnsäureausscheidung am Anfang niedrig ist, keine Zunahme der Harnsäureausscheidung. Gibt man aber Hefe während der Zeit, in der die Harnsäure im Harn noch hoch ist, oder als Zusatz zu einer eiweiß- u. fleischreichen Kost, so bewirkt sie sofort Steigerung der Harnsäureausscheidung. Bei weiterer Gabe von Hefe hört die Steigerung plötzlich auf. Im Blut ist selbst während mehrwöchentlicher Hefeeinnahme keine Zunahme der Harnsäure zu finden. — Die Phenol-ausscheidung im Harn war während u. nach der Hefeeinnahme geringer als zuvor. Das zeigt, daß die Faulnisprozesse im Darm durch Hefe vermindert waren. Außerdem war der Gesamt-N u. P im Harn vermehrt, noch mehr im Kot als im Harn. — Hefeeinnahme bewirkt ferner Vermehrung u. Regularisierung der Stuhlentleerung, obwohl der Wassergeh. des Kots nicht nennenswert größer war. Der Kot war poröser. (Amer. Journ. Physiol. 85. 33—44. Chicago, Physiol. Chem. Lab.)

F. MÜLLER.

W. E. Burge und A. M. Estes, *Eine Untersuchung über die anorganischen Bestandteile des Körpers in Hinsicht auf den Reizeffekt, den sie auf den Zuckerstoffwechsel ausüben*. K_2HPO_4 bewirkt deutliche, Na_2HPO_4 geringe Zunahme der Zuckerausnutzung. Die anderen anorgan. Bestandteile außer $MgSO_4$ sind wirkungslos. Dieses senkt die Zuckerausnutzung. Auch bei *Paramaecium caudatum* oder Goldfischen steigert Na_2HPO_4 deutlich den Zuckerverbrauch. (Amer. Journ. Physiol. 85. 103—05. Illinois, Univ. Dept. of Physiol.)

F. MÜLLER.

J. F. Brodsky, *Physiologie und Pathologie der Resorption aus der Pleurahöhle*. I. Mitt. *Über Resorption der kristallinen Stoffe unter normalen Bedingungen*. In die Pleurahöhle von Kaninchen u. Hunden eingespritztes $K_4[Fe(CN)_6]$ wird fast ausschließlich durch die Lymphgefäße des Mediastinums resorbiert u. gelangt durch den Ductus thoracicus in die Blutbahn. Schon nach ca. 10 Min. erscheint die Substanz im Urin. (Ztschr. ges. exp. Med. 61. 24—29. Nordkaukas. Univ.)

MEIER.

Richard Truszkowski, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel*. V. *Das Kern-Plasmaverhältnis bei Fröschen*. (IV. vgl. C. 1928. I. 1545.) Das Verhältnis von Kern-N u. Plasma-N wurde bei *Rana esculenta* monatlich im Verlauf eines Jahres bestimmt. Das Verhältnis ist im Mittel $37,8 \cdot 10^{-3}$, der Puringeh. ist also etwa 50% höher als bei Säugetieren. Das Verhältnis ist beim Frosch am höchsten zwischen Mai u. Januar, fällt dann etwas ab infolge Winterschlaf, Hunger u. Geschlechtsstätigkeit. (Biochemical Journ. 22. 198—200. Warsaw, Biochem. Lab., Fac. of Veterin. Med., Univ.)

LOHMANN.

Zoltán Aszódi, *Beiträge zur Physiologie überlebender Säugetierherzen*. IV. Mitt. *Über den Zuckerverbrauch der Herzen pankreatischer Katzen; über den Einfluß des Insulins auf den Zuckerverbrauch solcher Herzen*. (III. vgl. C. 1927. II. 1370.) In Fortführung früherer Unterr. wurde festgestellt, daß pankreasdiabet. Herzen wohl erheblich weniger Zucker als n. verbrauchen, daß die verbrauchten Mengen aber durchaus meßbar sind. Nach Insulinzufuhr wird der Zuckerverbrauch des diabet. Herzens wieder gehoben u. kommt annähernd auf die Norm zurück. Auch Herzen n. Tiere, die vorübergehend Insulin erhalten, verbrauchen mehr Zucker als in der Norm. (Biochem. Ztschr. 192. 14—25. Budapest, Univ.)

REWALD.

Eric Boyland, *Chemische Veränderungen im Muskel*. I. *Die Analysenmethoden*. Die Methoden zur Best. von Glykogen, niederen Kohlenhydraten u. Milchsäure in tier.

Gewebe werden besprochen u. z. T. modifiziert. Insbesondere wird vorgeschlagen, bei der Best. der Milchsäure durch Oxydation von Acetaldehyd mit Permanganat in schwefelsaurer Lsg. die Überführung des Aldehyds in statu nascendi durch Wasserdampfdest. zu beschleunigen. Hierfür wird eine besondere Apparatur angegeben. (Biochemical Journ. 22. 236—44. Manchester, Dep. of Physiol., Univ.) LOHMANN.

Eric Boyland, *Chemische Veränderungen im Muskel*. II. *Invertebratenmuskel*. III. *Herzmuskel von Vertebraten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Best. des Geh. von Muskeln an *Milchsäure*, *Glykogen* u. *niederen Kohlenhydraten* in der Ruhe, nach Ermüdung durch elektr. Reizung, nach Starre u. nach Einlegen der zerschnittenen Muskulatur in Na_2HPO_4 . — II. *Krustaceen*. Im Krustaceenmuskel (Krebs, Hummer, Garnele) gehen ebenso wie im Vertebratenmuskel Glykogenschwund u. Milchsäurezunahme parallel. Dabei schwankt der Glykogengeh. in weiten Grenzen; bei den Krustaceen scheint der Muskel als Glykogenspeicher zu dienen, wie bei Vertebraten die Leber. Dieses angesammelte Glykogen wird zum Aufbau des Chitins bei der Häutung verwertet, die in 3 Phasen verläuft, 1. in einer langsamen Anhäufung von Ca-Phosphat u. Fett im Hepatopankreas u. Glykogen in den Muskeln, 2. in einer schnellen Bldg. der weichen chitinösen Schale unter Verwertung des Glykogens u. 3. in einer langsamen Härtung der Schale durch Kalkablage. Der Herzmuskel der Krustaceen ist glykogenreicher als die Skelettmuskulatur; im Gegensatz zu den Vertebraten kann hier die gesamte vom Herzmuskel gebildete Milchsäure auf Glykogen bezogen werden. — *Mollusken*. Untersucht wurden neben Cephalopoden u. Gastropoden hauptsächlich Pecten. Die Muskeln der Gastropoden u. Lamellibranchen enthalten große Mengen Glykogen, die der höher organisierten Cephalopoden nur wenig. Die Milchsäurebildg. ist bei allen dreien jedoch nur sehr gering. Bei Pecten liegt das Milchsäuremaximum des kleinen Adduktors (des langsam ermüdenden Schließmuskels) höher als beim großen Adduktor, dem schnell ermüdenden Bewegungsmuskel. Die Herzmuskeln der Mollusken glykolysieren stärker als ihre Skelettmuskulatur. Die *Anneliden*- u. *Echinodermaten*muskeln ähneln in Glykogengeh. u. Glykolyse sehr den Frostmuskeln. — III. Der Herzmuskel der Vertebraten (Schildkröte, Schwein) bildet mehr Milchsäure als dem Kohlenhydratschwund entspricht. Es wird angenommen, daß diese überschüssige Milchsäure aus dem Inosit entsteht. Ein (teilweiser) Schwund von vorgelbitem u. zugesetztem Inosit wurde beobachtet. (Biochemical Journ. 22. 362—80. Manchester, Dep. of Physiol., Univ., u. Plymouth, Marine Biol. Assoc.) LOHMANN.

Leonhard Wacker, *Experimentelle und theoretische Studien über die Rolle des Magnesiums und Calciums bei der Säuerung bzw. Ermüdung des Muskels*. (Verhalten der *Erdphosphate des Muskels bei der sauren und alkalischen Totenstarre*.) (Vgl. C. 1927. II. 1377.) Der Aschengeh. von in situ belassenen Muskeln geht nach der Totenstarre zurück. Der Verlust ist bei der sauren Starre des n. ernährten Muskels größer als bei der alkal. Starre eines Hungermuskels. Dabei findet durch Lösungsvorgänge im Kochextrakt eine Zunahme der l. Erdalkaliphosphate statt, u. zwar bei der sauren Starre vorzugsweise eine Zunahme von Mg-Phosphat, in geringerer Menge auch von Ca-Phosphat, bei der alkal. Starre eine im ganzen geringere Zunahme von Mg-Phosphat. Dieser Zunahme an Mg^{++} beim Sauerwerden des arbeitenden Muskels wird eine physiolog. Bedeutung zugeschrieben in der Art, daß die Ermüdung nach größerer Arbeitsleistung, die ja mit einer Säuerung des Muskels verbunden ist, auf den Einfluß vermehrter Mg^{++} (mit sedativer, curareartiger Wrkg.) zurückgeführt werden kann. (Biochem. Ztschr. 196. 426—40. München, Pathol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Dorothy Moyle Needham, *Eine quantitative Untersuchung der Bernsteinsäure im Muskel*. II. *Die Stoffwechselbeziehung zwischen Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Fumarsäure*. (I. vgl. MOYLE, C. 1924. II. 1218.) In zerschnittener Muskulatur (am besten Taubenbrustmuskel) nimmt in Phosphatlg. der Geh. an *Bernsteinsäure* in der Anacrobiose ab, jn der Aerobiose zu usf. Der Geh. an *Äpfelsäure*, der im frischen Muskel 12—18 mg/100 g beträgt, verschwindet in N_2 prakt. vollständig u. steigt in O_2 , allerdings sehr langsam, wieder an. Eine erheblichere Anhäufung war jedoch auch in Ggw. von arseniger Säure nicht möglich. Die Bernsteinsäure wird bei der Oxydation außer zu Fumarsäure u. Äpfelsäure auch noch weitergehend oxydiert; bei ihrer Zunahme in N_2 muß außer ihrer Rückbildg. aus Fumar- u. Äpfelsäure auch noch die aus einer anderen, bisher unbekanntem Vorstufe angenommen werden. Vf. schließt aus ihren Ergebnissen auf einen reversiblen Prozeß $\text{Bernsteinsäure} \rightleftharpoons \text{Äpfelsäure}$ in vivo. — Die Best. der 3 Säuren erfolgt nach einer Routinemethode über die Fällung der Ag-Salze. Die Muskeln (50—100 g) werden mit 50%ig. A. vollständig extrahiert, der

auf wenige cem eingeengte Extrakt mit H₂SO₄ angesäuert. mit SiO₂-Gel zu einer festen M. verrührt u. im Soxhlet 90 Stdn. mit A. extrahiert. Die wss. Lsg. der Säuren wird zur Entfernung des größten Teils der Milchsäure zunächst in 75⁰/₀ig. A. mit AgNO₃ gefällt, dann endgültig nach Zers. des Nd. mit H₂S in 36⁰/₀ig. A. Die Menge der 3 Säuren wird durch Ag-Titration mit 0,01-n. KSCN, dann die Äpfelsäure polarimetr. nach Zusatz von Ammoniummolybdat bestimmt, u. schließlich die Fumarsäure aus dem Ag-Geh. des Nd. berechnet. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 739—50. Cambridge, Biochem. Lab.)

LOHMANN.

F. Polák, *Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung von Medikamenten*. Zusammenfassende, kurze, hauptsächlich histor. Übersicht über obiges Thema. (Časopis Československého Lékařnictva 8. 12—14. 32—34.) TOM.

Ernest Walker, *Chemische Konstitution und Giftigkeit*. Es wird die Giftigkeit von 45 organ. As^{III}-Verbb., 10 As^V-Deriv., 5 Sb-Deriv., 2 Hg-Deriv., 4 Bi-Deriv. u. von 9 weiteren organ. Verb. untersucht. Geprüft wurde das Verh. gegenüber Colpidium colpoda, z. T. auch von Glaucoma scintillans, u. die minimale tödliche Dosis bestimmt. Im allgemeinen können die Ergebnisse dahin zusammengefaßt werden, daß 1. arom. As-Deriv. giftiger sind als aliph., 2. die 3-wertigen As-Deriv. giftiger als die 5-wertigen, 3. sec. As-Deriv. giftiger als primäre u. tertiäre, 4. primäre Deriv. giftiger als tertiäre. Diese Schlußfolgerungen gelten ebenso für Sb u. v. wahrscheinlich auch für Bi. Vermutlich sind die Sb-Verbb. giftiger als die As-Verbb. Zu den giftigsten As-Verbb. gehören die sec. As^{III}-Deriv. u. unter diesen sind wieder die Verb. vom Diphenylarsintypus die giftigsten. Vf. hält für wahrscheinlich, daß die Giftigkeit der As-Verbb. auf ihrer Einw. auf die Sulfhydrylverb. der Zelle beruht, da vergiftete, bewegungslose Tiere durch Zufügen von Sulfhydrylverb. zur Lsg. wieder belebt werden konnten. (Biochemical Journ. 22. 292—305. Oxford, Dep. of Biochem.) LOH.

L. Rosenfeld, *Über das Verhältnis von chemischer Reaktivität zu biologischer Aktivität bei Eisenverbindungen*. Durch Gabe von stark magnet. schwach benzidinakt. Eisenoxyd, oder von stark benzidinakt., nicht magnet. Ferro-Ferricarbonat, treten keine Änderungen des BICKELSEN Harnquotienten C:N ein. Aus Benzidinaktivität u. Magnetismus einer Fe-Verb. läßt sich ihre biolog. Wirksamkeit in dieser Hinsicht nicht ableiten. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 17—27. Berlin, Experiment. biolog. Abt. Pathol. Instit.)

MEIER.

Luisa Pozzi, *Über die hämatogene Wirkung des Nickels*. Kolloidales Nickel, 0,5 g Metall in 1000 g Lsg., wird in Dosen von 1—2 cem vom Kaninchen lange getragen u. ruft eine Erythrocytenbdg. im Knochenmark hervor. Auch die lymphopoi. Funktion der Milz ist vermehrt. Nur große, wiederholte Dosen wirken tox. u. geben das Bild des hämorrhag. Diathese (Verletzungen des Endothels der Capillaren) u. Vermehrung der Hämokaterese. Auch die Blutregeneration nach Aderlaß scheint günstig beeinflusst zu werden. (Arch. Farmacol. sperim. 43 [1927]. 183—92.)

OTT.

Y. K. Suominen und Paavo Kuusisto, *Ist der nach Alkoholgenuß in den Expirationsgasen auftretende Geruch derselbe wie der des Alkohols?* Vf. untersuchten in verschiedenerlei Weise die Schärfe des menschlichen Geruchsinnens gegenüber A. u. Acetaldehyd u. bemerkten, daß die A.-Menge im Blut oder im Gehirn eines Berauschten zu gering ist, um den Geruch zu erzeugen, der dem Atem eines Berauschten oder dem eröffneten Schädel eines an Alkoholvergiftung verstorbenen Individuums bei der Sektion entströmt. Als man die Wrkg. der Ausatemungsluft eines Individuums, welches relativ geringe A.-Mengen (etwa 50 g) genossen hatte, auf FELLENBERGS Reagens studierte (verglichen mit der Ausatemungsluft einer Person, die überhaupt keinen A. zu sich genommen hatte), zeigte es sich, daß die Ausatemungsgase des A.-Genießers genügend viel Aldehyd enthalten, um einen deutlichen Geruch zu erzeugen; diese Menge beträgt ungefähr 0,02 mg pro l. Außerdem wurde die Beobachtung gemacht, daß nicht einmal eine 3⁰/₀ig. A.-Lsg., in die Blutgefäße eines toten Hundes eingespritzt, einen Geruch des Gehirns verursacht, falls die Fermente des Blutes nicht die Gelegenheit gehabt hatten, auf den A. einzuwirken. Aus diesen u. anderen Umständen haben Vf. den Schluß gezogen, daß der Geruch der Atmungsgase nach A.-Genuß wenigstens zum größten Teil von Aldehyd u. nicht vom A. hervorgerufen ist. (Acta Soc. medicorum Fennicae „Duodecim“ 8 [1926]. Nr. 1. 14 Seiten Sep.)

W. WOLFF.

Y. K. Suominen und Paavo Kuusisto, *Ist der nach Alkoholgenuß in den Expirationsgasen auftretende Geruch derselbe wie der des Alkohols?* Ausführliche Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Erikoispainos alkakauskirjasta duodecim 1925. 39. Sep.)

W. WOLFF.

Piero Testoni, *Pharmakologische Untersuchungen über das Quecksilbersalz der p-Aminophenylarsinsäure (Aspirochyl)*. III. *Wirkung des Aspirochyls auf das Blut*. (Vgl. auch C. 1927. I. 1702.) Wie andere Quecksilbersalze, auch das Atoxyl, bewirkt Aspirochyl in kleinen Dosen eine Vermehrung der roten Blutkörperchen u. des Hämoglobins, in starken Gaben dagegen eine Verminderung. Bzgl. der weißen Blutkörperchen tritt stets bei großen u. kleinen Dosen eine bemerkenswerte Leukocytose mit Neutrophilie ein. Als vorwiegende Wrkg. des Atoxyls fehlen unter den leukocytären Formen auch die mononucleären nicht. (Arch. Farmacol. sperim. 42 [1926]. 208—15.) OTT.

Piero Testoni, *Pharmakologische Untersuchungen über das Quecksilbersalz der p-Aminophenylarsinsäure (Aspirochyl)*. IV. *Verhalten des Aspirochyls im tierischen Körper*. Nach intravenöser oder subcutaner Injektion von Aspirochyl wird As sehr rasch durch den Urin ausgeschieden. 2 Tage nach der intravenösen u. 4 Tage nach der subcutanen Applikation finden sich nur noch Spuren von As im Urin. Hg wird langsamer als As ausgeschieden. Das Aspirochyl wird im Körper in seine Komponenten gespalten, die jedes für sich ihre Wrkg. ausüben u. zu verschiedenen Zeiten ausgeschieden werden, was therapeut. von Wichtigkeit ist. (Arch. Farmacol. sperim. 43 [1927]. 163—82.) OTT.

Richard Härtel, *Über die Wirkungsweise des Kalium sulfogujacolicum und des Sirans im Organismus*. Klin. Bericht über die Wirksamkeit von *Kalium sulfogujacolicum* u. des *Siran* (6% Kalium sulfogujacolic, 6% Extr. Thymi, 0,4% Thymol u. Pfefferminzsirup). Die guten Erfolge obiger Therapie bei Tuberkulose führt Vf. auf eine unspezif. orale Reiztherapie zurück. (Ztschr. med. Chem. 6. 28—34. Berlin.) FRANK.

J. Toscano Rico, *Die Wirkung des Naphthalins und einiger seiner Derivate auf Ascaris lumbricoides*. (Vgl. C. 1928. I. 89.) Die Wrkg. von Naphthalin u. seiner CH_3 - u. Br-Substitutionsprod. auf *Ascaris* ist ziemlich gering, die Wirksamkeit wird durch Einführung der Aminogruppe stark erhöht, u. zwar ist das α -Naphthylamin wirksamer als das β -Naphthylamin. Stark wirken auch die Naphthole, β -Naphthol mehr als α -Naphthol. (Compt. rend. Soc. Biologie 97. 880—83. Lissabon, Pharmakol. Inst.) MEIER.

A. Rizzolo, *Wirkung von Cocain, Morphin und Nicotin auf die Erregbarkeit des Rückenmarkes*. Lokale Applikationen von Cocain 2:100, Nicotin 2:100, Morphin 1:100 auf die ventrale Oberfläche des Rückenmarkes beeinflussen die Chronaxie nicht. Die erste Applikation auf die dorsale Oberfläche bei gleicher Konzentration der Alkaloide führt eine Verminderung der Chronaxie um 30—75% herbei. Nach der vierten Verabreichung wird jedoch ein Anschwellen um das Doppelte ihres Ausgangswertes beobachtet. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1073—74. Biolog. Station von Roscoff.) REWALD.

Jeanne Hurynowicz, *Quantitative Studie der Wirksamkeit des Nicotins auf das System der submaxillaren Trommelfeldrüse*. Das Nicotin wirkt zuerst auf das Band des Trommelfelles, dessen Chronaxie vermindert wird; die Erregung der Rufe beginnt erst nach längerer Zeit u. bei viel stärkeren Dosen. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 422—24. Sorbonne, Allg. physiol. Labor.) REWALD.

Alfred Winterstein und Ernst Aronson, *Beiträge zur Kenntnis des Tabakgenusses*. II. Mitt. *Über den Verbleib des Nicotins beim Tabakrauchen*. (I. vgl. C. 1927. II. 1732.) Bei Zigaretten aus Orienttabak gelangt ca. $\frac{1}{4}$ des im Tabak enthaltenen Nicotins in den Mund des Rauchers; der Hauptstrom von Zigaretten aus hellen Sorten enthält bedeutend weniger Nicotin als der aus dunklen Tabaksorten. Jedoch ist die beim Rauchen von Zigaretten in den Hauptstrom übergehende Nicotinmenge von verschiedenen Faktoren abhängig, u. zwar so stark, daß zwischen einzelnen Zigaretten-sorten Unterschiede von über 100% bestehen. Bei Zigarren u. ähnlichem ist dieser Unterschied bedeutend kleiner. Der Hauptstrom von Zigarren enthält ungefähr doppelt so viel Nicotin wie der von Zigaretten, nämlich 60% gegen ca. 25% des Gesamtnicotins. Beim Verrauchen von Zigaretten geht wenigstens die Hälfte des darin enthaltenen Nicotins in die Luft, ca. $\frac{1}{4}$ gelangt in den Mund des Rauchers. Nicht nur der Nicotingeh. eines Tabaks, sondern auch seine Beschaffenheit sind maßgebend für die resorbierte Nicotinmenge. Die vielfach vertretene Auffassung, daß dem Organismus beim Zigarettenrauchen mehr Nicotin zugeführt wird als beim Zigarrenrauchen, steht mit den Befunden der Vf. in Widerspruch. Die beim Rauchen von Zigarren in den Hauptstrom übergehenden Nicotinmengen nehmen mit fortschreitendem Rauchprozeß zu. Zigarettenrauchen ohne „Inhalieren“ ist demnach wesentlich weniger

schädlich als Zigarrenrauchen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 108. 530—53. Zürich, Techn. Hochsch.) P. WOLFF.

G. Mansfield, *Das „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ und die Kritik Hans Wintersteins*. Aus hunderten von Verss. schließt Vf., daß die Narkosewrkg. nur bei nichtnervösen Organen bzw. Funktionen eine der Narcoticumkonz. proportionale Verminderung des Reaktionsvermögens der lebendigen Substanz ist, während es für alle vom Vf. geprüften nervösen Funktionen nur eine Narkosewrkg. gibt. Ist nämlich eine Narcoticumkonz. überhaupt wirksam, dann erfolgt stets nur eine vollständige Lähmung der nervösen Funktionen. Zu beachten war, daß die allgemein üblichen Versuchszeiten nicht ausreichen, um die Grenzkonz. eines Narcoticums festzulegen. Prakt. konnte eine Versuchszeit von 4 Stdn. als ausreichend angesehen werden, um die richtige Grenzkonz. zu ermitteln. Der Vf. schließt eine Diskussion seiner eigenen Anschauungen über das „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ u. die Ausdeutung dieses Gesetzes durch WINTERSTEIN an. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 268—78. Pécs, Pharmak. Inst. d. Univ.) MAHN.

Katharina Hecht, *Untersuchungen über die Gültigkeit des „Alles- oder Nichts-Gesetzes der Narkose“ am vegetativen Nervensystem*. Es wurde die Narkosewrkg. an vegetativen Nerven u. zwar am Herzvagus untersucht, um zu sehen, ob auch hier das „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ gültig ist. Es wurde mit Äther-Inhalationsnarkose am ganzen Tiere u. mit Urothan am Starlingschen Herz-Lungenpräparat geprüft, ob es Konz. gibt, die die Vagusregbarkeit nur herabsetzen, ohne eine komplette Lähmung herbeizuführen. Die Vagusreizung geschah in beiden Versuchsreihen mit geeichten Induktorien. Die Verss. am ganzen Tier mit Einatmen genau dosierter Äther-Luftgemische zeigten, daß keine Narcoticumkonz. gefunden werden konnte, die, wenn überhaupt wirksam, den Vagus nicht vollständig, aber reversibel lähmen würde. Am geschlossenen Kreislauf des Starlingschen Herz-Lungenpräparates bewirkte die Änderung der Urethankonz. um 0,05% eine Änderung der Wirkung von 0 auf ∞ . Es gilt also das „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ auch für den Herzvagus. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 289—96. Pécs, Pharmak. Inst. d. Univ.) MAHN.

Elisabeth Csillag, *Untersuchungen über Konzentration und Wirkung der Narcotica am Atemzentrum*. Zur weiteren Klärung der Beziehungen zwischen Konz. u. Wrkg. der Narcotica schien es wichtig zu untersuchen, ob auch nervöse Organe, die eine automat.-rhythm. Tätigkeit haben, dem „Alles- oder Nichts-Gesetz der Narkose“ (MANSFELD, C. 1926. II. 1664) unterworfen sind. Als Versuchsobjekt schien besonders das Atmungszentrum geeignet zu sein. Zur Narkose wurden Hunde (8—12 kg schwer) u. als Narcoticum Äther verwendet, da bei diesem das Atmungszentrum rascher gelähmt wird, als die Zirkulationsorgane. Es ließ sich in keinem Vers. (29) eine — konstant erhaltene — Ätherkonz. finden, bei der die Atmung nur verlangsamt wurde; sondern stets erfolgte ein völliger Stillstand. Zur Kontrolle wurde außer der Atemzahl noch die Intensität der Atmung gemessen. Es wurde kein vermindertes Atemvolumen vor dem Atemstillstand gefunden. Ferner wurde die Reizschwelle der indirekten Muskelarbeit für Einzelinduktionsschläge vor, während der Narkose u. zur Zeit des Atemstillstandes geprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß ein Atemstillstand nicht durch periphere Lähmung bedingt war. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 278—88. Pécs, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Eduard Rentz, *Über die Wirkung der Lokalanästhetica auf die isolierten Blutgefäße des Frosches*. Vf. untersucht eine größere Reihe Lokalanästhetica auf ihre Wrkg. auf die Blutgefäße. Als Versuchsobjekt diente das Froschgefäßpräparat nach LAEWEN-TRENDELENBURG (Herbsttemporarien), das etwas abgeändert u. nach Angabe von BLACKMAN-Upsala durchströmt wurde. Die Ergebnisse, die teilweise nicht unerheblich von den Angaben der Literatur abweichen, lassen folgende Anordnung der Lokalanästhetica in aufsteigender Reihe ihrer gefäßerweiternden Wrkg. zu: Alypin, Novocain, Tutocain, Tropacocain, Eucain B, Cocain, Stovain u. Psicain. Fast alle Betäubungsmittel verengern zuerst die Gefäße u. wirken dann erweiternd, wobei einzelne Betäubungsmittel die ursprüngliche Höhe der Erweiterung nicht erreichen, nur Stovain u. Psicain wirken fast ausschließlich gefäßerweiternd. Die örtlichen Betäubungsmittel lassen sich also in ihrer Wrkg. auf die isolierten Blutgefäße des Frosches ähnlich aneinanderreihen, wie sie als Anästhetica aufeinander folgen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 131. 357—66. Riga, Pharmak. Inst. d. Lettl. Univ.) MAHN.

W. Freese, *Ergebnisse der Avertinnarkose beim Hunde*. Klin. Bericht über die Verwendungsmöglichkeit der Avertinnarkose beim Hunde. Die Schwierigkeiten einer

einwandfreien Applikation, ferner die ungleichmäßige u. oft gefährliche Wrkg. auf die vitalen Zentren u. schließlich die individuell so ganz verschiedene Empfänglichkeit dem Mittel gegenüber lassen das Avertin als Narcoticum in der Hundepaxis gänzlich unbrauchbar erscheinen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 36. Sond.-Nr. 82—85. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

W. Freese, *Ein Beitrag zur Pernocionmarkose beim Hunde*. In dem größeren Teil der Fälle, in welchen Vt. das Pernocion als Narkosemittel bei Hunden anwandte, erwies es sich in therapeut. Dosen als unzureichend in seiner Wrkg. Es wurde keine operationstüchtige Anästhesie, sondern nur tiefer Schlaf erzeugt, dazu traten nicht selten unangenehme Nebenerscheinungen auf. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 36. 461—63. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) FRANK.

D. Simici und I. Marcou, *Pharmakodynamische Untersuchungen über die diuretische Wirkung des Harnstoffs*. 7 g Harnstoff, aufgelöst in 70 ccm dest. H₂O, wurden einem Hunde direkt ins Duodenum eingeführt. 15 Sek. darauf trat eine sehr starke Diurese ein, was auf eine rapide Absorption des Harnstoffs deutet. Eine gleichgroße Menge H₂O allein bewirkt keine analoge Erscheinung. Das Maximum der Diurese trat nach 1 Stde. ein, wobei 25 Tropfen pro Min. abgesondert wurden, gegenüber 3 am Beginn des Vers. Noch nach 2½ Stdn. war die Anzahl der Tropfen 11 pro Min. (Compt. rend. Soc. Biologie 98. 455—57. Bukarest, Pharmakolog. Labor. d. med. Fak.) REW.

W. Scott Pollard, *Die Wirkung einiger Diuretica auf die Fähigkeit der Nieren, Harnstoff auszuscheiden*. Alle Xanthinstoffe vermehren die Fähigkeit der Niere, Harnstoff auszuscheiden, u. zwar am wenigsten Theobromin, mehr Coffein, am stärksten Theophyllin. — Auch Eingabe von HCl oder NaHCO₃ wirkt in der gleichen Weise. Dagegen folgt auf intravenöse Injektion therapeut. Dosen von Novasurol eine starke Hemmung der Harnstoffausscheidung. (Amer. Journ. Physiol. 85. 141—48. San Francisco, Stanford Univ. Med. School.) F. MÜLLER.

W. E. Engelhardt, *Über die antiseptische Wirkung des Phenols und des p-Chlorphenols in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstante*. Bei Einw. von Phenol u. p-Chlorphenol auf an Porzellanperlen angetrocknete Bakterien (Staphyloc. aureus, Milzbrandsporen) in Lösungsm. verschiedener Dielektrizitätskonstante (CCl₄, Benzol, Xylol, A., CHCl₃, Aceton, A., Nitrobenzol, Glycerin, W.) zeigt sich, daß die Wrkg. des Phenols in allen Lösungsm. gleich, die des Chlorphenols nur in den mit hoher Dielektrizitätskonstante vorhanden ist. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 217—25. Ztschr. med. Chem. 6. 41—44. Berlin, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Picon, *Die Anwendungsformen der Wismutsalze bei der Syphilisbehandlung*. Die beste Wrkg. zeigten wss. Lsgg. von Bi-Salzen bei der Syphilisbehandlung. Es eignen sich am meisten das ammoniakal. Bi-Citrat u. das Bi-Kakodylat zur Syphilisbehandlung. In Fällen, in denen wss. Lsgg. nicht vertragen werden, sind ölige Lsgg. mit Erfolg angewendet worden. Wss. u. ölige Lsgg. erwiesen sich als viel wirksamer als Suspensionen. Die Kakodyllsg. wird bereitet mit Zusatz von n. NaOH u. Mannit. — Gute klin. Resultate gab auch eine Kombination von Bi mit Hg in ganz geringen Dosen. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 7. 380—90.) L. JOSEPHY.

Carl Voegtlin und H. A. Dyer, *Sterilisierende Wirkung von Arsphenamin, Neoarsphenamin und Sulfarsphenamin bei experimenteller Syphilis*. Die Sterilisierung von syphilit. Kaninchen im Spätzustand kann durch eine einzige Dosis der drei Arsenpräparate bewirkt werden. Die Sterilisationswrkg. wächst gleichzeitig mit Erhöhung der verabreichten Dosis. Die minimal wirksame Dosis der drei Präparate korrespondiert mit dem jeweiligen As-Geh. Die intramuskuläre Injektion von Sulfarsphenamin ist ebenso wirksam wie die gleiche Menge von As in Form von Arsphenamin bzw. Neoarsphenamin bei intravenöser Injektion. Der „Sterilisationsindex“, d. i. das Verhältnis von maximal verträglicher Dosis zur minimalen Sterilisationsdosis ist am günstigsten beim Sulfarsphenamin. (Publ. Health Reports 42 [1927] 176—86. U. S. A. Public Health Service.) REWALD.

Carl Voegtlin und Helen A. Dyer, *Arsphenamin-Natriumthiosulfatbehandlung von experimenteller Syphilis*. Große Dosen von Na-Thiosulfat erhöhen die trypanocide Wrkg. von Arsphenamin, Neoarsphenamin u. Sulfarsphenamin nicht (vgl. vorst. Ref.). Na-Thiosulfat übt keine schädliche Wrkg. bei Anwendung von Sulfarsphenamin aus. Es hat, Kaninchen u. Ratten intravenös injiziert, nur eine sehr geringe Toxizität. (Publ. Health Reports 42 [1927]. 1045—52.) REWALD.

R. G. Hoskins, M. O. Lee und E. P. Durrant, *Der Einfluß der Isoamyl-äthylbarbitursäure (Amytal) auf den Puls der Ratte*. Anästhesierende, sedative u. letale

Dosen von Amytal steigern die Frequenz des Pulses bei der Ratte. Im allgemeinen steigern anästhesierende Dosen mehr als sedative, doch besteht kein genauer Zusammenhang. Ratten, die mit wiederholten Dosen von Amytal während eines Zeitraums von 4 bis 8 Stdn. völlig anästhesiert wurden, zeigten eine Pulszahl, die während dieser ganzen Periode 19—30% über n. lag. Bei letalen Dosen blieb die Pulsfrequenz über dem Grundniveau bis zum Tode. Das Herz blieb reaktionsfähig auf Änderungen in der Temp. u. auf äußere Reize. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 32. 295—307. Massachusetts, Marine Biological Laboratory.) KRÖNER.

Rudolf Dreikurs, *Kaffein und vegetatives System*. Klin. Verss. Auf 0,4 Coffein. natr. benz., subcutan zugeführt, kommt es normalerweise zu einer leichten Vagusreizung, die bei einzelnen Personen sehr ausgesprochen, bei anderen sehr schwach oder fehlend ist. Manche Personen reagieren auf diese Dosis Kaffein mit einer deutlichen Sympathicusreizung. Die Wrkg. des Kaffeins ist anscheinend abhängig von dem Überwiegen der Erregbarkeit von Vagus oder Sympathicus. Die Wrkg. des Kaffeins auf den Schlaf ist nicht einheitlich, sie kann auch im Sinne einer Förderung erfolgen. (Wien. klin. Wchschr. 40. 156—60. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Carl A. Dragstedt und John W. Huffman, *Ein Vergleich der Wirkung von Epinephrin auf den Blutdruck und die Beweglichkeit des Darms beim Hund*. Beim Hund wurde während u. nach Narkose mit Ä. oder unter dem Einfluß von Morphin u. anderer Narcotica gefunden, daß durch Epinephrin nur bei einer bestimmten Menge Ä. u. mit Veronal, Trional oder Amytal der Blutdruck auf Kosten der Bewegungen des Darms erhöht wurde. Bei nicht betäubten Hunden oder noch unter Einw. von Morphin u. Paraldehyd tritt das Gegenteil ein: Durch Epinephrin wird der Blutdruck stark erhöht, ohne daß die Darmbewegungen gehemmt werden. (Amer. Journ. Physiol. 85. 129—34. Chicago, Northwestern Univ. Med. School.) F. MÜLLER.

J. T. Edwards, *Die Chemotherapie der Surra (Trypanosoma evansi)-Infektionen bei Pferden und Rindvieh in Indien*. Die Rindersurra in Indien kann relativ leicht durch intravenöse Injektionen von Brechweinstein oder Wismutphosphat geheilt werden. Schon eine Injektion genügt gewöhnlich. Eine ausreichende therapeut. Dosis ist 5 ccm einer 3,2%ig. Lsg. auf 100 engl. Pfund (also ca. 45 kg) Körpergewicht. Diese Dosis bewirkt zwar keine absolute Sterilisation, aber die event. noch vorhandenen Trypanosomen bleiben bis Lebensende indifferent. Bei Rindern übertreffen die mit Bayer 205 erzielten Resultate die aller anderen Medikamente. Die besten Resultate erzielt man bei Injektion von 5 g in 10%ig. wss. Lsg. auf 100 (engl.) Pfund Körpergewicht. 2 Monate kreist das Medikament in genügend wirksamer Konz. im Organismus. Besonders vorteilhaft ist eine ergänzende Injektion einer sehr verd. Lsg. in den Rückenmarkskanal. Bei sehr zahlreichen Trypanosomen verschwinden diese aus dem Blut einige Stdn. nach der Injektion. Es treten nur selten Vergiftungserscheinungen auf, die aber immer schnell vorübergehen. Bayer 205 kann auch als Prophylacticum bei Pferden in gefährdeten Gegenden dienen. Eine kombinierte Behandlung von Bayer 205 mit anderen Trypanosomenmitteln empfiehlt sich nicht. Brechweinstein wirkt zwar an sich auch, jedoch bei Pferden lange nicht so gut wie Bayer 205. Bi-Verbb. wirken ähnlich wie Brechweinstein, vielleicht noch etwas geringer. Tryparsamid, welches bei menschlicher Schlafkrankheit so gut wirkt, hat bei der Pferdesurra versagt. (Memoirs Dpt. Agricult. India Veterinary series 4. 1—100. Pusa [Indien], Agricultural Research Inst.) REWALD.

G. Le Louet, A. Romary, L. Broudin und Nguyen-Trung-Truyen, *Die Wirkung der Gemische 309 + 314 und 309 + Sulfarsenol bei der Surra der Rinder und Pferde (Trypanosoma annamense)*. Die mit den obigen Medikamenten bei der Surra erhaltenen Resultate sind nur mittelmäßig: Die Todesfälle waren in 3 Serien bei 20 bzw. 10 bzw. 7 Rindern 4 bzw. 2 bzw. 1. Alle gestorbenen Tiere zeigten vor dem Tode Paralyse der hinteren Organe. Ruhe, hygien. Sorgfalt u. richtige Ernährung sind die besten Heilfaktoren für Surra in Indochina. Bei Pferden, wo bisher die Surra viel gefährlicher auftrat als bei Rindern, hatte Sulfarsenol + 309 eine beachtenswerte, wenn auch noch nicht gesicherte Wrkg. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1075. Saigon, Service veterinaire de Cochinchine, Inst. Pasteur.) REW.

E. Starkenstein, *Das Wesen der Seekrankheit und ihre Behandlung*. Schilderung des Wesens u. der Entstehung der Seekrankheit u. Empfehlung eines vorbeugend u. heilend wirkenden Mittels, bestehend in einer Kombination von Hyoscyamin u. Skopolamin. Das Präparat kommt unter dem Namen Vasano (SCHERING & KAHLBAUM, Berlin) in den Handel. (Umschau 32. 493—96.) FRANK.

E. Gaujoux und G. Stodel, *Vergleich der Giftwirkung verschiedener Arsenobenzole beim Injizieren unter die Haut*. Die Giftwrkg. der verschiedenen Körper, bezogen auf 1 kg Körpergewicht, bei einmaliger Injektion, die den Tod innerhalb 15 Tagen herbeiführt, ist für die nachstehenden Substanzen folgende: 606 (Dioxydiaminoarsenobenzoldichlorhydrat), 0,05—0,06 g; 914 (Dioxydiaminoarsenobenzolmethylnatriumsulfoxylat) 0,05—0,06 g; Dioxydiaminoarsenobenzolmethylnatriumsulfonat 0,18—0,20 g, Arsammol 0,35—0,40 g. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1680—81. Physiol. Lab. d. Sorbonne u. Lab. Clin.)
REWALD.

L. van Itallie und U. G. Bylsma, *Ein Fall von Vergiftung mit Scopolamin und Cyanwasserstoffsäure*. Wiedergabe eines Gutachtens über einen Kriminalfall von innerlicher Darreichung von Scopolamin u. Injektion von KCN. Die Untersucher kommen zu dem Schluß, daß der Tod durch KCN herbeigeführt ist, wenn auch die vorherige Scopolamingabe das Vergiftungsbild verändert hat. Hundeverss. zeigten, daß Scopolamin die Resistenz gegenüber KCN etwas erhöht; außerdem fallen die charakterist. Krämpfe fort. (Pharmac. Weekbl. 65. 590—601. Utrecht.) SCHNITZER.

I. S. Matussewitsch, *Zur Klinik der Bleivergiftung*. Übersichtsreferat. Die in Leningrad, einer Stadt mit stark entwickelter Pb-Industrie, recht häufig vorkommenden gewerblichen Pb-Vergiftungen werden nach ihren klin. Erscheinungen aufgeführt. (Wien. klin. Wchschr. 41. 849—52. Leningrad, Instit. z. Studium der Berufskrankheiten.)
FRANK.

Hidetake Yaei und Waro Nakahara, *Der Glutathiongehalt von Hühnersarkom. Eine Erwiderung*. Einwände gegen die Arbeit von KENWAY u. HIEGER (C. 1927. II. 1734). Im Hühnersarkom ist ausnahmsweise wenig, in malignen Tumoren (nicht im Roussarkom) viel *Glutathion* feststellbar. Die akt. Zellen vom Roussarkom haben viel weniger Methylenblau reduzierende Stoffe als Skelettmuskulatur des Huhnes. (Biochemical Journ. 21 [1927]. 1277—78. Tokio, Imper. Univ. Gov. Inst. for Infect. Dis.)
F. MÜLLER.

Fr. Bernhard, *Glykogen-, Glucose- und Milchsäuregehalt in gut- und bösartigen Tumoren*. Maligne u. benigne Tumoren wurden sofort nach ihrer Entfernung aus dem Körper so vorbereitet, daß eine Zers. des Glykogens unmöglich wurde. In ihnen wurden der Glykogengeh., der Gewebzucker u. die Milchsäure bestimmt, um eine Bilanz der Kohlenhydrate zu erhalten. Es ergab sich folgendes: Die Zuckerkonz. ist in malignen u. benignen Tumoren gleich. Mammacarcinome enthalten immer Glykogen, maligne Tumoren etwa 10-mal mehr als die benignen. Der Milchsäuregeh. der bösartigen Geschwulste ist höher als der der gutartigen. Die Veränderung des Geh. des Blutes an Milchsäure ist für die Carcinomdiagnostik nicht zu verwenden. Die Frage, ob die Feststellung des Glykogengeh. der malignen Tumoren diagnost. oder prognost. Schlüsse gibt, ist noch nicht entschieden. (Klin. Wchschr. 7. 1184—85. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.)
FRANK.

C. L. Karrenberg, *Zur Isaminblaubehandlung von Hautcarcinomen*. Vf. berichtet über günstige Erfolge bei der Behandlung von Hautcarcinomen mit Injektionen von *Isaminblau*. (Klin. Wchschr. 7. 1269—72. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.)
FRANK.

Et. Barral, *Schnelle Bildung von Leichenfett während der Leichenverwesung*. Während des Verwesungsprozesses von Leichen erfolgt schnelle Fettbildg. Es wurden bei einer Leiche von 3 Monaten in den einzelnen Organen (Galle, Magen, Darm, Brust, Herz, Gehirn) mehr als die doppelte Menge Fett gefunden als bei einer 14-tägigen Leiche. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 7. 486—87.)
L. JOSEPHY.

Alexander Schwarz, *Die Anwendung der Turiopine in der Behandlung der Lungentuberkulose*. Menthol-Turiopin oder Menthol-Turiopinöl-Inhalation hat durch Schleimlsg., Verminderung der Schmerzen u. der Entzündung günstige Wrkg. bei Kehlkopftuberkulose. (Ztrbl. inn. Med. 49. 554—56. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klin.) MEIER.

Kurt Fürst, *Grundriß der Arzneimittellehre für die Behandlung von Hautkrankheiten*. Leipzig: G. Thieme 1928. (V, 144 S.) 8°. M. 6.—.

M. Haufe, Über das Verhalten des Alkohols im Harn. Jena: G. Fischer 1928. (40 S.) gr. 8°. = Pharmakologische Beiträge zur Alkoholfrage. H. 4.

W. McKim Marriott, *Recent advances in chemistry in relation to medical practice*. St. Louis, Mo.: C. V. Mosby. (141 p.) 8°. (Lectures of San Diego Acad. of Medicine, ser. of 1927.) § 2.25.

Rivanol bei Amöben-Dysenterie. — Untersuchungen über die experimentelle Chemotherapie der Amöbenruhr von O. Wagner. Über die spasmolytische Wirksamkeit des Rivanols

von O. Schaumann. Die interne Rivanolbehandlung der Amöben-Dysenterie von F. M. Peter. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1928. (40 S.) gr. 8^o. = Archiv f. Schiffs- u. Tropenhygiene, Pathologie u. Therapie exot. Krankheiten. Beih. Bd. 32, Nr. 4. nn. M. 2.—

Antonio L. Roballos, Contribución al estudio del tratamiento de algunas formas clinicas de tuberculosis pulmonar crónica por medio del aurociosulfato de sodio (sanocrycina). Resultados semiológicos obtenidos en la observación de 100 casos. Buenos Aires: Juan Roldán y C. 1927. (243 S.) 4^o. S. P.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ch. Moureu, *Die Entwicklung der Chemie der organischen Arzneimittel*. Entwicklungsgeschichtliche Besprechung der wichtigsten organ. Arzneimittel von Beginn des 19. Jahrhunderts bis zur Jetztzeit. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 377 bis 380.) L. JOSEPHY.

M. Bridel und M. Desmarest, *Untersuchungen über die Perkolation. Die Lösungsgeschwindigkeit der Inhaltsstoffe im Laufe der Perkolation. II. Ölkuchen der Baumwolle*. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 433—47. — C. 1928. II. 270.) L. JOS.

Emile André, *Entöltes Leinsamenmehl*. Durch sachgemäße, sorgfältige Bearbeitung ist besseres Ausnützen der einzelnen Teile des Leinsamens möglich. Trennung der Schale vom Kern nach erfolgter Entölung des Kerns durch ein chem. Lösungsm. Bei Vermeidung von W. enthält die Schale den ganzen Schleimgeh. des Samens. Der Schleim, in der Zus. ähnlich wie arab. Gummischleim, kann wie dieser Verwendung finden. Der an P u. N reiche entölte Kern könnte, wenn er frei von Linamarin ist, ein ausgezeichnetes Viehfutter geben. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 7. 481—86.) L. JOS.

P. Degand, *Die chemische Zusammensetzung der Hülsen von Swartzia madagascariensis*. Die chem. Analyse der Hülsen von Swartzia madagascariensis ergab das Fehlen von Alkaloiden. Dagegen sind Anthrachinonderivv. vorhanden. Die Frage, ob die auf Vieh tox. Wrkg. der Hülsen auf diesen Stoffen beruht, läßt Vf. offen. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 427—29.) L. JOSEPHY.

Pál Lipták, *Über die zweckmäßige Verwendung von Drogen, die Anthraglykoside enthalten*. Die Frangularinde enthält Oxymethylantrachinon in Form von Frangulin u. Emodin. Um ein Abführmittel zu gewinnen, versuchte Vf., das Auskochen des Pulvers mit der 5—10-fachen Menge 0,5—1^o/₁₀ig. NaOH u. Ausfällen mit HCl, um so die wirksamen Bestandteile zu gewinnen, doch gelang dies nur sehr unvollständig. Selbst 1 g des Extraktes hatte keine genügende Wrkg. Daran war nebst der unvollständigen Extraktion auch die entgegengesetzte Wrkg. der mitextrahierten Phlobaphene schuld, die auch durch Fällung nicht entfernt werden konnten. Auch die Extraktion nach den Vorschriften verschiedener Arzneibücher führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die natürlichen Drogen können also in diesem Fall nicht durch Extrakte ersetzt werden. Es wird die Herst. eines Tees mit guter abführender Wrkg. unter Benutzung der Frangularinde beschrieben, der das pulvis Liquiritiae compositus ersetzen soll. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 175—82.) BERLITZER.

Helmut Schmidt, Peemöller und Dannmeyer, *Ultraviolett durchlässiger Cellophanverbandstoff*. Das in dem Cellophanverbandstoff zur Verwendung gelangende Cellophan der Fa. KALLE & Co., Bieberich a. Rh., besitzt eine ganz außergewöhnlich große Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen. Die mit einer Cadmiumzelle festgestellten Durchlässigkeitszahlen betragen für Cellophanweiß einfach durchschnittlich 60^o/₁₀. Vf. schreiben dieser Eig. des Cellophans einen großen Wert für die Wundbehandlung zu. (Klin. Wehschr. 7. 1276. Hamburg-Eppendorff, Univ.) FRANK.

Vladimir Wollmann, *Über die Beschaffenheit pharmazeutischer Präparate*. Vf. gibt Analysen verschiedener Präparate (Extract. fluid. Secalis cornuti, Empl. Plumbi comp., Extract. Colae fluidum, Extract. Hydrastidis canadensis fluid., Extract. Plantaginis, Extract. Colae spissum, Extract. Belladonnae spissum, Extract. Strychni spissum et Tinct. Strophanti), die nach den Vorschriften der Ph. A. VIII. hergestellt sind. Es zeigt sich, daß eine größere Anzahl dieser Präparate, obwohl sie den Vorschriften entsprechen, für die beabsichtigten Zwecke nicht genügend rein sind. Er befürwortet daher eine Umänderung der Vorschriften u. eine Verschärfung der analyt. Methode für die neue Ph. (Časopis Československého Lékárnictva 8. 1—6.) TOM.

Karel Müller, *Kritische Übersicht über die Dosologie der Alkaloide, Glykoside, ihrer Salze und Derivate und der Schwermetallsalze beim Menschen und Haustier*. Vf.

stellt aus einer großen Literatur die Dosen verschiedener Alkaloide u. Glykoside für den Menschen u. verschiedene Haustiere in einbeitlicher Weise zusammen u. diskutiert die manchmal abweichenden Angaben. Angeführt sind: Aconotinum cryst., Aethylmorphium hydrochl., Aloinum, Apomorphium hydrochlor., Arecolinum hydrobromicum, Atropinum sulfuricum, Brucinum, Cinchonidinum sulf., Cinchoninum sulf. (Časopis Československého Lékárníctva 8. 63—73.)

TOMASCHEK.

Fritz Schulz, Haarfärbemittel. Es werden eine Anzahl von Rezepten für die Herst. verschiedener Haarfärbemittel angegeben, mit Hinweisen auf die Fehler, die vielfach beim Färben der Haare gemacht werden. (Seifensieder-Ztg. 55. Parfümeur 63—64.)

SCHWARZKOPF.

L. L. Williams jr. und S. S. Cook, Die Verwendung von Parisergrün mittels Flugzeug bei der Kontrolle der Anophelesvermehrung. Die wirksame Menge von Parisergrün bei der Bekämpfung der Malariaerzeuger war 1 (engl.) Pfund pro acre. Gelöschter Kalk u. pulverisierte Seife wurde als wirksame Verdünnungsmittel zugesetzt. Bei Windstärke von weniger als 4 (engl.) Meilen pro Stde. u. einer Flughöhe von 100 Fuß oder weniger war eine 25%ig. Parisergrünmischung wirksam. Bei größerer Windstärke u. höherem Flug wurden mit Vorteil 50%ig. Lsgg. angewandt. (Publ. Health Service 42 [1927]. 459—80. U. S. A. Public Health Service u. Medical Corps. U. S. A. Navy.)

REWALD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von sterilen Arzneimittellösungen. Zu den Ref. nach D. R. PP. 446 290; C. 1927. II. 869 u. 447 161; C. 1927. II. 1397 ist nachzutragen, daß die Lsgg. von *Phlorphenylacetophenon* in *Glykolmonomethylätheracetat*, bzw. eines Gemisches aus molekularen Mengen *phenyldimethylpyrazolonmethylaminomethansulfonsaurem Na* u. *Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon* in *Glykolmonoäthyläther* ebenfalls dauernd haltbar, mit W. mischbar u. sterilisierbar sind. (Schwz. P. 123 862 vom 15/4. 1926, ausg. 16/12. 1927. D. Priorr. 21/4., 28/9. 1925 u. 18/3. 1926. Zus. zu Schwz. P. 122 188; C. 1928. I. 1071.)

SCHOTTL.

John R. Murlin, Rochester, New York, Verfahren zur Herstellung eines anti-diabetischen Stoffes. Die in kleine Stücke zerschnittenen Pankreasorgane frisch geschlachteter Tiere werden zur Aufhebung der Trypsinwrkg. unter starker Kühlung mit 0,2-n. HCl behandelt. Aus den so vorbehandelten Organen wird dann durch umgekehrte Percolation bei 50° der anti-diabet. Stoff extrahiert, der durch Neutralisation von den mitextrahierten Proteinen zum größten Teil befreit wird. Das erhaltene Filtrat wird in Form von Brühe per os verabreicht u. kann auch nach dem Trocknen zu Tabletten verarbeitet werden. Zur weiteren Reinigung werden mittels NaCl die restlichen Proteine u. die anti-diabet. Substanz ausgefällt u. durch mehrfache Behandlung des Nd. mit A. u. mehrfachen Umfällen aus W. ein für Injektionen geeignetes Prod. erhalten. (A. P. 1 547 515 vom 9/7. 1923, ausg. 28/7. 1925.)

RADDE.

Ida Stewart, London, Gesichtscreme, bestehend aus gefällter Kreide, Glycerin, Rosenwasser, Walrat, Süßmandelöl, Duftstoff (Jasmin). (E. P. 240 578 vom 15/7. 1924, ausg. 29/10. 1925.)

RADDE.

Charles Henry Hasler Harold, Liverpool, Sterilisiermittel. Zu dem Ref. nach A. P. 1 581 115; C. 1926. II. 1667 (United Water SOFTENERS Ltd. u. HAROLD) ist folgendes nachzutragen: Zur Vermeidung lokaler Überhitzung u. zur Erzielung hoher Ausbeuten an *Monochloramin* läßt man z. B. 0,5 g Cl₂-Gas oder eine entsprechende Cl₂-Lsg. durch ein poröses Diaphragma (Pasteur-Chamberlainfilter) in eine wss. Lsg. von 0,122 g NH₃/l diffundieren. Die wss. Lsg. findet vorzugsweise zum Sterilisieren von W. u. Abwasser Verwendung. (E. P. 245 820 vom 7/10. u. 15/12. 1924, ausg. 11/2. 1926.)

RADDE.

G. Analyse. Laboratorium.

B. Ormont, Über die Verwendung von vorher gewogenen Filtern zur quantitativen Analyse. Die Verwendung vorher abgewogener Filter für Analysen, bei denen Versäuerung nicht möglich ist, ist wegen Inkonstanz der Filter nicht zu empfehlen. Zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknete Filter von ca. 0,5 g verloren bei einmaligem Auswaschen mit dest. W. 1,2 mg. Sie sind höchst hygroskop.; bei Verminderung der Temp. des Trockenschranks von 105° auf 95° nahmen sie durchschnittlich um 0,4—0,5 mg, auf 75° um 3,7—3,8 mg zu. Die Trocknung im Exsiccator bis zu „konstantem Feuchtigkeitsgeh.“ mit CaCl₂ ist nicht möglich, da eine Gewichtskonstanz

nicht eintritt; auch mit P_2O_5 dauert sie noch mindestens 2 Tage. Vf. hält die Erzielung von reproduzierbaren Werten nach dieser letzteren Methode für unmöglich. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil. [russ.] 3. 47—58. Kiew, Polytechn. Inst.)

E. P. Widmark, *Eine neue Extraktionsmethode für Flüssigkeiten*. Das Verf. beruht darauf, daß ein Gefäß aus Glas, das aus zwei durch ein kommunizierendes Stück verbundene Teile besteht in einer Art Wiege hin- u. hergeschüttelt wird. Die Anordnung ist derart, daß das Extraktionsmittel in dem einen Teil sich befindet u. ständig in diesen wieder zurückläuft, während die zu extrahierende Lsg. im anderen Teil sich befindet u. nur während einer Phase des Schaukelns mit dem Extraktionsmittel in Berührung kommt. Schaumbildung, Emulsionserscheinungen werden vermieden. Beispiele belegen die Brauchbarkeit der Methode. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 669—74.) OPP.

Jared Kirtland Morse, *Eine Form zur Herstellung von Zylindern aus feinen Pulvern*. Vf. beschreibt eine zumeist aus Messing hergestellte Form, mittels deren man feine Pulver, die nach dem Verf. von DEBYE u. SCHERRER analysiert werden sollen, in die Gestalt von 1,5 cm langen u. 0,075 cm dicken Zylindern pressen kann, die sich im Zentrum der DEBYESchen Kamera aufrecht stellen lassen. (Journ. opt. Soc. America 16. 360—61. Chicago [Ill.], Univ.) BÖTTGER.

Ralph D. Bennett, *Einige Versuche über Geigersche Ionenzähler*. Um die Zuverlässigkeit des GEIGERSchen Spitzenzählers zu prüfen u. seine Anwendbarkeit zu erweitern, hat Vf. eine Reihe von Vers. ausgeführt, bei denen der Durchmesser der offenen oder durch ein Dielektrikum oder einen Leiter verschlossenen Messingkammer 0,5 bis 10 cm betrug u. die Spitze durch Rundschmelzen des zugespitzten Endes von einem an einen Metallstab angelöteten Pt-Drahtstück von 0,4 mm Dicke im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse hergestellt wurde. Die Vers., die unter in weiten Grenzen wechselnden Bedingungen angestellt wurden, betreffen die Abhängigkeit der Arbeitsspannung von dem Durchmesser der Kugel u. von der Größe der Kammer sowie von dem Ort der Spitze in ihr, die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Zählers von der angelegten Spannung, von dem Druck, der Natur u. der Temp. des die Kammer erfüllenden Gases u. von dem Vorhandensein eines Magnetfeldes, die Empfindlichkeit gegen Ionen von geringer Energie, sowie gegen ultraviolettes u. sichtbares Licht, endlich den Einfluß verschiedener elektr. Konstanten. Eine Unters. über die zur Erregung erforderliche Zeit ($< 10^{-8}$ Sek.) schließt sich an. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß der Spitzenzähler ein sehr empfindliches Instrument zum Nachweis einzelner Ionen ist, sich aber zum Nachweis ultravioletten Lichtes als weniger empfindlich erweist. Er ist in erster Linie ein qualitatives Instrument, seine Verwendung zu Meßzwecken ist durch die Schwierigkeit beschränkt, seine Empfindlichkeit in den langen Perioden, die zur Aufnahme statist. Durchschnittswerte erforderlich sind, konstant zu erhalten. (Journ. opt. Soc. America 16. 339—54. Princetown [N. J.], Palmer Lab.) BÖTTGER.

A. Turpain und R. de Bony de Lavergne, *Über ein Ultramikroskop von sehr geringen Dimensionen und die dadurch ermöglichten Untersuchungen*. Auf Grund früherer Beobachtungen (vgl. Journ. Physique Radium 1925. 259) konstruieren Vff. ein neues Ultramikroskop, indem sie ein Bündel paralleler Lichtstrahlen durch eine Glaskugellinse von 2—4 mm Durchmesser gehen lassen, den mittleren Teil durch einen runden (z. B. Cu-) Schirm herausnehmen u. mit dem weiten Lichtkegel das Objekt beleuchten. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1605—07.) R. K. MÜLLER.

Edmond Bayle und Lucien Amy, *Über die elektrolytische Abscheidung von Metallsuren und ihre Charakterisierung durch die Spektralanalyse*. Ausführliche Wiedergabe der kurzen Mitteilung in Compt. rend. Acad. Sciences (vgl. C. 1927. II. 2088). (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 604—24.) E. JOSEPHY.

P. Job, *Anwendung der spektrographischen und der spektrophotometrischen Methode zur Untersuchung der Hydrolyse einiger Alkalisalze*. Die vom Vf. (C. 1928. I. 2572 u. früher) beschriebene Methode der Unters. von chem. Vorgängen durch Messung der Lichtabsorptionsänderung läßt sich auch zur Best. der Hydrolysenkonstanten der Alkalisalze einer Säure u. damit der Dissoziationskonstanten dieser Säure verwenden. Vf. gibt folgende Anwendungen: 1. Bei Mischung einer Säurelsg. von Konz. I mit einer Alkalilsg. von Konz. pI , als Funktion der Zus. im Maximum x ergibt sich die Hydrolysenkonstante $k = I \cdot [(p+1)x - 1]^2 / (p-1) \cdot (1-2x)$. Beispiele: Phenol + Na_2CO_3 $k = 4,5 \cdot 10^{-1}$ bei 16° ; p -Chlorphenol $k = 2 \cdot 10^{-5}$ bei $12,5^\circ$; o -Nitrophenol $k = 1,55 \cdot 10^{-3}$; p -Nitrophenol $k = 1,45 \cdot 10^{-3}$; $1,3$ -Dinitrophenol $k = 1,5 \cdot 10^{-6}$. 2. Mischung einer Alkalisalzlsg. (Konz. I) mit der Lsg. einer starken Säure (Konz. pI),

Gleichung wie oben. Beispiel: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in stark verd. Lsg., die Konstante der Dissoziation $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$ ergibt sich zu $k = 7 \cdot 10^{-5}$ bei 15°. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1546—48.) R. K. MÜLLER.

William H. Wright und **H. G. Harding**, *Modifikationen des Brownschen Apparates zur colorimetrischen Bestimmung von pH*. Bei Best. von pH in kleinen Mengen Fl. nach BROWN (Journ. Lab. clin. Med. 9. 239) wird zur Demonstration oder Arbeit im Kurs eine fertige Reihe der Standardpufferlsgg. vorbereitet, steril aufbewahrt. (Journ. Lab. clin. Med. 13 [1927]. 182—84. Wisconsin, Dept. of agric. bakt.) F. MÜLLER.

Josef Velišek, *Potentiometrische Bestimmung der H⁺-Konzentration*. Angaben über die theoret. Grundlagen u. die experimentelle Best. der [H⁺] auf potentiometr. Wege. Mitteilung verschiedener Schaltungsschemen. (Chemické Listy 22. 97—100. 121—26.) TOMASCHEK.

F. Emslander, *Eine neue gebrauchsfertige Apparatur zur elektrochemischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration*. Abbildung einer einfachen zusammengestellten u. montierten Apparatur, die früher als die von LÜERS (vgl. C. 1926. II. 269) angegebene im Handel gewesen ist (einfache Form 1914). (Biochem. Ztschr. 184 [1927]. 234—36. Regensburg.) MEIER.

N. Howell Furman, *Anwendungen von Cerisulfat bei der volumetrischen Analyse. IV. Die potentiometrische Bestimmung des Vanadylions allein oder bei Gegenwart von Ferri- und Chromionen. Notiz über die Stabilität von Vanadylösungen*. (III. vgl. C. 1928. I. 2522.) Ein weiteres Beispiel für die Brauchbarkeit von Ce(IV)-Lsgg. zur potentiometr. Analyse bildet die Best. von Vd durch Titration von Vanadylsgg. Derartige Lsgg. sind mehrere Monate beständig, sowohl in HCl-haltigen wie in Cl-freien Lsgg. Die Titration mit Ce(IV)-Lsg. erfolgt am besten bei 50—60°. Fe⁺⁺⁺ u. Cr⁺⁺⁺-Ionen (Cr⁺⁺⁺-Lsgg. dargestellt durch Red. von K₂Cr₂O₇-Lsg. mit FeSO₄ unter potentiometr. Kontrolle, die sehr empfindlich ist) stören nicht. Fe⁺⁺ u. α(IV) können nebeneinander titriert werden: erst bei Zimmertemp. bis zum ersten Potential-sprung (Fe) u. dann bei 50—60° (Vd). Der zweite Umschlag ist äußerst scharf, bei dem ersten empfiehlt sich die dE/dV -Werte zu bilden (V = Vol. des zugegebenen Reagens). — Die Brauchbarkeit der Methode wird an der Analyse eines Ferrovanadins gezeigt. Das Präparat wird in H₂SO₄ gel., mit HF die SiO₂ vertrieben u. der Rückstand mit HNO₃ u. H₂SO₄ behandelt. Die so erhaltene Lsg. wird nach dem Verdünnen mit überschüssigem FeSO₄ behandelt u. mit Ce(IV)-Lsg. titriert. Die Differenz zwischen erstem u. zweitem Umschlag gibt die Vd-Menge. Eine 2. Probe der Lsg. wird mit K₂S₂O₈ u. AgNO₃ oxydiert; Ag⁺ gefällt, die MnO₄⁻-Ionen nach Zugabe von NaCl u. HCl reduziert, überschüssiges S₂O₈²⁻ verköcht. Cr₂O₇²⁻ u. Vd⁺⁺ werden mit eingestelltem FeSO₄ reduziert. Aus dem Gesamtverbrauch ergibt sich nach Abzug der für die bekannte Vd-Menge nötigen Menge FeSO₄ der Cr-Geh. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1675—80. Princeton [New Jersey], Univ.) KLEMM.

L. A. Munro, *Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft mittels Pyrogallol*. Ein 8" langes, 1" weites Reagenzglas ist durch einen doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen u. wird in umgekehrter Stellung an einem Stativ befestigt. Durch ein durch die eine Durchbohrung geführtes Röhrenstück wird das Innere des Reagenzglases durch einen längeren Gummischlauch mit einer Glaskugel verbunden. Man füllt in die Kugel etwa 30 ccm alkal. Pyrogallollsg., verschließt sie durch einen mit einer Rille versehenen Pfropfen, hebt sie so weit empor, daß die Lsg. an der Mündung des Röhrenstücks sichtbar wird, führt durch die zweite Durchbohrung des Pfropfens einen Glasstab u. läßt durch weiteres Heben der Kugel etwas von der Lsg. in das Reagenzglas eintreten. Findet kein Emporsteigen der Lsg. mehr statt, so stellt man durch Senken des Reagenzglases Niveaugleichheit her u. markiert die Stellung der Fl. ebenso wie die der Innenfläche des Pfropfens. (Journ. chem. Education 5. 741—42. Winnipeg [Californien], Univ.) BÖTTGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Edmond Bayle und **Lucien Amy**, *Über die Verwendung der Quecksilbertropfkathode in der Analyse*. Mit Hilfe einer Hg-Tropfelektrode mit so feiner Spitze, daß 4—5 ccm Hg/Min. zugetropft werden (bei konstant gehaltenem oberem Niveau), lassen sich ohne Störung durch Oscillation Stromspannungskurven aufnehmen. Die Stromstärke ist bis zum krit. Potential unabhängig von der Konz. einer Salzlsg., oberhalb des krit. Potentials, solange die Konz. klein bleibt, dieser linear proportional. Durch entsprechende Wahl der Spannung (oberhalb der krit. Spannung des Salzes u. unter-

halb derer des nächsthöheren) läßt sich jedes Salz bestimmen. Anwendungsbeispiel: *Bi- u. Cd-Sulfat.* (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1610—12.) R. K. MÜLLER.

Dragutin Strohal, *Eine Methode zur qualitativen Bestimmung der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.* Ausführliche Angabe eines Analyseenganges, dessen Hauptzüge folgende sind: Versetzen der Lsg. mit HCl (Nd.: AgCl, Hg₂Cl₂ + PbCl₂). Das Filtrat mit HNO₃ oxydiert wird nach Zusatz von 5—10 ccm konz. NH₄Cl-Lsg. mit NH₄OH im Überschuß versetzt. [Im Nd. (I) Pb, Hg, Bi, Sn, Sb, Al, Fe, Cr.] Der Nd. (I) wird in möglichst wenig n. H₂SO₄ gel. Rückstand: PbSO₄, SbOOH oder H₃SbO₄, BiOHSO₄. Durch Digerieren mit HCl (1:1) wird Sb u. Bi gel. u. nach Fallen mit metall. Zn nachgewiesen. Die Lsg. von Nd. I wird mit NH₄OH u. (NH₄)₂CO₃ erwärmt. [Im Filtrat Hg(NH₃)₂SO₄, das mit SnCl₂ als Hg₂Cl₂ nachgewiesen wird.] Der neue Nd. (II) mit KOH im Überschuß digeriert. [Im Filtrat Sn u. Al. Trennung durch K₄Fe(CN)₆.] Rückstand von Nd. II mit Na₂CO₃ u. KNO₃ geschmolzen. Im Filtrat Cr, wird als Ag₂CrO₄ nachgewiesen. Im Rückstand Fe u. Bi, letzteres durch NH₄HS in saurer Lsg. bestimmt. Filtrat von Nd. I mit H₂O₂ nach Eindampfen oxydiert. Nd. III enthält Mn u. Co. Nachweis des letzteren nach Lösen als CoS. Filtrat von Nd. III wird mit Ammoniak versetzt. Nd. IV HgNH₂Cl. Filtrat von IV in der Wärme mit (NH₄)₂CO₃ versetzt. Nd. V (Ca, Sr, Ba). Filtrat von V mit warmem NH₄HS versetzt. Nd. VI: CdS, CuS, NiS, CoS, ZnS. Im Filtrat As u. Mg sowie Alkalien. Trennung des As durch NH₄HS in saurer Lsg. (Archiv Hemiju Farmacijn Zagreb 2. 77—85.)
TOMASCHEK.

V. Njegovan und V. Marjanović, *Berichtigung zu der Abhandlung über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen.* I. (Vgl. C. 1928. I. 2275.) (Ztschr. analyt. Chem. 74. 191.)
WINKELMANN.

Zoltán Kertész, *Titrieren von Chlorkalk mit Nitrillösung.* (Vgl. C. 1924. I. 689, 2012.) Vf. kommt auf Grund von Verss. zu folgender Schlussfolgerung: Der normale Chlorkalk u. schwacher Chlorkalk, welcher bei der langen Lagerung an Wirksamkeit zurückgegangen ist, ferner die abgesetzte klare Chlorkalklg. ist mit Nitrillsg. in n. Weise titrierbar. Schwacher Chlorkalk, welcher zu hohen Calciumhydroxydgeh. hat, ist mit Zusatz von Na-Bi-Carbonat zu titrieren. Beim Titrieren von Na- oder K-hydroxydhaltigen Hypochloritlsg. (Bleichflotten) ist nach dem Vorschlag von H. KAUFFMANN ein Zusatz von Borsäure anzuwenden. (Ztschr. analyt. Chem. 74. 105 bis 108.)
WINKELMANN.

N. Miloslawski und E. Bilenko, *Schnelle Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander.* Es wird die Methode von WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (C. 1923. II. 605) beschrieben, an der Vff. geringfügige Veränderungen ausgeführt haben. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil [russ.] 3. Techn. Teil 37—41. Ukrain. Inst. f. angew. Chemie.)
RÖLL.

Percy Lucock Robinson, Leonard Alfred Sayce und James Stevenson, *Nachprüfung einer Methode zur Bestimmung von Eisen und Schwefel in Eisensulfiden.* Nach WRIGHT (Journ. chem. Soc., London 43. 162 [1883]) l. neutrale wss. CuSO₄-Lsg. das gesamte Fe aus Eisensulfiden heraus. Darauf gründete WEYMAN ein analyt. Verf., bei welchem eine ungewogene Menge Eisensulfid mit warmer CuSO₄-Lsg. behandelt, Eisen im Filtrat bestimmt, Schwefel indirekt im Rückstand durch Lösen in HNO₃ ermittelt u. Kupfer elektrolyt. gefällt wird. Die Nachprüfung dieses Verf. durch zwei-stündiges Erhitzen auf 100° von feuchtem FeS mit 10%ig. CuSO₄-Lsg. mit oder ohne Zusatz von H₂SO₄, Best. des Cu im Rückstand auf elektrolyt. u. des Fe auf gravimet. Wege ergab, daß bis zu 85% des vorhandenen S in CuS übergehen, Ggw. von Säure die Umwandlung stark verzögert, bei höherer Säurekonz. aber 10—30% des S nicht angegeben werden. Dieser fehlende S ist, worauf die Entstehung eines starken schwarzen Nd. mit NH₃ im sauren Filtrat hinweist, wahrscheinlich als aus der linken Seite des Gleichgew. CuSO₄ + H₂S ⇌ CuS + H₂SO₄ stammender H₂S in Lsg. gegangen. — Geschmolzenes u. feingepulvertes FeS reagiert in Abwesenheit von Säure nur in geringem Grad mit CuSO₄-Lsg., bei Ggw. von Säure verschiedener Konz. sind die S-Gehh. niedrig u. voneinander abweichend. (Vgl. auch PEARSON u. ROBINSON, C. 1928. II. 634.) (Journ. chem. Soc., London 1928. 813—14. Newcastle-upon-Tyne.)
BLOCH.

N. Miloslawski und W. Wepritzkaja, *Schnellbestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.* Vff. beschreiben die Methode von DE NOLLY (Ztschr. analyt. Chem. 1916. 585), die sie wegen ihrer Schnelligkeit u. Genauigkeit der Resultate bei C-Gehh. unter 1% empfehlen. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil [russ.] 3. Techn. Teil 31—35. Ukrain. Inst. f. angew. Chemie.)
RÖLL.

G. Spacu und J. Dick, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Mangans*. Auch Mangan läßt sich durch Zugabe von festem Ammonrhodanid u. Pyridin zur verd. Mn-Salzlsg. in der Kälte als $[\text{MnPy}_4](\text{SCN})_2$ krystallin. u. quantitativ fällen. Es wird mit wss., ammonrhodanidhaltigem Pyridin, sodann mit pyridin- u. ammonrhodanidhaltigem verd. u. absol. A. u. zum Schluß mit pyridinhaltigem Ä. gewaschen. Die ganze Best. dauert $\frac{1}{2}$ Stde. (Ztschr. analyt. Chem. 74. 188—91. Cluj [Rumänien], Univ.) WINK.

Walter Steyer, *Die potentiometrische Bestimmung von Silber als Ferrocyanid*. Vf. hat untersucht, wie sich K-, Na- u. Li-Ferrocyanid zur potentiometr. Best. von AgNO_3 -Lsg. eignen. Er fand, daß sich mit dem K-Doppelsalz keine genaue quantitative Best. durchführen läßt, mit der Na- u. Li-Verb. vielleicht unter gewissen Bedingungen. Da es jedoch schon Methoden zur potentiometr. Best. des Ag gibt, hätten die beiden letzteren Ferrocyanidmethoden nur Wert, wenn damit gleichzeitig noch andere Metalle bestimmt werden könnten. (Ztschr. analyt. Chem. 74. 108—13. Dresden, Techn. Hochsch.) WINKELMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

László Ekkert, *Beitrag zu den Farbenreaktionen des Atropins und einiger verwandter Verbindungen*. Man verwendet 5—10 mg Alkaloid, Atropin, Hyoscinamin, Homatropin, Novatropin u. 10 mg eines pulverförmigen Phenols (Phenol, Resorcin, Orzin, Pyrogallol, α, β -Naphthol, Brenzcatechin, Phloroglucin, Hydrochinon), läßt zum Gemisch 0,5—1 ccm konz. Schwefelsäure zufließen u. beobachtet die entstehenden vom Vf. beschriebenen Färbungen. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értésítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 171—74. Budapest, Univ.) BERLITZER.

James B. Conant, Norman D. Scott und W. F. Douglass, *Eine verbesserte Methode der Methämoglobinbestimmung*. Titantritartrat reduziert Methämoglobin zu Hb u. stört nicht die dann folgende Umwandlung in O_2Hb wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder Anthrahydrochinonsulfonat. Das Tartrat, das gegen O_2 sehr empfindlich ist, wird frisch aus dem Chlorid (20%ig.) u. einer 0,2-mol. Boraxlsg. die mit Natriumtartrat gesätt. ist, in N-Atmosphäre gemacht. Die Lsg. muß 2-fach mol. NaOH enthalten. Die Rk. ist innerhalb 5 Min. beendet. (Journ. biol. Chemistry 76. 223—27. Cambridge, Harvard Univ.) F. MÜLLER.

L. Solowjew, *Über die Genauigkeit der gasometrischen Stickstoffbestimmung in kleinen Blut- und Harnmengen mit Hilfe von Bromlauge und des Apparates von Borodin*. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 199—216. Leningrad, Bioch. Abt. Inst. für exper. Mediz.) MEIER.

Anneliese Hansen, Otto Riesser und Takuji Nagaya, *Colorimetrische Bestimmung der Milchsäure nach Mendel und Goldscheider. Physiologische Anwendungen*. Die colorimetr. Best. von Milchsäure im Blut nach MENDEL u. GOLDSCHIEDER (C. 1925. II. 1547) wird auf Gewebe übertragen. Hierzu wird das Gewebe mit einer frisch hergestellten Lsg. von Metaphosphorsäure 40—50 Min. enteiweißt, die filtrierte Lsg. mit Kupfer-Kalk entzuckert u. von der zentrifugierten Lsg. 0,5 ccm zur Best. verwendet. Die Zeit der Enteiweißung mit Metaphosphorsäure muß genau eingehalten werden; wärmebeständige Muskeln geben zu hohe Werte. Es werden vorläufige Analysen für schlagende Froschherzen sowie Gehirnschnitte (pro Best. 0,3—0,35 g) unter verschiedenen Bedingungen mitgeteilt. (Biochem. Ztschr. 196. 301—08. Greifswald, Pharmakol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

L. Jendrassik und A. Czike, *Bestimmung des Bilirubins im Blute*. (Ztschr. ges. exp. Medizin 60. 554—62. — C. 1928. I. 2192.) F. MÜLLER.

D. Raquet, *Bestimmung der Chloride im Blutserum*. Klärung erfolgt ebenso wie bei der Milch (vgl. C. 1928. I. 1468) mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + Zn-Acetat. — 10 ccm Serum + 100 ccm W. + 2 ccm $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. (15%ig.) mit 2 ccm 30%ig. Zn-Acetatlg. u. W. versetzen, filtrieren, Zufügen von HNO_3 + $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 u. titrieren mit NH_4CNS . — Zerstören der organ. Substanz ist unnötig. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 7. 487 bis 489.) L. JOSEPHY.

D. Raquet und M. Paget, *Bestimmung des Gesamtchlors und des leicht gebundenen Chlors im Magensaft*. Verf. ähnlich wie im vorst. Ref. Zur Best. des Gesamt-Cl-Geh. werden zu einer Mischung von 10 ccm Magensaft, 100 ccm W. u. 2 ccm 15%ig. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. 2 ccm einer 30%ig. Zn-Acetatlg. u. W. zugefügt u. nach dem Filtrieren mit HNO_3 u. $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. versetzt. Titrieren des AgNO_3 -Überschusses mit Rhodanidlg. u. Ferriammoniumsulfatlg. als Indicator. Zur Best. des Gesamt-Cl-Geh. minus der freien HCl wird der Rückstand des eingedampften Saftes (Erhitzen 1 Stde. lang auf 100°) in HNO_3 gel., $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. u. dann Zn-Acetat zugefügt u. wie vorher

verfahren. Die Resultate stimmten mit denen nach anderen Methth. überein. Die beschriebene Meth. hat den Vorzug, daß die organ. Substanz nicht zerstört zu werden braucht u. daß in der Kälte gearbeitet werden kann. Falls eine organ. Cl-Verb. vorhanden ist, muß diese sehr labil sein, da sie sich so leicht spalten läßt. (Journ. Pharm. Chim. [8] 7. 489—92.)

L. JOSEPHY.

Ernst Fried, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Serumeiweißkörper*. Mit Hilfe von gläsernen Siebfiltern mit Absaugvorr. u. passender Asbestfüllung wird das Gesamteiweiß nach Ausfällung durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 1—2 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Essigsäure auf 0,1 ccm Serum, das Globulin nach Ausfällung durch Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nach 5-facher Verd. mit W. u. Zentrifugieren bestimmt. Die Fehlergrenze ist unter 5%. (Ztschr. ges. exp. Medizin 60. 515—20. Wiener Landesheilanstalt „am Steinhof“.)

F. MÜLLER.

R. Vladesco, *Über die Bestimmung der Harnsäure in biologischen Flüssigkeiten*. In ein con. Glas gibt man eine gewisse Menge — a ccm — der mit Wolframsäure enteiweißten Fl. u. fügt 0,1 mg Harnsäure in wss. Lsg. hinzu. Ferner gibt man 1 ccm Phosphorwolframsäure u. 4 ccm einer gesätt. Na_2CO_3 -Lsg. hinzu. Nach 2 Min. fügt man aus einer Mikrobürette Cl-W. bis zur vollständigen Entfärbung zu. Man macht die gleiche Best. mit der doppelten Menge, also $2a$ ccm der zu untersuchenden Lsg. n ist die Anzahl ccm, die zur Entfärbung notwendig waren beim ersten Vers., m die Anzahl ccm die zur zweiten Entfärbung nötig sind, x ist die Menge Harnsäure, die bestimmt werden soll, dann ist $x = 0,1 m / (2n - m) a$. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 602—05. Bukarest, Tierärztl. Hochsch.)

REWALD.

Joseph Khouri, *Bestimmung von Oxalsäure in Blut, Urin und in Körperflüssigkeiten*. Klin. Arbeitsvorschrift modifizierter Oxalsäurebest.; die Oxalsäure wird nach Extraktion mit $\text{A.} + 10\%$ A. als Differenz zweier Harnstoffbest. colorimetr. bestimmt. (Bull. Soc. Chim. biol. 9 [1927]. 957—60.)

LOHMANN.

Joseph Khouri, *Experimentelle Untersuchungen über die Bestimmung der Oxalsäure als Harnstoffoxalat in Körperflüssigkeiten*. Antwort an Ch. O. Guillaumin. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf Fehlermöglichkeiten der Methode u. Anführung von Beleganalysen. (Bull. Soc. Chim. biol. 9 [1927]. 961—69.)

LOHMANN.

Paul Kuhn und Arnold Loeser, *Einfache Schnellmethode zum quantitativen Nachweis von organisch gebundenem Jod in Körperflüssigkeiten*. Die Methode eignet sich besonders für organ. Jodverb. im Blut oder anderen Körperfl., da gleichzeitig vorhandenes Cl durchaus nicht stört. Die Methode läßt sich schnell ausführen (Einzelbest. 20—30 Min.) u. liefert gute Resultate. Die abgewogene bzw. abgemessene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in einem Eisentiegel mit einem Gemisch von Soda u. Salpeter (1:2) vermengt u. zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird ausgekocht u. die Lsg. filtriert. Das k. Filtrat wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das Jod abscheidet — an der Braunfärbung der Lsg. zu erkennen. Es wird Chlf. zur Lsg. gegeben u. durchgeschüttelt, bis alles Jod vom Chlf. gel. ist. Darauf wird bis zur deutlichen Alkaleszenz festes primäres Na-Carbonat zugegeben u. mit $\frac{1}{100}$ -n. oder $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. in üblicher Weise titriert. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß 1 ccm Thiosulfatlsg. statt 1 ccm nur $\frac{1}{2}$ ccm Jodlsg. entspricht, wie sich aus den Beleganalysen erkennen läßt. Anscheinend ist dieses abweichende Verh. durch die Einw. des gebildeten Natriumnitrites auf das Thiosulfat verursacht. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 131. 262—67. Köln, Med. Klinik Lindenburg.)

MAHN.

Elemér Schulek und Aranka Stasiak, *Die Bestimmung des Jodgehaltes der Schilddrüsenpräparate*. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 183—87. Ungarisches Landesgesundheitsamt. — C. 1928. I. 2278.)

BERL.

R. Berg und M. Teitelbaum, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Jodkaliums in der Jodtinktur des D. A.-B. 6*. (Vgl. HERZOG u. SCHULZE, C. 1927. II. 1061.) Vf. erblicken in der relativ langen Bestimmungsdauer des KJ u. J in der Jodtinktur des D. A. B. 6 einen Nachteil der HERZOG-SCHULZESCHEN Methode. Sie modifizieren diese, indem sie nach beendeter Titration des freien J mit ca. 30 ccm Bzl. schütteln, sofort 10 ccm gesätt. Br-W. zugeben, 5—10 Sekunden kräftig schütteln u. unmittelbar darauf mit weiteren 10 ccm Br-W. versetzen, $\frac{1}{2}$ —1 Min. schütteln u. das freigemachte J unter kräftigem Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrieren (Dauer 4—5 Min.). Ist a die Zahl der zur Titration des freien J verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., b die für das Gesamtjod verbrauchte u. c das Gewicht der angewandten Jodtinktur, so ist $\% \text{ J} = (a \times 1,2692) : c$ u. $\% \text{ KJ} = \{ [b - a] \times 1,6602 \} : c$. In der Modifikation

von RUNGE (C. 1927. II. 1742) erblicken Vff. keinen Vorteil. (Pharmaz. Ztg. 72 [1927]. 1060—61. Königsberg i. Pr., Univ.) HARMS.

P. Manicke und **W. Poethke**, *Die Bestimmung des Jodkaliumgehaltes in der Jodtinktur des D. A.-B. G.* Nach Diskussion der bisher vorgeschlagenen Analysenmethoden werden zwei neue Methoden zur Best. des KJ in Jodtinktur angegeben, welche bequem, schnell u. sicher auszuführen sind. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 257 bis 261. Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.) PIEPER.

A. Kircher und **F. v. Ruppert**, *Chemische Beurteilung und Wertbestimmung der Arsenobenzole.* (Pharmaz. Zentralhalle 69. 17—18. — C. 1928. I. 1558.) L. JOS.

Elemér Schulek und **Gábor Vastagh**, *Die Bestimmung des Novocains und Codeins nebeneinander.* 50 ccm der Lsg., die von beiden Basen je 40 mg enthält, wird mit 1 ccm 10%ig. NH₃ versetzt, dann 5—6-mal mit Chlf. ausgeschüttelt, die Auszüge filtriert, das Lösungsm. abdestilliert, der Rückstand zur Trockne eingedampft, in neutralisiertem abs. A. aufgelöst, ein Überschuß von $\frac{1}{50}$ -n. HCl zugegeben u. mit $\frac{1}{50}$ -n. NaOH zurücktitriert. Dann wird doppelt soviel NaOH hinzugefügt, als der zur Neutralisation erforderlichen Säuremenge entspricht, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt, 1 ccm Ammoniak zugegeben u. 5—6-mal mit Chlf. ausgeschüttelt. Dann dampft man zur Trockne ein, leitet durch den Kolben auf dem Wasserbad eine Stunde lang Luft hindurch, löst den Rückstand in 10 ccm absol. A. u. titriert das Codein wie oben beschrieben. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 188—91. Ungar. Landesgesundheitsamt.) BERLITZER.

E. Schulek und **G. Vastagh**, *Die chemische Untersuchung der mit Tragant bereiteten Paraffinölemulsionen.* (Pharmaz. Zentralhalle 69. 275—76. — C. 1928. I. 2524.) PIEPER.

Pál Rózsa, *Über die gravimetrische Bestimmung des Colocythingehaltes im Extractum colocythidis.* Zur Gravbest. des Extraktes dient folgende Methode: 1 g davon wird 2-mal mit je 5 ccm Ä. gewaschen, in gelinder Wärme in 20 ccm konz. A. gelöst, mit 2 g Tierkohle auf dem Wasserbad bis zum Sieden erwärmt, filtriert, zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand in 50 g Chlf. gelöst u. das Lösungsm. verdampft. Der Rückstand wird in 20 ccm destilliertem W. gelöst, 0,5 g BaSO₄ dazugegeben, die Fl. filtriert, eingedampft bis zur Trockne u. bei 50—60° bis zur Gewichtskonstanz weitergetrocknet. Vf. erhielt aus dem Fruchtfleisch 25—30% Extrakt mit durchschnittlich 6% Colocythin. Am wenigsten Extrakt wurde aus den Samen erhalten. (Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. Ungar. pharmaz. Ges.] 4. 196—207. Budapest, Univ.) BERLITZER.

University Patents Inc., New York, übert. von: **Theodore F. Zucker**, New York. *Verfahren zur Bestimmung des physiologischen Wertes von Heil- und Arzneimitteln.* Eine quantitative Best. des physiolog. Wertes von solchen Stoffen, die stimulierend auf die Absorption des Magensaftes im Magen wirken, z. B. von antirachit. Stoffen, wie Lebertran, wird in der Weise durchgeführt, daß zunächst durch eine geeignete alkal. Rachitis erzeugende Ernährung bei Tieren (Ratten) die Fäces auf einen bestimmten p_H-Wert eingestellt werden. Durch Zugabe bestimmter Mengen von antirachit. Stoffen zur Nahrung wird eine Veränderung des p_H-Wertes der Fäces bewirkt, aus der man durch Vergleich mit der Wrkg. einer bereits bekannten Substanz den antirachit. Wert schnell u. quantitativ bestimmen kann. (A. P. 1 563 134 vom 26/11. 1923, ausg. 24/11. 1925.) RADDE.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Juliá Sauri, *Das Blei als Auskleidungsmetall für Apparate der chemischen Industrie.* Es werden die Möglichkeiten der Anwendung von Pb als Auskleidung u. die techn. Verff. zur Herst. solcher Auskleidungen (Metallspritzverf., direktes Verf.) besprochen. (Química e Industria 5. 117—21.) R. K. MÜLLER.

S. Libinson, *Die Anwendung der Troutonschen Regel bei der Berechnung von Oberflächenkühlern, die unter Atmosphärendruck arbeiten.* (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 5. 23—25.) RÖLL.

Vilém Lövy, *Über Wärmeisolatoren.* Beginn einer Artikelserie, in welcher das gesamte Problem der therm. Isolierung mit besonderer Berücksichtigung der in der chem. Industrie vorkommenden Fälle behandelt werden soll. Der vorliegende Teil

gibt die Hauptgleichungen der Wärmeleitung durch eine Wand u. ein Beispiel über den Einfluß von Isolationsschichten auf die Wärmeverluste bei Kesselheizung. (Chemický Obzor 3. 37—40.)

TOMASCHEK.

Robert Billardon, *Die neuen Fortschritte der Kälteindustrie*. (Vgl. C. 1928. II. 376.) Gefrierfll. — NH_3 , CO_2 , SO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, *n*- u. iso-Butan —, ihre physikal. Konstanten u. sonstigen Eig. Erzeugung niedriger u. sehr niedriger Temp. Zukunft der Kälteindustrie in Frankreich. Entropiediagramme von CH_4 u. C_2H_6 . (Technique mod. 20. 447—51. Compagnie de Constructions mécaniques, Procédés Sulzer, Service frigorifique.)

WOLFFRAM.

Oscar Peters, Chemnitz, Sa., *Selbsttätiger Abfüllheber für alle, namentlich ätzende Flüssigkeiten* mit einem zwischen der Ansaugvorr. (Mund, Saugball, Vakuumpumpe u. dgl.) u. dem zu entlüftenden Heberrohr luftdicht eingeordneten Schwimmerventil, dad. gek., daß diese Ansaugvorr. mit Schwimmerventil ohne Einschaltung eines Dreiveghahnes dicht am Scheitelpunkt des Heberrohres angebracht ist. (D. R. P. 461 441 Kl. 12 f vom 23/10. 1926, ausg. 23/6. 1928.)

KAUSCH.

Johns-Manville, Inc., New York, übert. von: **Leslie Alonzo Baldwin**, St. Louis, Missouri, *Deckel an Lagerbehältern für flüchtige Flüssigkeiten und Gase*. Zur Verhinderung von Verdunstungsverlusten bei Metallbehältern für z. B. Petroleum oder andere flüchtige Brennstoffe werden diese Behälter mit an Zeichnungen genau erläuterten Deckeln versehen, die aus mehreren Schichten geeigneten Materials — Wärmecisolerierstoffe, mit Asphalt oder Wasserglas getränktes Papier, wasserdichter Asphaltasbest, sandhaltige Asbestschichten u. a. — zusammengesetzt sind. (E. P. 224 860 vom 21/7. 1924, Auszug veröff. 14/1. 1925. A. Prior. 16/11. 1923.)

RADDE.

I. Traube, Charlottenburg, *Trennung organischer Stoffe*. Das Verf. beruht auf der Veränderung der Netzfähigkeit von in W. unl. Stoffen bzw. der Veränderung der Oberflächenspannung, u. benutzt die von der Flotation her bekannten „Flotationsgifte“, besonders *Kolloide*, wie Albumin, Saponin, Leim, Gelatine, Galle, Zellstoffablauge, Melasse u. a. Beispielsweise sinkt beim Rühren gleicher Teile *Anthracen* u. *Alizarin* in W. unter Zusatz geringer Mengen Albumin das Alizarin zu Boden, während das Anthracen an der Oberfläche schwimmt. Dasselbe ist der Fall bei Mischungen von *Azoxybenzol* u. *Carbazol*. Auch Öle lassen sich so von organ. festen Stoffen trennen, wie 10—20% Öl enthaltendes *Naphthalin*, wobei das letztere zu Boden sinkt. (E. P. 232 041 vom 15/10. 1923, ausg. 7/5. 1925.)

RADDE.

Fernand Guignié, Frankreich, *Filter für Vergaser usw.*, bei dem der Flüssigkeitszulauf über dem ablauf u. ein Sieb auf dem letzteren angeordnet ist. (F. P. 638 358 vom 2/12. 1926, ausg. 23/5. 1928.)

KAUSCH.

Jacques Duclaux, Paris, *Vorrichtung zum fabrikmäßigen Herstellen von Ultrafiltermembranen mit Gewebereinlage*, dad. gek., daß die zwischen dem die Schieftfl. enthaltenden Behälter u. der die Koagulierungsfl. enthaltenden Wanne eingeschaltete Führungswalze ständig mit Koagulierungsfl. angefeuchtet bzw. getränkt gehalten wird, um ein Festhaften des Bandes zu verhindern. (D. R. P. 462 038 Kl. 12 d vom 2/9. 1923, ausg. 4/7. 1928.)

KAUSCH.

Hertha Möller, **Arnold Luyken**, **Gertrud Luyken**, **Ernst Luyken**, **Nora Lamping**, Brackwede, Westf., **Ilse Vogg-Castendyk**, Dornach b. Basel, **Irmgard Freude**, **Magdeburg**, **Fritz-Karl Castendyk**, **Bielefeld**, **Hendrich Luyken**, **Gerda Luyken**, **Elisabeth Luyken** und **Johann Luyken**, Reinbek, *Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Schwebekörpern aus elektrisch isolierenden, insbesondere gasförmigen Flüssigkeiten*, Verf. nach D. R. P. 277 091, 1. dad. gek., daß die in an sich bekannter Weise in den Hochspannungsstromkreis eingebaute Funkenlöscheinrichtung derart ausgestaltet u. bemessen wird, daß ein zwischen den Elektroden oder zwischen den Polen einer Hilfsfunkenstrecke überschlagernder Funken selbsttätig in hinreichend kurzer Zeit erlischt, so daß er nicht zur Bldg. eines dauernden Lichtbogens führen kann. — 2. dad. gek., daß die Funkenlöscheinrichtung in einem besonderen Hochspannungswiderstande von solcher Größe besteht, daß durch ihn ein im Vergleich zur benutzten Hochspannung beträchtlicher Spannungsabfall erzielt wird. — 3. dad. gek., daß als Vorschaltwiderstand zur Stabilisierung der elektr. Entladung ein an sich bekannter Widerstand gewählt wird, der mit zunehmender Stromstärke selbständig zu- u. gegebenenfalls mit abnehmender Stromstärke selbsttätig abnimmt. — 4. Verf. mit in den Hochspannungsstromkreis eingebautem Hilfswiderstand u. einer Hilfsfunkenstrecke, dad. gek., daß als (funkenlöschender) Hilfswiderstand eine in Hintereinander-

schaltung mit dem Schwebekörperabscheider — vorzugsweise außerhalb des letzteren — angeordnete, an sich bekannte Hilfsionentrecke (beispielsweise eine veränderliche Funkenstrecke) benutzt wird oder eine an sich bekannte Vakuumentladungsröhre mit im wesentlichen positiver Charakteristik u. Sättigungsstromgrenze. — 5. Vorr. mit gruppenweise getrennt gespeisten, parallel geschalteten Ausströmerelementen, deren maximale Betriebsstromsumme die Labilitätsgrenzstromstärke überschreitet, dad. gek., daß die Ausströmerelemente in solcher Zahl, Abmessung oder Anordnung zu je einer der (parallel geschalteten) Gruppen derart zusammengefaßt oder abgeteilt u. gut leitend miteinander (unter Vorschaltung eines gemeinsamen Funkenlöschorgans) verbunden werden, daß die Summen ihrer maximalen Betriebsstromstärken gleich oder kleiner sind, als die Labilitätsgrenzstromstärke in einer in der zu behandelnden Fl. befindlichen Disruptivfunkenstrecke, insbesondere zwischen einem Ausströmer u. der zugehörigen Ausscheidungelfläche, beträgt. — Weitere 7 Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 461 883 Kl. 12 e vom 23/10. 1919, ausg. 3/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 277 091; C. 1923. II. 450.) KAUSCH.

Wiegand Braun, Neuwied a. Rh., *Trocknen von Bims*, dad. gek., daß zur Aufrechterhaltung der Adsorptionsfähigkeit der Bims abwechselnd einer Vakuum- u. einer Spannungstrocknung mit Wärmestufung unterworfen wird, so daß eine Sinterung verhindert wird. (D. R. P. 462 029 Kl. 82 a vom 15/9. 1926, ausg. 4/7. 1928.) KAUSCH.

Richard Mayerhofer-Höllingen, Mährisch-Ostrau, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung eines Isoliermaterials*. (D. R. P. 461 663 Kl. 39 b vom 27/2. 1925, ausg. 26/6. 1928. — C. 1928. I. 770 [F. P. 629 523].) FRANZ.

J. A. Maffei Akt.-Ges., München, *Rückkühler*. (D. R. P. 461 944 Kl. 17 e vom 16/9. 1925, ausg. 29/6. 1926.) KAUSCH.

Elias Wirth-Frey, Aarau, Schweiz, *Ortsfeste Absorptionskältemaschine mit periodischem Betrieb*. (D. R. P. 461 745 Kl. 17 a vom 27/4. 1923, ausg. 30/6. 1928.) KAUSCH.

Société Anonyme pour l'Exploitation des Procédés Maurice Leblanc-Vickers, Paris, Frankreich, *Neuerungen an Kohlensäure-Kompressions- und Kondensations-Kältemaschinen*. Zur Erzielung besserer Wirksamkeit von Kältemaschinen, besonders in h. Ländern, wird in einem besonderen, mit einer Saugleitung verbundenen Kessel das eingespritzte Kühlwasser durch die eintretende teilweise Verdampfung stark abgekühlt u. darauf der Kältemaschine wieder zugeführt. Durch Einschaltung einer zweiten, ähnlichen Vorr. werden noch bessere Wrkgg. erzielt. (E. P. 244 059 vom 2/11. 1925, Auszug veröff. 27/1. 1926. E. Prior. 2/12. 1924.) RADDE.

Stratmann & Werner, Deutschland, *Kälteflüssigkeit mit niedrigem Erstarrungspunkt*. Man fügt unter Druck zu einer MgCl₂-Lsg. (32 Bé.) von 18°, die mit großer Geschwindigkeit durch ein Zweigrohr zirkuliert, eine Lsg. von kryst. CaCl₂ (41,3° Bé.), die am besten bis zu 65° erhitzt ist. (F. P. 637 898 vom 19/7. 1927, ausg. 10/5. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallkatalysatoren*. Man scheidet Metalle (Ni, Cu, Co) in feinzerteilter Form aus wss. Lsgg. von Metallsalzen ab in Ggw. von Kieselsgur, Kieselsäuregel oder Holzkohle. (E. P. 281 218 vom 5/5. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. Prior. 27/11. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallkatalysatoren*, bestehend aus Ni, Co, Cu oder Gemischen dieser, die man durch Behandeln von ammoniakal. Lsgg. dieser Metalle mit H₂ erhält. (E. P. 282 410 vom 14/12. 1927, Auszug veröff. 15/2. 1928. Prior. 14/12. 1926. Zus. zu E. P. 281 218; vorst. Ref.) KAUSCH.

Kurt Drews, Verdichtete und verflüssigte Gase. Halle <Saale>: W. Knapp 1928. (VII, 347 S.) gr. 8°. = Monographien über chemisch-techn. Fabrikationsmethoden. Bd. 44. nn. M. 21.50; geb. nn. M. 23.50.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Victor Froboese, *Das Blei in der Atemluft industrieller Betriebe*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 175.) Die Größe der Pb-Verflüchtigung bei der Bearbeitung mit Flammen. Methodik der Verss. in industriellen Großbetrieben bei verschiedenen App. für homogene Verbleiung, teils unter Anwendung von Lötwasser, teils nach vorheriger Verzinnung. Best. des Pb in den Filtern. Ergebnis: Der beste Gesundheitsschutz wird dadurch erzielt, daß man die während der Bearbeitung von Pb mit Flammen stets mehr oder minder Pb-haltige Atemluft an der Entstehungsstelle von der Einatmung ausschließt,

z. B. durch die Frischluftmaske. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 15. 167—72. Berlin, Gewerbehygien. Labor. d. Reichsgesundheitsamts.) WOLFFRAM.

G. Lutz, *Die Giftigkeit der Thalloverbindungen*. Unter Hinweis auf die von TELEKY mitgeteilten schweren Augenschädigungen von TI-Arbeitern (Netzhaat-ablösung, Erblindung) u. die steigende Verwendung von TI-Verbb. als Entnaarungsmittel sowie zur Schädlingbekämpfung hebt Vf. hervor, daß TI u. seine Verbb. zwar seit langem als giftig bekannt, trotzdem aber nicht auf der Liste der Gifte verzeichnet u. im freien Handel erhältlich sind. Vf. prüfte die Giftigkeit der frei käuflichen TI-Verbb. — außer metall. TI besonders Tl_2CO_3 , $TlCl$, Tl_2SO_4 , $TlCl_2 \cdot H_3O_2$ u. $TlNO_3$ — planmäßig an Kaninchen u. Meerschweinchen durch subcutane Applikation sowie Einreibung mit TI-Salben u. berichtet eingehend über den klin. Verlauf der Erkrankungen. Ergebnisse: Typ. kumulierende Wrkg., sehr langsame Ausscheidung wie bei Pb-Verbb., hauptsächlich das Zentralnervensystem geschädigt. Zur Verhütung der Aufnahme durch die intakte Haut (wie Hg-Verbb.) geeignete Schutzkleidung für die Arbeiter erforderlich. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 15. 172—74. Stuttgart.) WOLFFRAM.

—, *Zwei Todesfälle industrieller Silikosis. Scheuerpulver als Ursache*. Weibliche Arbeiterinnen starben an den Folgen des ständigen Einatmens von SiO_2 -haltigem Pulver beim Einpacken. Die näheren Umstände werden beschrieben. (Chem. Age 19. 5.) WILKE.

H. Ilzhöfer, *Vergleichende Untersuchungen über Schwefelkohlenstoff und Salforkose*. Die Verringerung der Explosionsgefahr bei Salforkose (Gemisch von CS_2 , Brennspritus, W. u. Zusätzen) beruht nach Vf. darauf, daß infolge der Wasserverdunstung bei der Verbrennung die Temp. niedrig bleibt, daß der Wasserdampf die Explosionsgefahr vermindert u. daß endlich die Schwimmerschicht ein Fortschreiten der Explosion nach dem CS_2 mehr oder weniger hemmt. (Arch. Hygiene 99. 136—42. München, Univ.) GROSZFELD.

Henry Field Smyth und Henry F. Smyth jr., *Gefahren der Spritzfärbung gemäß den Feststellungen des pennsylvanischen und nationalen Sicherheitsrats*. Vf. erörtern grundlegend die Gefahren, welche der Gesundheit der Arbeiter in den Industrien drohen, die mit Spritzpistolen oder auf andere Art Farbstoffe u. dgl. in fein verteiltem Zustande versprühen oder verstäuben, insbesondere Lacke u. ähnliche Stoffe mit leicht flüchtigen u. event. giftigen Lösungsmm., Farben u. Emailen mit Geh. an Pb, Terpentin, Mineralspritus usw., Glasschmelzen mit mehr oder weniger Pb oder giftigen Pigmenten u. besonders mit Si-haltigen, Lungengeschwülste erzeugenden Stoffen. Eingehend werden die chem. Methoden zur Best. der Konz. von Bzl.-Dampf in Luft u. der sonst in Betracht kommenden Substanzen, die medizin. Blut- usw. -Unterss., die Krankheitsbilder, die gebräuchlichen Apparaturen u. die erforderlichen Schutzmaßnahmen, wie Lüftung, Staubabsaugung, Atemschutzmasken, regelmäßige ärztliche Unterss. usw., besprochen. (Journ. ind. Hygiene 10. 163—214.) WOLFFRAM.

W. Kirejew, *Die Wirkung der Gasmasken*. II. (I. vgl. C. 1928. I. 1447.) Theoret. Ableitung der Beziehungen zwischen Korngröße u. Schichtdicke des Adsorbens, Durchströmungsgeschwindigkeit u. Konz. des zu entfernenden Gases, Temp. u. Arbeitsbedingungen zu Wirkungsgrad u. -dauer einer Gasmasken. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 27—34.) RÖLL.

Ed. Fischer, *Neue Anwendungen der Kohlensäure als Feuerlöschmittel*. Angaben über Trockenfeuerlöcher, bei welchen Löschpulver (Natriumbicarbonat) u. gasförmige Kohlensäure gleichzeitig wirken, u. über App., welche feste Kohlensäure als Löschmittel benutzen, nebst Schilderung ihrer Anwendung bei Generatorbränden in elektr. Kraftwerken u. in anderen feuergefährlichen Betrieben. (DINGLERS polytechn. Journ. 343. 109—11. Berlin.) BLOCH.

IV. Wasser; Abwasser.

H. K. Bell, *Der Entwurf und die Bauart von kleinen Filteranlagen*. Vf. bespricht auf Grund seiner Erfahrungen die Planung u. den Bau von Filteranlagen zur Versorgung von Orten. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 19. 653—64. Lexington [Ky.].) WOLFFRAM.

J. Tillmans, Paul Hirsch und Heinz Grohmann, *Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entmanganung von Trinkwasser*. II. Weitere Versuche über die adsorbierende Wirksamkeit von Braunstein und die Abhängigkeit des Ausmaßes der Ad-

sorption von der Beschaffenheit des Braunsteins. (I. vgl. C. 1927. I. 1507.) Nach Besprechung der neueren Arbeiten gleicher Richtung von GELOSO (C. 1927. II. 80), CHATTERJI u. DHAR (C. 1923. III. 967) u. SEN (C. 1926. I. 3390) berichten Vf. über eingehende Verss. zur Aufklärung der beiden Teilvorgänge: a) Adsorption von Mn⁺⁺ u. b) Oxydation von MnO₂. a) Adsorptionswrkg. von MnO₂ gegen NaOH, Ba(OH)₂, NaHCO₃ u. Na₂CO₃, Rolle des vom Braunstein gebundenen W. beim Adsorptionsvorgang, Abhängigkeit der Adsorption von der Oberfläche des Braunsteins, katalyt. Wirksamkeit von Braunstein auf H₂O₂. Ergebnisse: 1. Ähnlich wie Mn⁺⁺ nimmt Braunstein auch Na₂O (u. BaO) nicht zu n. chem., sondern zu Adsorptionsverb. aus verd. wss. Lsgg. von NaOH, NaHCO₃ u. Na₂CO₃ auf, wachsend mit steigender OH-Ionenkonz. 2. Die Adsorptionskraft gegen Mn⁺⁺ fällt mit Abnahme des Wassergeh., nach Entwässerung keine Wiederaufnahme von W. 3. Bei gleichartigem Braunstein ist die Adsorption der Oberfläche proportional, mit Feinheit der Körnung steigend, also nicht allein von der Gewichtsmenge abhängig. 4. Bei gleichartigem Material ist die Zeit für katalyt. Zers. bestimmter H₂O₂-Mengen nahe proportional der Oberfläche. Nur bei derselben Braunsteinart verlaufen Adsorption u. katalyt. Wrkg. annähernd parallel, beide nehmen mit steigender Beladung des Braunsteins mit Mn⁺⁺ ab. — Folgerung für die Praxis. — b) Verss. über rein chem. Oxydation von Mn⁺⁺ zu Braunstein, Bedeutung der Mn verarbeitenden Mikroorganismen für die Entmanganung. Ergebnisse: 1. Von Braunstein adsorbiertes Mn⁺⁺ kann rein chem. durch in W. gel. O₂ oxydiert werden. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von pH u. O₂-Geh. infolge Vers.-Schwierigkeiten nicht studierbar. 2. Die Mn verarbeitenden Mikroorganismen fördern Oxydation des adsorbierten Mn⁺⁺ u. damit Entmanganung wesentlich durch Beschleunigung, gewissermaßen als biolog. Katalysatoren. 3. Das infolge hydrolyt. Spaltung in Mn-haltigem W. stets etwas vorhandene Mn-Hydrat wird von der SiO₂ der Kieskörner nur ganz gering, analyt. nicht nachweisbar, absorbiert u. ist in wss. Lsg. bei der im Trinkwasser vorkommenden H₂-Ionenkonz. durch O₂ nicht oxydierbar, wohl aber gemäß der Entmanganungspraxis als Adsorptionsverb. Dies bewirkt Regeneration der Adsorptionskraft des Sandes u. Bldg. des Manganosalz besser als SiO₂ adsorbierenden Braunsteins, wenn auch nur in winzigem Maße. Wird so die Braunsteinmenge allmählich von selbst bis zu einem gewissen Betrag gesteigert, so erfolgt durch erhöhte Mn-Adsorption deutliche u. dauernde Abnahme des Mn-Geh. im W. bis zu völlig n. Entmanganungswrkg. — Folgerungen für die Praxis. (Gas- u. Wasserfach 71. 481—87. 515—19. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. f. Nahrungsmittelchemie.)

WOLFFRAM.

H. W. Clark, *Jod bei den öffentlichen Wasserversorgungsanlagen von Massachusetts.* Vf. berichtet über Unterss. zur Ermittlung des J-Geh., die während 2 Jahren in einem großen Teil der 219 Anlagen für öffentliche W.-Versorgung des Staates Massachusetts seitens des Ministeriums für Volksgesundheit vorgenommen wurden. Der Geh. schwankte bei den Oberflächenwassern von 0—6,33, bei den Grundwassern von 0 bis 4,03 Teilen in 1 Billion. Von Einfluß waren auch die Jahreszeiten u. die besonderen örtlichen Umstände. Die geolog. Verhältnisse des Staates wie allgemein die Vorkk. von J in der Natur werden eingehend erörtert. (Journ. New England Water Works Assoc. 42. 132—36. Massachusetts Department of Public Health.) WOLFFRAM.

Max Prüß, *Die wirtschaftliche Bedeutung der Faulgasverwertung bei der Schlammzersetzung.* Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsunters.; Unters. des freistehenden u. oben offenen, des mit Erde eingeschütteten u. mit Holzbohlen abgedeckten u. eines freistehenden, allseitig gut gegen Wärmeverluste isolierten Faulbehälters; Vergleich der Wirtschaftlichkeit der 3 Behälterbauarten; Ausnutzung billiger Abfallwärme zur künstlichen Beheizung der Schlammfäulräume; Ersparnisse bei der künstlichen Beheizung beim Fehlen von Abwärme; wirtschaftlicher Vergleich zwischen der künstlichen Faulraumbeheizung u. der natürlichen Schlammraumbeheizung durch das Abwasser. (Gesundheitsing. 51. 439—44. Essen, Abwasseramt der Emschergenossenschaft.)

WOLFFRAM.

Willem Rudolfs, *Einfluß von Salz auf die Schlammzersetzung.* Auf Grund umfassender Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß Zusatz von 5 g Salz auf 1 l Kloaken-schlamm die Zers. desselben kaum bemerkenswert beeinflusst, durch größere Mengen aber die Zerstörung der flüchtigen Stoffe u. die gesamte Gaserzeugung wesentlich gesteigert wird. Die Zus. des Gases wechselt je nach Salzzusatz erheblich, mit den größten Mengen wird prakt. kein CH₄ erzeugt. Gemische von Salz u. Sulfaten scheinen etwas anreizend zu wirken. (Publ. Health Reports 43. 874—81. New Brunswick

[N. J.], New Jersey Agricultural Experiment Station, Departm. of Sewage Disposal.) WOLFFRAM.

A. W. Crouch, *Verwendung von Uraninfarbstoff bei der Aufsuchung unterirdisch verlaufender Gewässer*. Anlässlich von Verss. zur Ermittlung des Verbleibs eines unterirdisch weiter verlaufenden Gewässers u. seines Zusammenhanges mit anderen erwies sich Uranin-Teerfarbstoff als besonders geeignet u. wesentlich ausgiebiger als $KMnO_4$. Beschreibung der Verss. u. Ausführungsvorschriften. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 19. 725—28. Mc Minnville [Tenn.], Tennessee Electric Power Co.) WOLFFRAM.

F. W. Sperr jr., **W. H. Fulweiler**, **F. E. Daniels** und **O. O. Malleis**, *Prüfung von Wasser nach der Chlorung auf Phenolgeschmack und -geruch*. (Publ. Health Reports 43. 881—82. Pittsburgh [Pa.]. — C. 1928. II. 95.) WOLFFRAM.

I. Minkewitsch, *Experimentelle Studien zur Frage über die Indolgärungs-methoden zur Bestimmung des Colititers im Trinkwasser*. Durch eingehende Verss. zur Prüfung der neueren Methoden, welche den Nachweis fakaler Verunreinigung von W. durch Best. des Titers von *Bact. coli* nach EIJKMAN-BULIR mit Hilfe der charakterist. biolog. Indolbildg. vereinfachen wollen, stellte Vf. fest, daß diese Aufgabe bisher nicht völlig gel. ist. Als empfindlichste u. genaue Methode erwies sich die Gärungsprobe von BULIR, als deren sehr nützliche Ergänzung die Indolprobe von GERSBACH empfehlenswert ist. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. 2. Abt. 73. 338—46. Leningrad, Hygien. Inst. d. Militärmediz. Akad. u. Abt. f. vergl. Pathologie d. Staatsinst. f. experim. Mediz.) WOLFFRAM.

V. Anorganische Industrie.

René Moritz, *Studie über die Apparatur der Schwefelsäurefabrikation*. (Moniteur Produits chim. 11. Nr. 110. 4—10. Nr. 111. 1—9.) SCHOLZ.

N. Juschkewitsch, *Die Gewinnung von Ammoniak durch direkte Synthese*. I. Vf. gibt eine eingehende Zusammenstellung der Daten über die Weltproduktion u. die Produktion der einzelnen Staaten an *synthet. NH₃*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 18—23.) RÖLL.

W. Denisow, *Über den Ammoniakkreisprozeß*. An Hand von in der Praxis gesammelten Daten stellt Vf. Kalkulationen über die Wirtschaftlichkeit des „Kreisprozesses“ zur NH_3 -Gewinnung aus Kokereigasen nach FOKIN (C. 1926. I. 3372) an u. erörtert die Möglichkeit der Gewinnung des bei diesem Verf. verlorengehenden fixen NH_3 im Teerwasser. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 13—18.) RÖLL.

W. Donat, *Konzentration von Salpetersäure in einer Anlage nach Valentiner*. Betriebsergebnisse u. Kostenberechnungen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 216—18.) RÖLL.

H. M. Lawrence und **F. D. de Vaney**, *Flotation von geringwertigem Phosphatgestein*. Die Gewinnung des Phosphatgesteins aus den Erzen in Florida ist eine einfache Wasch- u. Siebarbeit. Bei diesem Waschen gehen aber die feineren Anteile verloren. Die Laboratoriumverss. haben noch zu keiner industriell verwertbaren Methode geführt. Ölsäure u. Natriumoleat wurden dabei als selektiv wirkende Mittel benutzt. (Engin. Mining Journ. 125. 1058—59. Tuscaloosa [Ala.] u. Rolla [Mo.], Bureau of Mines.) WILKE.

W. G. Hubler, *Graphitkonzentration im südlichen Kalifornien*. Die Einrichtung der Fabrik in den Verdugo Hills, die mit einem kombinierten Flotations- u. Siebreinigungsverf. arbeitet, wird kurz skizziert. (Engin. Mining Journ. 125. 1059—60. Glandale [Calif.], Standard Graphite Corp.) WILKE.

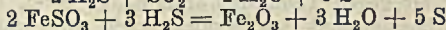
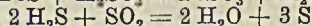
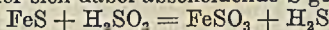
W. Iljinski und **G. Klebanowa**, *Die Gewinnung von Glaubersalz aus einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Natriumchlorid*. Nach einer Übersicht über die einschlägige Patentliteratur erörtert Vf. an Hand eigener Verss. die Möglichkeit der rationellen Gewinnung von Na_2SO_4 aus dem „Sel mixte“ der Meersalinen. „Sel mixte“ ist das bei einer Konz. der Salinenlange von 32,5 bis 35° Bé. ausfallende Gemisch von $NaCl$ (ca. 55—60%) u. $MgSO_4$ (ca. 40—45%). Nach den Ergebnissen der Unters. des Lösungsdiagramms des Systems $NaCl-MgSO_4-H_2O$ geben Vf. folgendes Verf. als das vorteilhafteste zur Na_2SO_4 -Gewinnung an: Das während des Sommers bei der Herst. konz. $MgCl_2$ -Laugen ausfallende Sel mixte wird im Herbst in denselben Salinen-teichen in Meerwasser gel. Bei Abkühlung auf 0° scheiden sich bis zu 20% des Gewichtes von Sel mixte an Na_2SO_4 aus. Die Mutterlauge wird abgelassen; das Na_2SO_4

kann ohne weitere Behandlung verwendet oder aber nach erneuter Auflösung im Sommer wasserfrei kristallisiert erhalten werden. — Umfangreiche Tabellen u. Diagramme der Löslichkeitsverhältnisse der Salzpaare siehe Original. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 3—10. Salz-Forschungsstation, Krim, u. Elektrochem. Lab. d. Inst. für angew. Chemie.) RÖLL.

G. Malcolm Dyson, *Die Gewinnung und Anwendungen von Thorium*. Bei Th-reichen Mineralien wird zuerst handsortiert, dann mit H₂SO₄ behandelt, die ganze M. in gußeisernen Pfannen zur Trockne erhitzt, worauf das Th mit anderen metall. Verunreinigungen mittels verd. HNO₃ ausgezogen wird. H₂S entfernt die schweren Metalle, in dem Filtrat wird Th u. die seltenen Erden mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalate werden in Sulfate übergeführt u. die pastöse M. der Sulfate wird in eiskaltem W. gel. Beim langsamen Erwärmen auf 20° scheidet sich das Thoriumsulfatoctohydrat kristallin. ab. Das Krystallisieren kann öfters wiederholt werden. Die Behandlung der Th-armen Mineralien ist schwieriger u. wird oft als Geheimnis gehütet. Nach einer mechan. Konzentrierung folgt als erste chem. Behandlung die Entfernung des P. So wird z. B. roher Monazit mit 1,1 Teilen Petroleumkoks, 0,8 Teilen Kalk u. 0,15 Teilen Flußspat in einem elektr. Ofen erhitzt, der zur P-Gewinnung eingerichtet ist. Der Rückstand enthält CaC₂, das mit W. zersetzt wird. Das Acetylen wird verwertet. Der mit W. behandelte Nd. kann dann wie die Th-reichen Mineralien behandelt werden. Zur Herst. von metall. Th wird das Verf. von J. W. MARDEN u. H. C. RENTSCHLER (C. 1927. II. 734) benutzt. (Chem. Age 19. Monthly Metallurg. Sect. 2—3.) WILKE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Frankenburg** und **Christian Steigerwald**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd* aus H₂ u. O₂ enthaltenden, mit Metaldampf beladenen Gasen oder Dämpfen in strömendem Zustand durch Bestrahlung mit einer Metaldampflampe, dad. gek., daß man die Konz. des O₂ in diesen Gasen niedrig, zweckmäßig kleiner als 5%, oder die Strömungsgeschwindigkeit hoch wählt oder beide Maßnahmen gleichzeitig anwendet. (D. R. P. 461 635 Kl. 12 i vom 7/1. 1927, ausg. 25/6. 1928.) KAUSCH.

Raymond F. Bacon, Brouxville, N. Y., *Schwefel aus Eisensulfiden*. FeS wird mit H₂SO₄ behandelt u. der sich dabei abscheidende S gewonnen:



(A. P. 1 672 924 vom 13/4. 1927, ausg. 12/6. 1928.)

KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig, *Schwefelsäure*. In einem SO₂-Kontaktapp. findet die Oxydation der SO₂ in mehreren Stufen unter Einschaltung einer Abscheidung der SO₃ zwischen je zwei Stufen statt. Die Reaktionswärme jeder Stufe wird zum Erhitzen der Kammer der nächsten Stufe verwendet. Die Umsetzung wird in jeder Stufe derart geregelt, daß sie genügend Hitze für eine folgende Stufe erzeugt. (E. P. 289 879 vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 5/5. 1927.) KAUSCH.

Johannes Antonius Lebumus van der Lande, Deventer, *Technische, Persulfat enthaltende Gemische*. Man setzt zu Persulfaten ein trocken bleibendes Mittel (Calciumpyrophosphat). (Holl. P. 18 107 vom 18/10. 1924, ausg. 15/6. 1928.) KAUSCH.

Wallace L. Chandler, East Lansing, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Jod in äußerst fein verteilter Form*, Ausführungsform des Verf. gemäß D. R. P. 458 434, dad. gek., daß man die Mengenverhältnisse der Reagenzien derart bemißt, daß HJ u. HJO sich im molekularen Verhältnisse 1:1 oder HJ u. HJO₃ im molekularen Verhältnisse 1:5 befinden. (D. R. P. 462 091 Kl. 12 i vom 19/3. 1927, ausg. 4/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 434; C. 1928. I. 2528.) KAUSCH.

Silica Gel Corp., übert. von: **Ernest B. Miller** und **Gerald C. Connolly**, Baltimore, Maryland, *Gele*. Harte, poröse Gele erhält man dadurch, daß man ein Sol herstellt, das Hydrogel absitzen läßt, das nach dem Waschen zu dem harten, porösen Prod. getrocknet wird, u. in das Sol „feine“ Gele einrührt. (A. P. 1 672 768 vom 6/5. 1927, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

Gesellschaft für chemische Produktion m. b. H., Mannheim-Waldhof und **Hellmuth Müller-Clemm**, Mannheim, *Herstellung einer hochaktiven Entfärbungskohle* (D. R. P. 461 884 Kl. 12 i vom 15/5. 1923, ausg. 29/6. 1928. — C. 1924. II. 1501.) KAUSCH.

Lazote Inc., übert. von: **Roger Williams**, Wilmington, Delaware, *Wasserstoff*. Man katalysiert ein Gemisch von Dampf u. einem ungesätt. KW-stoffe enthaltenden Gemenge, indem man letztere im Gemisch mit H_2 über einen hydrogenisierenden Kontakt leitet. (A. P. 1 673 032 vom 5/8. 1926, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Appareils et Évaporateurs Kestner, Lille, *Calciumnitrat*. Man läßt HNO_3 auf $CaCO_3$ einwirken u. drückt das entwickelte Gas in Richtung der Bewegung der HNO_3 weiter. Durch die HNO_3 nicht angreifbare Blöcke werden zu dem Kalkstein zugesetzt, um der fl. Säure u. dem Gas gleichmäßigen Widerstand zu leisten. (E. P. 289 370 vom 13/3. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 6/5. 1927. Zus. zu E. P. 279 037; C. 1928. I. 3462.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Heinrich Specketer**, Griesheim a. M., *Eisenfreie Tonerde*. Man erhitzt das Gemisch von $AlCl_3$ u. $FeCl_3$ in Ggw. für die Hydrolyse des $AlCl_3$ hinreichender Mengen W. u. eines red. Gases, das die Oxydation des Fe^{II} zu Fe^{III} verhindert, auf 300° u. löst aus dem Rückstand das noch darin vorhandene $FeCl_2$. (A. P. 1 672 788 vom 17/9. 1925, ausg. 5/6. 1928. D. Prior. 13/10. 1924.) KAUSCH.

Niels C. Christensen, Salt Lake City, Utah, *Wasserfreies Aluminiumchlorid*. Man erhitzt trocknes $PbCl_2$ mit metall. Al, wobei wasserfreies $AlCl_3$ sich bildet u. abdestilliert. (A. P. 1 673 495 vom 7/6. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

R. D. Cooke, *Weißes Email und Trübung*. Die Ursachen der Undurchsichtigkeit werden in den verschiedenen Brechungsindizes gesucht. Die im Email vorkommenden Fluoride haben besonders kleinen Index u. verursachen diffuse Zerstreuung des Lichtes. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 126—30. Des Plaines [Ill., U. S. A.], Benjamin Electr. Man. Co.) SALMANG.

Hugo Schulze, *Konstruktion der Rohware und Emaillierung*. (Keram. Rdsch. 36. 479—80. Breslau.) SALMANG.

Ross C. Purdy und **A. Ernest Mac Gee**, *Einige physikalische Eigenschaften künstlicher Tonerdeschleifmittel*. Für weiche, mittelweich, mittel u. hart gebundene Scheiben werden alle wichtigen physikal. Eigg. zahlenmäßig angegeben. Porigkeit, spezif. Gewicht, Elastizität u. Wärmedehnung nehmen mit steigendem Geh. an Bindemittel ab. Beständigkeit gegen Temp.-Schwankungen, Stoß, Bruch u. mechan. Beanspruchung wächst dagegen mit wachsendem Geh. an Bindemittel. Die Methode der Herst. ist von großem Einfluß auf die Eigg. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 192 bis 203.) SALMANG.

E. F. Clemens, *Entwurf eines Ofens zum Brennen von Tonröhren*. Entwurf eines Rundofens mit vielen kleinen Feuerungen, die Überbrennen verhindern. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 131—36. Cannelton [Ind.], Cannelton Sewer Pipe Co.) SALM.

K. O. Schulz, *Zum Betriebe des Ziegebringofens*. Allgemeine Ausführungen über den Ringofen. (Tonind.-Ztg. 52. 1031—34.) SALMANG.

M. von Reiboldt, *Geblassene Glasschmelzöfen*. Vf. empfiehlt, die Wirtschaftlichkeit der Eisenhochöfen auf die Glasöfen dadurch zu übertragen, daß auch sie mit Luft von hoher Temp. u. etwas erhöhtem Druck betrieben werden. (Sprechsaal 61. 506 bis 508. Koburg.) SALMANG.

E. F. Theobald, *Versuche mit Zusatzfeuerungen*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 137—42. New Straitsville [Ohio], Straitsville Impervious Brick Co.) SALMANG.

E. Günther, *Abwärmeverwertung von Muffelöfen*. Es wird ein Rauchröhrenkessel empfohlen. (Sprechsaal 61. 448.) SALMANG.

Stang, *Die Glasindustrie in China*. (Keram. Rdsch. 36. 491—93.) SALMANG.

S. R. Scholes, *Der Glasstrom in Wannensäulen*. Es wird Strömung nur oben, besonders in der Mitte angenommen. (Glass Ind. 9. 126—27. Columbus [Ohio], Federal Glass Co.) SALMANG.

A. R. Payne, *Dichtekontrolle in Glaswannensäulen*. Die Veränderungen im Glase in ununterbrochen betriebenen Säulen lassen sich einfach durch Best. der D. nachweisen. Es werden Rückschlüsse aus solchen Befunden auf die beim Einsetzen des Gemenges gemachten Fehler gemacht u. Kurven u. Zahlen über die D.-Änderungen angegeben. Mit dieser einfachen Methode kann man die chem. Analyse ergänzen, allerdings nicht ersetzen. (Glass Ind. 9. 121—25. Moundsville [W. Va.], Fostoria Glass Co.) SALM.

F. Stang, *Die Umstellung in der Tafelglasfabrikation vom Handbetrieb auf Maschinenbetrieb (Fourcault-System)*. Es wird eine Beschreibung des Verf. mit einer Kostenaufstellung gegeben. (Keram. Rdsch. 36. 461—63. 483—85.) SALMANG.

K. Lossen, *Das Tafelglas-Ziehverfahren nach Fourcault*. Es wird eine reich illustrierte Beschreibung einer FOURCAULT-Anlage gegeben. (Glastechn. Ber. 6. 121—34. Sulzbach [Saar], Vopelius- u. Wenzelsche Glashütten.) SALMANG.

H. E. Nold, *Eine Studie über Tonabbau unter Tage*. Diese Fragen müßten mit derselben Sorgfalt studiert werden wie die Fragen der Tonverarbeitung. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 157—68. Columbus [Ohio], Univ.) SALMANG.

C. R. Forbes, *Die Gewinnung von Missouri Diaspor-, Burley- und Flintton*. Genaue Beschreibung des Vork. u. Abbaus. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 204—14. Rolla [Mo.], Missouri School of Mines.) SALMANG.

C. H. Coale, *Sprengpraxis in Tongruben*. Die Methoden u. ihre Zweckmäßigkeit werden erörtert. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 173—79. Wilmington [Del.], E. I. Du Pont and Co.) SALMANG.

W. Pukall, *Über die Vorgänge beim Trocknen keramischer Rohwaren*. Es wurden Trocknungsvers. an 10 verschiedenen Tonen gemacht. Die Trocknung von Tonen u. von tonigen Massen spielt sich bei gewöhnlicher Temp. an der Oberfläche ab, ohne daß sie der Trocknung in tieferen Schichten wesentlich vorausset. Dabei werden beträchtliche innere Spannungen in den Körpern hervorgerufen. Diese Spannungen sind meßbar u. gehen unter Umständen bis zu 700 mm Hg. Sie sind bei allen Massen gleich, doch ist die Zeitdauer des Spannungsverlaufs verschieden. Sie sind von der Scherbenstärke unabhängig u. erreichen noch vor vollständiger Lufttrockenheit ihr Ende. Es wird als möglich erachtet, aus dem Trocknungsverh. Schlüsse auf die Porigkeit u. die Bildsamkeit der Tone ziehen zu können. (Sprechsaal 61. 429—32. 450—53.) SALMANG.

Curt Prüssing, *Chemische Widerstandsfähigkeit von Zement*. Vf. hält Mischungen von Hochofenschlacke u. Erzzement für weniger geeignet als reinen Erzzement. Dieser Behauptung wird von GRÜN widersprochen. (Zement 17. 1006—07.) SALMANG.

R. Grün, *Chemische Widerstandsfähigkeit von Zement*. Polemik gegen Prüssing. (vgl. vorst. Ref.). (Zement 17. 829—30.) SALMANG.

Haegermann, *Der Festigkeitsverlauf der Portlandzemente bei abwechselnder Luft- und Wasserlagerung der Probekörper*. Diskussion über die Deutung der Festigkeitsrückgänge. (Tonind.-Ztg. 52. 1101—02.) SALMANG.

H. Vierheller, *Hochwertiger Zement und kaltes Wasser*. Hochwertige Zemente, besonders aber der Tonerdezement sind den anderen Zementen auch bei Verwendung kalten W. überlegen. (Zement 17. 892—94.) SALMANG.

H. Bach, *Verhalten von Traßzement in aggressivem Wasser*. Ein Portlandzement wurde mit Trass vermahlen u. Prüfkörper teils ganz, teils halb in 2 $\frac{1}{2}$ % MgSO₄-Lsg. getaucht. Die ganz eintauchenden blieben gut erhalten, die halb eintauchenden begannen nach 1 $\frac{1}{2}$ Jahren zu zerfallen. (Tonind.-Ztg. 52. 1058—60. Essen, Emscher-Genossenschaft.) SALMANG.

Nitzsche, *Vergleichende Bindezeit-Beobachtungen bei Gebrauch der Vicatnadel und des Automaten*. Es werden zahlenmäßige Angaben über den Einfluß der Temp. u. Feuchtigkeit auf beide Methoden gemacht, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen wird. (Tonind.-Ztg. 52. 1036—37. Frankfurt a. M.) SALMANG.

E. Probst, *Mörtel und Beton*. Es wird über eine Reihe von Vers. über den Einfluß von Zus. auf Festigkeit u. Beständigkeit von Beton berichtet. (Zement 17. 899—903. 943—45. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Julius Mayer, *Über porösen Leichtbeton*. (Chem. Fabrik 1928. 403—04. Breslau, Univ. — C. 1928. I. 567.) SALMANG.

A. Kleinogel, *Aerokretbeton*. Der Gasbeton wird als Baustoff für Wohnhäuser empfohlen. (Beton u. Eisen 27. 213. Darmstadt.) SALMANG.

W. Pukall, *Die Bestimmung der Wasseraufnahme keramischer Massen*. Vf. bestreitet, daß man bei feinporigen Massen die W.-Aufnahme durch Auskochen oder durch Evakuieren unter W. bestimmen könne. An Hand von Beispielen wird nachgewiesen, daß W. die im Inneren feinporigen Körper eingeschlossene Luft nicht verdrängt, sondern nur verdichtet. Vf. empfiehlt daher, die W.-Aufnahme so zu bestimmen, daß der Körper erst evakuiert wird, ehe man ihn mit W. tränkt. (Sprechsaal 61. 447.) SALMANG.

G. E. F. Lundell und **H. B. Knowles**, *Die Bestimmung von Eisen in Glassand*. Bei einem Sand mit 0,07% Fe₂O₃ zeigten die einzelnen Methoden folgende Abweichungen: die gravimetr. $\pm 0,0005\%$, die elektrometr. $\pm 0,001\%$, durch H₂S-Red. + 0,006%, durch SO₂-Red. 0,003%, colorimetr. -0,004%. Bei 0,07% Fe₂O₃ muß ein Fehler von 0,002% in Kauf genommen werden, wenn 2 Analytiker nach derselben Methode arbeiten. Bei verschiedenen Methoden kann er auf 0,01% steigen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 11. 119—25. Washington, Bureau of Standards.) SALMANG.

W. M. Shaw, **W. H. Mac Intire** und **J. E. Underwood**, *Bestimmung des kautschukischen Wertes von Kalk*. Es wird ein genauer Vergleich der verschiedenen Analysemethoden gegeben. (Ind. engin. Chem. 20. 312—14. Univ. of Tennessee.) SALM.

Institution of Civil Engineers, *The Deterioration of structures in sea-water*. 8 th (interim) report. London H. M. S. O. 1928. 3 s. net.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Pierre Kersten, *Über die Citronensäurelöslichkeit der basischen Siemens-Martinofen-Schlacken*. Die Citronenlöslichkeit ist ein relatives Maß u. ist nicht in Übereinstimmung mit der „landwirtschaftlichen“ Löslichkeit, d. h. dem Zustand, in dem sich das Phosphat befinden soll, um für die Pflanzen assimilierbar zu sein. Die verschiedenen Abkühlungsarten u. die verschiedenen Zusätze an Calciumsilicat u. Flußspat haben keine Bedeutung für die Löslichkeit. Entsprechend dem mehr oder weniger heißen Gang des Ofens bilden sich verschiedene Phosphate, die um so weniger l. sind, je heißer der Gang ist. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 18. 167—76. Hautmont [Nord], Forges de la Providence.) WILKE.

A. Sanfourche und **Fr. Blé**, *Bemerkungen zur Analyse der Phosphate*. Vff. weisen auf mehrere Ursachen hin, auf die Abweichungen um 1% u. mehr bei der Best. der H₃PO₄ als Magnesiumammoniumphosphat bzw. Pyrophosphat, zurückzuführen sind u. empfehlen die in dem Berichte an den Landwirtschaftsminister (Paris, Imprimerie Nationale, 1899, S. 26) beschriebene Methode mit geringen Abänderungen. (Bull. Soc. chim. France [4] 43. 680—83. Saint-Gobain, Labor. central.) MEINHARD.

M. Koffman, *Eine Methode zur direkten Untersuchung der Mikrofauna und der Mikroflora des Bodens*. Mitteilung einer Reihe von techn. Angaben zur schnellen u. direkten Beobachtung von Bodenproben. Angabe von Objektträgern mit besonderen eingeschlifften Kanälen zur Protozoenbest. Ferner wird ein App. (Rührwerk) zur Herst. feiner Bodenaufschlämmungen beschrieben. Mitteilung von Zähl-, Färbungs- u. Einschlussverf. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 75. 28—45. Stockholm, Zootom. Inst.) SCHNITZER.

J. Bođnár, **Lili Eveline Róth** und **Irène Tergina**, *Einfache und schnelle analytische Methode zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln*. IV. Mitt. *Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers in Saatgutbeizmitteln*. (III. vgl. C. 1928. I. 110.) Die neueren Beizmittel für Saatgut enthalten häufig Quecksilber, u. zwar in organ. Bindung, mitunter daneben Cu u. As. Um zur analyt. Unters. die organ. Substanz zu zerstören, wird folgendes einfache Verf. angegeben: Die Hg-Verb. wird in einem Erlenmeyerkolben mit konz. H₂SO₄ versetzt, dann wird ein ca. 40 cm langes Rückflußrohr aufgesetzt u. nach Erwärmen auf 50—60° durch dasselbe Perhydrol eingetropft. Die Zers. dauert 5—10 Min. Zur Zerstörung der *Tillantinnaßbeize* u. des *Trockenbeizmittels H* wendet man besser Schwefelsäure + Salpetersäure an. Zur Best. des nun in anorgan. Bindung vorliegenden Hg wurde dasselbe zunächst reduziert, indem man NaOH bis zur alkal. Rk. u. dann 10% ig. Formaldehydsg. zugab. Zum Filtrieren des ausgeschiedenen Hg hat sich das Papier „589 Blauband“ gut bewährt. Das in Salpetersäure gel. Metall konnte hierauf durch Rhodantitration genau bestimmt werden. (Ztschr. analyt. Chem. 74. 81—105. Budapest, Pflanzenbiochem. Inst.) WINKELMANN.

Eugen Ketterer, Essen, *Einrichtung zur Zuführung von Wärme und Kohlensäure in Treibhäuser*. Die zur Beförderung des Wachstums der Pflanzen zugeführte CO₂ wird in einem eingehend beschriebenen App. von SO₂ gereinigt, dann als Dicarbonat absorbiert, daraus durch Erhitzen in Freiheit gesetzt u. nach Entfernung des mitverdampften W. mit Luft vermischt ins Treibhaus geleitet. (E. P. 241 164 vom 7/8. 1925, Auszug veröff. 2/12. 1925. D. Prior. 9/10. 1924.) RADDE.

Malcolm Mac Phee, Machrin, Colonsay, *Schutzmittel gegen Schaftruhr*. Aus rohem Leinöl, MgSO₄ u. Terpentin bestehend. (E. P. 225 157 vom 31/7. 1924, ausg. 18/12. 1925.)
RADDE.

IX. Organische Präparate.

W. J. Hale und **Edgar C. Britton**, *Herstellung synthetischen Phenols aus Halogen-derivaten des Benzols*. Nach einer Literaturübersicht wird näher auf das Verf. von AYLSWORTH (A. P. 1213142 von 1917) eingegangen. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 100—102.)
SÜVERN.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, *Konzentrierte Chlorhydrinlösungen*. Durch eine niedrig-⁰/₁₀ig. NaOH, der die äquivalente Menge Cl₂ in dem Maße zugeführt wird, daß die Alkalität der Lsg. ganz gering ist u. das jeweils entstandene Chlorhydrin nur kurze Zeit mit freiem Alkali in Berührung bleibt, werden unter Kühlung Olefine enthaltende Gase geleitet. Die entstandene, 10,5⁰/₁₀ig. Chlorhydrinlsg. wird in bekannter Weise konz. u. gereinigt. (E. P. 235 044 vom 13/8. 1924, ausg. 2/7. 1925.)
RADDE.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld, *Kreisprozeß zur Gewinnung löslicher Salze organischer Säuren u. d. Einw. löslicher Fluoride auf Metallsalze organ. Säuren*. Das entstandene unl. Metallfluorid wird durch SiF₄ in Ggw. eines l. Salzes u. Säure als Kontaksubstanz zers., das gebildete *Silicofluorid* liefert durch Erhitzen das l. Fluorid, das wieder neue Metallsalze der organ. Säuren zers., u. SiF₄, das erneut zur Umwandlung des unl. Metallfluorids dient. Folgende Gleichungen veranschaulichen den Prozeß:

- I. 1. $2 R \cdot COOH + Me(OH)_2 = Me(R \cdot COO)_2 + 2 H_2O$
2. $Me(R \cdot COO)_2 + 2 NaF = 2 R \cdot COONa + MeF_2$
3. $MeF_2 + SiF_4 + 2 NaCl + (Säure) = Na_2SiF_6 + MeCl_2$
4. Na_2SiF_6 erhitzt = $2 NaF + SiF_4$.
- II. 1. $2 R \cdot COOH + CaCO_3 = Ca(R \cdot COO)_2 + CO_2 + H_2O$
2. $Ca(R \cdot COO)_2 + 2 NaF = 2 R \cdot COONa + CaF_2$
3. $CaF_2 + SiF_4 + 2 NaCl + (Säure) = Na_2SiF_6 + CaCl_2$
4. Na_2SiF_6 erhitzt = $2 NaF + SiF_4$
5. $CaCl_2 + CO_2 + 2 NH_3 + H_2O = CaCO_3 + 2 NH_4Cl$.
- III. 1. Na_2SiF_6 erhitzt = $2 NaF + SiF_4$
2. $NaF + CaCN_2 + 3 H_2O = Na_2CO_3 + 2 NH_3 + CaF_2$
3. $CaF_2 + SiF_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2SiF_6$
4. $Me(R \cdot COO)_2 + H_2SiF_6 = MeSiF_6 + 2 R \cdot COOH$.

(E. P. 246 142 vom 12/1. 1926, Auszug veröff. 17/3. 1926. D. Prior. 16/1. 1925.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Essigsäureanhydrid, dessen Homologen und Halogenderivaten* aus dem Säurechlorid u. einem Salz der Säure. Das Säurechlorid wird aus der freien Säure unter Verwendung eines Si-, Ti- u. (oder) Sn-Chlorids als Chlorüberträger hergestellt. — Zu 100 Teilen Eg. u. 328 Tln. entwässertem Na-Acetat werden in einem geschlossenen Gefäß 170 Tle. SiCl₄ bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren zugegeben; dabei findet Temp.- u. Drucksteigerung statt, die im Verlauf der Rk. wieder nachläßt. Nach beendeter Rk. wird Essigsäureanhydrid u. Essigsäure abdest. Ausbeute 200 Tle. = 98% Essigsäureanhydrid. Das SiCl₄ wird z. T. durch TiCl₄ oder SnCl₄ ersetzt, u. zwar im Verhältnis 161,5 SiCl₄ u. 9,5 TiCl₄, oder 161,5 SiCl₄ u. 13 SnCl₄ oder 161,5 SiCl₄, 4,75 TiCl₄ u. 6,5 SnCl₄. Statt von Eg. auszugehen, wird auch die erste Fraktion bestehend aus Essigsäureanhydrid u. Essigsäure verwendet. (E. P. 289 959 vom 4/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Delaware, übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Illinois, *Gewinnung von Dextrose aus Stärke* durch Verzuckerung mit HCl, Eindampfen der gereinigten Lsg. im Vakuum u. Krystallisieren in einer Kryst.-Wiege. (A. P. 1 521 829 vom 21/9. 1923, ausg. 6/1. 1925.) M. F. MÜLLER.

Wellcome Foundation Ltd., **Thomas Anderson Henry** und **Thomas Marvel Sharp**, London, *Herstellung in fetten Ölen leichtlöslicher Derivate von kermmercurierten Phenolen und Oxybenzaldehyden*. Acetoxymercuriderivv. von Phenolen oder von Oxybenzaldehyden werden für sich oder mit einem organ. Lösungsm. u. einer höheren Fettsäure erhitzt oder die entsprechenden freien Oxymercuriderivv. aus alkal. Lsg. durch die freie Fettsäure ausgefällt. — Z. B. wird 2-Acetoxymercuri-3-oxy-1-aldehydобензол einige Min. mit Capronsäure auf dem h. Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das 2-Caproyloxymercuri-3-oxy-1-aldehydобензол, C₆H₅·(CHO)¹·(OH)³.

(HgO·CO·C₅H₁₁)², weiße Nadeln, langsam aus. Man filtriert u. entfernt die überschüssige Säure durch Waschen mit wenig Ä. Das im Vakuumexsiccator getrocknete, in fetten Ölen ll., reine Prod. schm. bei 140°. — Löst man 2,6-Diacetoxydimercuri-4-tertiärbutyl-1-oxybenzol (vgl. HENRY, SHARP u. BROWN, C. 1926. II. 3093) in einer alkoh. Lsg. von Laurinsäure, erhitzt $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß, dest. den Ä. ab u. wäscht den kristallinen Rückstand mit Ä. aus, so bleibt das 2,6-Dilaurooxydimercuri-4-tertiärbutyl-1-oxybenzol, C₆H₂(OH)¹·(C₄H₉)⁴·(HgO·CO·C₁₁H₂₃)₂^{2,6}, kristallin. Pulver, F. 120°, ll. in Ölen, zurück. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (Hierzu vgl. auch HENRY, SHARP u. BROWN, C. 1925. II. 1454.) (E. P. 237 735 vom 12/8. 1924, ausg. 21/8. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

John Thomas and Scottish Dyes, Ltd., Carlisle, Cumberland, Herstellung von *Amino-2-chloranthrachinon* und *Amino-2-methylantrachinon*. p-Chlor- bzw. Methylbenzoyl-o-benzoesäure wird mit konz. oder schwach rauchender H₂SO₄ erhitzt, die entstandene schwefelsäure Lsg. des 2-Chlor- bzw. 2-Methylantrachinons mit NaNO₂, behandelt u. das Mononitroderiv. in alkal. Medium reduziert. — Z. B. wird die durch Kondensation von *Monochlorbenzol* mit *Phthalsäureanhydrid* in Ggw. von AlCl₃ erhaltliche *p-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure* in k. 6°/sig. Oleum unter ständigem Rühren gel., die Schmelze auf 140° erhitzt, 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten, dann auf 18° abgekühlt u. unter Rühren im Verlauf $\frac{1}{2}$ Stde. mit NaNO₂ versetzt. Nach 16-std. Stehen bei 15° gießt man in W., kocht auf, verd. weiter mit W. u. filtriert. Das rohe *Nitro-2-chloranthrachinon*, F. unterhalb 200°, wird als Paste in eine wss. Na₂S-Lsg. eingetragen, das Ganze 1 Stde. gekocht u. filtriert. Man wäscht gründlich mit alkal. gemachtem W. zur Entfernung von als Nebenprodd. entstandenen Oxyverb. aus. Das *Amino-2-chloranthrachinon* schm. bei 176—180°. — Analog erhält man aus *p-Methylbenzoyl-o-benzoesäure* über ein *Nitro-2-methylantrachinon* das *Amino-2-methylantrachinon*. (E. P. 243 505 vom 2/7. 1924, ausg. 24/12. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Wellcome Foundation Ltd., William Herbert Gray and Thomas Anderson Henry, London, Herstellung von *Analogen des Cocains*. O-Acylderivv. des Ekgonins oder Pseudoekgonins werden mit Aralkylhalogeniden, Alkali u. Pyridin erhitzt. — Die in W. ll. Salze der O-Acyalaralkylester weisen teilweise eine um die Hälfte niedrigere Toxizität als das Cocain u. wie dieses lokalanästhesierende Wrkg. auf. Z. B. wird *Benzoyl-l-ekgonin* mit gepulvertem NaOH, Pyridin u. *Benzylchlorid* gut vermischt u. das Gemisch unter ständigem Rühren 7 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus dem erkalteten Reaktionsprod. wird nach Zusatz von W. das überschüssige C₆H₅CH₂·Cl mit Ä. ausgeschüttelt, die wss. Lsg. mit NaHCO₃ alkal. gemacht, der Benzylester des *Benzoyl-l-ekgonins* mit Ä. extrahiert u. der Ä. abdest. Der freie Ester ist ein in organ. Lösungsmm. l. Öl der Zus. C₂₃H₂₅O₄N; — *Hydrochlorid* aus trockenem Aceton glänzende Blättchen, F. 171°; — *Nitrat*, C₂₃H₂₅O₄N, HNO₃, Nadeln, F. 163°. — In analoger Weise lassen sich die *o-Oxybenzyl-* u. *p-Nitrobenzylester* des *Benzoyl-l-ekgonins* gewinnen. Zur Herst. des *o-Oxybenzylesters* geht man vom *o-Acetoxybenzylchlorid*, farbloses Öl, Kp.₁₄ 135°, aus. Dieses läßt sich durch Einw. von SOCl₂ auf *o-Acetoxybenzylalkohol* in Ggw. von Diäthylanilin gewinnen. Bei der Veresterung mit *Benzoyl-l-ekgonin* wie oben, wird die Acetylgruppe abgespalten. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. der *Benzylester* des: *o-Oxybenzoyl-l-ekgonins*, *2-Oxy-3-methylbenzoyl-l-ekgonins*, *Tropyl-l-ekgonins* u. *Benzoyl-d-pseudoekgonins*. — Aus dem *Benzoyl-l-ekgonin* u. *Phenyläthylchlorid* entsteht analog der *Phenyläthylester* des *Benzoyl-l-ekgonins* C₂₄H₂₇O₄N, aus Ä. rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 100°, — *Hydrochlorid*, C₂₄H₂₇O₄N·HCl glänzende Blättchen, F. 196°. (E. P. 239 985 vom 12/8. 1924, ausg. 15/10. 1925.) SCHOTTL.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

E. C. Holton, *Geschichte von Farbe und Firnis*. Teil II. (I. vgl. C. 1928. II. 291.) Fortsetzung u. Schluß, worin auch zur Herst. von Farblacken dienende organ. Farbstoffe nach Darst. u. Anwendung, sowie die Firnisse besprochen werden. (Journ. chem. Education 5. 682—96. Cleveland [Ohio], Sherwin-Williams Company.) BÖTTGER.

H. Russina, *Farben mit Blau, Rot, Gelb oder mit Bunt und Schwarz*. Die Erkenntnis, daß ein Farbton gefärbt werden kann einmal aus 3 Vollfarben, dann aber auch aus Vollfarbe u. Schwarz, ist für Schulzwecke lehrreich, für die Praxis erwachsen aber daraus keine neuen Gesichtspunkte. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 464—65. Chemnitz.) SÜVERN.

W. H., *Fortschritte der Farbstoffsynthese, Färberei und Bleicherei*. Kurze Besprechung in- u. ausländ. Patente. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 465.) SÜVERN.

—, *Die Verwendung von Chromverbindungen in der Wollfärberei*. Die Verwendung von Cr-Verbb. als Oxydationsmittel u. als Lackbildner in der Wollfärberei wird kurz behandelt. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 344—45.) BRAUNS.

—, *Färben von Wolle und Seide mit Blauholzschwarz*. Es werden die Wertbest.-Methoden für Blauholz geschildert u. Vorschriften zum Färben von Wolle, Seide, Viscose u. Acetatseide gegeben. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 426—28.) BRAUNS.

L. Voigt, *Indanthrene für Kunstseide*. Das Färben von Kunstseide mit Indanthrenfarbstoffen wird kurz besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 410—11.) BRAUNS

—, *Appretur von Inletts*. In Entgegnung auf die Abhandlung von GEJA (Ztschr. ges. Textilind. 31. 205) wird auf die Echtheitseigg. der Türkischrotfärbung von Inletts hingewiesen. Im Anschluß daran folgt eine Erwiderung von GEJA. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 428—29.) BRAUNS.

Harukaze Udaka, *Der Einfluß von Druckerei-, Abzieh- und Reinigungsmitteln auf Musselin*. I. *Über die Rongalitpräparate und Decroline*. Es wird der Einfluß von Druck-, Abzieh- u. Reinigungsmittel auf Musselin in der Weise geprüft, daß Proben von 32 cm Länge in der Kette u. 5 cm im Schuß in Rongalit- oder Decrolinsgg. verschiedener Konz. getaucht, an der Luft getrocknet, eine bestimmte Zeit bei 105° gedämpft, in fließendem W. gewaschen u. getrocknet werden. Von diesen so behandelten Proben wird die Reißfestigkeit, Dehnung u. Schrumpfung bestimmt. Die Resultate sind in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellt. Aus den Verss. schließt Vf., daß ganz allgemein die Reißfestigkeit u. Dehnung von Musselin mit zunehmender Konz. der Rongalit C- u. ZnO-Lsgg. u. ebenso mit der Zunahme der Dämpfungsdauer verringert wird. Deutliche Unterschiede zeigen auch frische u. alte Rongalit CW-Lsgg., wobei erstere die Reißfestigkeit u. Dehnung nur wenig, letztere jedoch stärker beeinflussen. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen Decrolin in Essigsäure u. in W. Rongalit C u. Zn-Staub hat einen geringeren Einfluß auf Musselin als Rongalit C u. ZnO. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 87—88. Imperial industr. Labor. Osaka.) BRAUNS.

Harukaze Udaka, *Der Einfluß von Druckerei-, Abzieh- und Reinigungsmitteln auf Musselin*. II. *Über Blankit, Hydrosulfit, Natriumbisulfit und Zinkstaub und Dämpfungsdruck*. (I. vgl. vorst. Ref.) Blankit u. ZnO, Hydrosulfit u. ZnO vermindert die Reißfestigkeit u. Dehnung von Musselin stark, NaHSO₃ u. Zn-Staub nur schwach. Wenn Musselin mit genannten Agentien behandelt wird, so beeinflußt das Dämpfen nach dem Drucken die Reißfestigkeit u. Dehnung verschieden stark. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 88.) BRAUNS.

Harukaze Udaka, *Der Einfluß von Druckerei-, Abzieh- und Reinigungsmitteln auf Musselin*. III. *Über die Alterungsprüfung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Musselin nach I. u. II. behandelt, wurde 3 u. 6 Monate gelagert u. wie früher untersucht. Es ergab sich, daß Musselin, der mit Rongalit C, CW, Cl u. Decrolin, d. h. mit den stabileren Hydrosulfitprodd., behandelt wurde, schwach geschädigt wurde, daß die Proben, die mit Blankit, Hydrosulfit u. ähnlichen instabilen Hydrosulfiten beim Altern kaum beeinflußt werden. Die Dehnung nimmt beim Altern im allgemeinen zu. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 88.) BRAUNS.

Leo Arnstein, *Über die in der graphischen Industrie verwendeten Farben*. Informierender Artikel über die Druckfarben u. Diskussion der hauptsächlichsten Probleme bzgl. der Mischung der Farben u. der Anwendung der Firnisse. (Chemický Obzor 3. 34—36.) TOMASCHEK.

K. Heumann, *Über Trichtermühlen*. Trichtermühlen werden neuerdings in größerem Maßstabe angewandt, insbesondere auch bei Verreibung von Cellulose-lackfarben. Sie eignen sich besonders zur Herst. kleinerer Farbenchargen, wobei sie wirtschaftlicher arbeiten als z. B. Kugelmühlen. (Farbe u. Lack 1928. 304.) KÖN.

C. R. Halle, *Vom Chromgelb und seiner praktischen Verwendung*. Allgemeines mit Eigg. u. Anwendung; Herst. von reinem Chromgelb u. der gemischten Handelsorten; Einfluß der Fällungsbedingungen auf Struktur u. Farbton. (Farbe u. Lack 1928. 300—02.) KÖNIG.

Shigezō Ueno, *Untersuchungen über die Identifizierung der Reduktionsprodukte von Azofarbstoffen*. III. *Klassifizierung und Identifizierung von Verbindungen der Gruppe B*. (II. vgl. C. 1928. II. 186.) In dieser Arbeit werden die Verb. der Gruppe B X. 2.

nach ihren Farbrkk. u. sonstigen Eigg. in eine Anzahl von Klassen geordnet. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 37—40.) LINDENBAUM.

Shigezō Ueno, *Untersuchungen über die Identifizierung der Reduktionsprodukte von Azofarbstoffen. IV. Klassifizierung und Identifizierung von Verbindungen der Gruppe B (2).* (III. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der vorigen Arbeit. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 43—45.) LINDENBAUM.

S. Ignatjew, *Kondensation von Badanextrakt mit p-Nitrosodimethylanilin. II.* (I. vgl. C. 1927. II. 2140.) Durch Kondensation von *Badanextrakt* mit *p-Nitrosodimethylanilin* hoffte Vf. einen Farbstoff vom Typus des *Gallaminblaus* u. der *Gallocyanine* zu erhalten. Es ergab sich nach 10std. Kondensation der in Methyl- oder Äthylalkohol gel. Prodd. auf dem Wasserbad ein Farbstoff, der Wolle u. Baumwolle direkt schwarzbraun u. dunkelgrau, Wolle in saurer Lsg. rein dunkelbraun, Baumwolle in alkal. Lsg. blaugrau färbt. Mit Zn u. Säure reduzierte Lsgg. färben Wolle braun, Baumwolle blaugrau. — Eine Kondensation von *Badanextrakt* mit *p-Nitrosophenol* war nicht zu erzielen; ebensowenig sind aus *Badanextrakt* Aminosubstitutionsprodd. vom Typus des *Gallamins* zu erhalten. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoj Promyslennosti.] 5. 78—79.) RÖLL.

C. P. van Hoek, *Zinkweiß in Nitrocellulose-Emailen.* Die Schwierigkeiten der Versetzung von Nitrocellulosen mit Pigmenten, wie Zinkweiß, sind nach Ansicht des Vf. übertrieben. Fast jeder Nitrocelluloselack läßt sich mit Leinöl-Farbeanreicherung ohne Nachteil versetzen; schlechte Erfahrungen mit Weißlacken werden auf ungeeignete Weichmachungsmittel zurückgeführt. Lithopone hat sich schlechter bewährt als Zink- (u. Blei-) Weiß. Begünstigung der Hydrolyse durch Zinkweiß konnte Vf. nicht feststellen, dagegen günstigen Einfluß gegen das Vergilben des Nitrocellulosefilms durch die Einw. ultravioletter Strahlen. (Farbe u. Lack 1928. 304. Hilversum [Holland].) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Fischesser**, Mainkur), *Ätzen von Acetatseidefärbungen*, dad. gek., daß die *Zinksalze der Formaldehydsulfozylsäure* aufgedruckt, gedämpft u. dann in üblicher Weise fertiggestellt werden. — Durch Zugabe von nicht ätzbaren bas. Farbstoffen kann man auch Buntätzen erzielen. (D. R. P. 461 753 Kl. 8 n vom 18/6. 1926, ausg. 27/6. 1928.) FRANZ

Édouard Pinel, Seine-Inférieure, Frankreich, *Schichten von Faserstoffen.* Man behandelt die Faser zuerst mit einer Schlichte aus dem Gummi des Johannisbrotbaumes, Glycerin u. W. u. dann mit einer solchen aus Mehl, Dextrin, Wachs u. W. (F. P. 637 654 vom 18/11. 1926, ausg. 5/5. 1928.) FRANZ.

Louis Libmann, Haut-Rhin, Frankreich, *Färben von Baumwolle oder Kunstseide mit Indigosol.* Man beizt das Gewebe mit MnO₂, PbO₂ oder einem Peroxyd, spült u. geht dann in eine Lsg. von Indigosol u. H₂SO₄, HCl, Essigsäure: Zur Erzeugung von Mustern entfernt man das Peroxyd örtlich durch Behandeln mit Reduktionsmitteln u. färbt dann mit Indigosol. (F. P. 637 833 vom 18/7. 1927, ausg. 9/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Theodor Kirch-eisen**, Dessau), *Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.* (D. R. P. 461 752 Kl. 8 m vom 1/5. 1926, ausg. 27/6. 1928. — C. 1927. II. 2716 [F. P. 627 168].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska**, Friedrich Krecke und Fritz Weber †, Offenbach a. M.), *Darstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man beliebige Diazoverbb. mit *2,6-Naphtholcarbonsäure* kuppelt. Die Farbstoffe zeichnen sich durch gute Löslichkeit u. Farbstärke aus. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem Anilin u. 2-Naphthol-6-carbonsäure färbt Wolle gelbrot, der aus p-Chloranilin-o-sulfosäure gelbrot, der aus p-Nitro-o-aminophenol braun, nach dem Chromieren schwarzbraun, der aus o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure nachchromiert violett. (D. R. P. 461 648 Kl. 22 a vom 6/10. 1926, ausg. 3/7. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erich Fischer** und **Carl Erich Müller**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung eines Azofarbstoffes, besonders zum Färben von Acetatseide.* (D. R. P. 461 647 Kl. 22 a vom 4/5. 1926, ausg. 25/6. 1928. — C. 1927. II. 1094 [E. P. 270 352].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Wagner**, Bad Soden a. Ts. und **Albert Funke**, Höchst a. M.), *Gelbrote Azofarbstoffe.* (D. R. P. 461 499 Kl. 22 a vom 5/3. 1926, ausg. 21/6. 1928. — C. 1926. II. 2353 [A. P. 1 595 269].) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, übert. von: **H. Clingstein**, Köln a. Rh., *Aminoaryllalkyltoluolsulfamidazofarbstoffe*. Zur Färbung von Wolle in gelben, orange bis blauroten Tönen geeignete Azofarbstoffe werden erhalten durch Kondensation der Diazoverbb. von *o*-Aminoarylsulfonalkylaniliden mit Azofarbstoffkomponenten; z. B. werden 30,6 Teile *2*-Aminophenylglyoxyäthyl-*p*-toluolsulfamid (F. 145 bis 146°) diazotiert u. mit 24 Teilen *2*-Oxynaphthalin-8-sulfonsäure in soda-alkal. Lsg. gekuppelt. (A. P. 1 540 164 vom 3/1. 1924, ausg. 2/6. 1925.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen), *Darstellung von Disazofarbstoffen*. (D. R. P. 461 649 Kl. 22 a vom 26/9. 1925, ausg. 23/6. 1928. — C. 1927. I. 1225 [E. P. 258 894].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert E. Schmidt** und **Robert Berliner**, Elberfeld), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 455 822, darin bestehend, daß man die Kondensation mit Formaldehyd unter Zusatz von reduzierenden Substanzen, wie Kupfer, Al u. dgl. ausführt. — Die Rk. findet dann schon bei gewöhnlicher Temp. äußerst rasch statt. (D. R. P. 461 714 Kl. 22 b vom 22/4. 1925, ausg. 26/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 455 822; C. 1928. I. 1808.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe*. Ein im Kern halogeniertes *1,3,5*-Triazinderiv. wird mit einem am N substituierten Aminoanthrachinon kondensiert, gegebenenfalls gleichzeitig oder nachträglich auch noch mit anderen geeigneten Verbb. Beispiel 1: 34 Teile *8*-Amino-*2,1*-anthrachinonacridon (aus dem entsprechenden Amino-*1*-chlcranthrachinon mit Anthranilsäure u. Kondensation der erhaltenen Amino-*1*-anthrachinonanthranilsäure mittels z. B. Cl₂SO₃H) in 800 Teilen Nitrobenzol mit 9,3 Teilen Cyanurchlorid bei 190—200° einige Stdn. erhitzt: rotviolett färbender Farbstoff. Ähnlich erhält man mit dem *5*-Amino-*2,1*-anthrachinonacridon einen bräunlich-bordeaux färbenden Körper. Beispiel 2: 24 Teile des Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid u. 1 Mol. *4*-Amino-*2,1*-anthrachinonacridon geben mit 17 Teilen *5*-Amino-*2,1*-anthrachinonacridon in 500 Teilen Nitrobenzol nach längerem Kochen einen violettgrau färbenden Farbstoff; beim weiteren Kochen dieses Prod. mit Anilin entsteht ein violett färbender Körper. (E. P. 234 086 vom 6/5. 1925, Auszug veröff. 15/7. 1925. Schwz. Prior. 13/5. 1924. Zus. zu E. P. 205 525; C. 1924. I. 2013.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Neresheimer** und **Wilhelm Schneider**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von orangen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 461 451 Kl. 22 b vom 16/11. 1926, ausg. 25/6. 1928. — C. 1928. I. 1100 [E. P. 280 492].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung eines Küpenfarbstoffes*. (D. R. P. 461 502 Kl. 22 b vom 19/11. 1926, ausg. 21/6. 1928. — C. 1928. I. 1334 [E. P. 280 846].) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Grangemouth, Großbritannien, *Dinatriumsalz der Indigweißdischwefelsäure*. Man behandelt Indigweiß in Ggw. eines Metalles mit der Schwefeltrioxydverb. einer tert. Base bei Abwesenheit von Halogenalkyl; das Prod. dient zum Färben u. Drucken. (Schwz. P. 121 570 vom 16/3. 1926, ausg. 16/7. 1927. E. Prior. 17/3. 1925.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen und deren Zwischenprodukten*. (D. R. P. 461 503 Kl. 22 e vom 16/3. 1926, ausg. 3/7. 1928. Schwz. Prior. 18/3. 1925. — C. 1927. II. 341. [F. P. 31 422].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Maennchen**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Kondensationsprodukten des α - und β -Naphthols und deren Abkömmlingen*, dad. gek., daß man α - u. β -Naphthol u. deren Abkömmlinge mit den chlorierten Derivv. des *1,4*-Naphthochinons in wss. oder organ. Lösungsmm. in der Wärme umsetzt u. gegebenenfalls noch halogeniert. — Die neuen Verbb. sind stark gefärbt, sie können entweder als Küpenfarbstoffe oder zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden; die Sulfosäuren sind Wollfarbstoffe. Durch Erhitzen von *4*-Chlor-*1*-naphthol mit *2,3*-Dichlor-*1,4*-naphthochinon in Pyridin erhält man braune Krystalle, die durch Auskochen mit W. gereinigt werden können; mit *1*-Naphthol-*4*-sulfosäure liefert *2,3*-Dichlor-*1,4*-naphthochinon einen gelben Körper, mit β -Naphthol gelbbraune Krystalle, mit *2*-Oxynaphthalin-*3*-carbonsäureanilid citronengelbe Krystalle, mit *2*-Oxynaphthalin-*3*-carbonsäure- α -naphthalid einen orange gefärbten Körper. (D. R. P. 461 650 Kl. 22 e vom 24/2. 1925, ausg. 25/6. 1928.) FRANZ.

Charles Follet, Frankreich, *Dachanstrichmasse*, bestehend aus einem Gemisch von 38,5 kg Steinkohlenteer, 35,7 k Kreide u. 25,8 kg Gips. (F. P. 637 955 vom 26/11. 1926, ausg. 12/5. 1928.) KAUSCH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

E. Ljubarski, *Über die Ursachen der leichten Schmelzbarkeit von durch Extraktion gewonnenem Kolophonium und die Mittel zu seiner Verbesserung*. Kolophonium, das aus totem Holz durch Extraktion gewonnen ist, ist stets geringwertiger als aus lebenden Bäumen durch Zapfen gewonnenes. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in den Harzen nach Absterben des Baumes Umlagerungen vor sich gehen, durch die der hochsd. Anteil des Terpentins (über 180°) steigt. Dadurch bleiben bei der Abdest. des Terpentins mit Wasserdampf fl., über 180° sd. Bestandteile zurück, die nunmehr in das Kolophonium gelangen u. dieses leicht, eventuell schon bei Zimmertemp., schmelzbar machen. Außerdem setzen geringe Mengen im Kolophonium zurückbleibenden Extraktionsmittels (wozu besonders die schwerflüchtigen neigen) den F. weiter herab. Zur Vermeidung dieser Übelstände empfiehlt Vf. die Wasserdampfdest. des Terpentins, nachdem die leichtsd. Fraktionen übergegangen sind, weiter zu treiben u. die über 180° sd. Bestandteile gesondert aufzufangen. Doch wird dadurch der Wasserdampfverbrauch sehr hoch u. die Ausbeute an Kolophonium sinkt. Zur Verhütung des Zurückbleibens von Lösungsm. im Kolophonium sollten nur leicht sd., nicht zur Oxydation neigende Fl. benutzt werden. Gut geeignet ist Leichtbenzin. — Da eine Verbesserung des Extraktionsverf. nur beschränkt möglich ist, empfiehlt Vf., das Kolophonium durch Verseifung mit Alkali zu gewinnen. Nach Abtreibung des Terpentins mit W.-Dampf wird der Rest mit KCl oder K₂CO₃ verseift, wobei die hochsd. Umsetzungsprodd. des Terpentins als Emulsion in die Seifenslg. gehen u. durch 1std. Kochen mit dem W.-Dampf verschwinden. Die Seife kann, da ja die Hälfte des Kolophoniums sowieso von Seifen- u. Papierfabriken verbraucht wird, direkt also solche an diese verkauft werden. Im Bedarfsfall läßt sich aber auch ein hochwertiges Kolophonium daraus gewinnen. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 4. 26—30. Wladiwostok.) RÖLL.

W. E. Flood und D. C. Booth, *Chinesisches Holzöl in Lacken*. I. Gummiester (Ester gum) wird durch Erhitzen von Harz mit 10% Glycerin auf 288° erhalten. Mit diesem Gummiester (4,34%) wird (1,44%) Holzöl dem Lackansatz zugegeben. Es erhöht die Beständigkeit des Lackfilms wesentlich u. scheint seine Haftfestigkeit zu erhöhen. Durch Zusatz von steigenden Mengen von Dibutylphthalat (bis zu 60%) wird die Festigkeit des Films noch weiter gesteigert. Abbildungen u. Unters.-Ergebnisse im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 609—11. Gainesville, Univ. of Florida.) NAPHTALI.

Katsumoto Atsuki und Ryo Shinoda, *Untersuchungen über Celluloseacetat und seine Lösung*. I. *Zusammensetzung von Celluloseacetatlack für Flugzeugbespannung*. Bei Lsgg. in A.-Aceton wird die größte Stärke u. Dehnbarkeit des Films erreicht, wenn die Zus. des Lösungsm. so ist, daß höchste Lösungsfähigkeit u. niedrigste Viscosität vorliegt, in einer Lsg. derartiger Zus. ist das Celluloseacetat im höchsten Grade dispergiert, ohne chem. Veränderung der Cellulose. Bei einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton, A. u. Bzl. ist die Viscosität oder das Prod. aus Ausflußzeit u. D. niedrig, die Dispersion des Celluloseacetats u. die Stärke des Films ist am größten, wenn der Geh. an A. u. Bzl. 10 u. 30% beträgt. Durch Zusatz von Triacetin, Benzylalkohol u. Triphenylphosphat steigt die Viscosität von Lösungsm. u. Celluloseacetatslg., ebenso die Löslichkeit. Mit 1—2% Zusatz wird der festeste Film erhalten. Höherer Zusatz erhöht Dehnbarkeit u. Plastizität, besonders bemerkbar ist der Zusatz von Triacetin. Die beste Zus. eines Lösungsm. ist: Aceton 60%, A. 15—17%, Bzl. 19—21%, schweres Lösungsm. (Benzylalkohol, Triacetin usw.) 1—2%, Plastizierungsmittel (Triphenylphosphat usw.) 1—2%. Die beste Konz. des Celluloseacetats ist 7—9%. (Report of the aeronautical Research Institute, Tōkyō imperial University 9. 49—68. Sep.) SÜVERN.

Katsumoto Atsuki, *Untersuchungen über Celluloseacetat und seine Lösung*. II. *Beständigkeit von Celluloseacetat*. Celluloseacetat, welches mit H₂SO₄ als Katalysator hergestellt ist, enthält mehr oder weniger Essigsäure u. H₂SO₄, die auch nach sorgfältiger Reinigung leicht als freie Säure abgespalten werden. Essigsäure beeinflusst die Beständigkeit nicht, H₂SO₄ hingegen greift das Acetat an u. setzt die Stabilität herab. H₂SO₄ wird in vielen Formen zurückgehalten; wird sie durch Absorption oder

Adsorption fixiert, so wird sie leicht durch k. W. ausgezogen. Ist sie als Ester vorhanden, so wird sie von k. W. nicht ausgezogen, wohl aber durch Behandeln mit W. bei höherer Temp. unter Druck. Ferner wird H_2SO_4 in Form von Mineralsulfaten gebunden. Absorbierte, adsorbierte oder als Ester gebundene H_2SO_4 wird von selbst abgespalten, die freie Säure verseift den Ester, hydrolysiert die Cellulose, setzt die Kolloidalität herab u. zerstört die Gelstruktur. Im Film oder Faden werden die mechan. Eigg. zerstört. Die Menge als Ester zurückgehaltener H_2SO_4 sinkt mit dem Fortschreiten der Acetylierung u. der Reifung, da der H_2SO_4 - oder Sulfoessigsäureester der Cellulose, der sich in der ersten Stufe der Acetylierung bildet, verseift wird. Auch die Menge der adsorbierten oder absorbierten H_2SO_4 sinkt mit Fortschreiten der Acetylierung oder Reifung. Die bei der Acetylierung oder Reifung gebildeten hydrolyt. Zersetzungsprodd. der Cellulose haben niedrigere Zersetzungstemp. als Celluloseacetat. Aber die Stabilität oder Hitzebeständigkeit bei niedrigerer Temp. als der Zersetzungstemp. ist hoch genug, so lange nicht H_2SO_4 vorhanden sind. (Report of the aeronautical Research Institute, Tôkyô imperial University 3. 71—88. Sep.) SÜV.

Katsumoto Atsuki und Ryo Shinoda, *Untersuchungen über Celluloseacetat und seine Lösung*. IV. *Über die Acetylierung von Cellulose*. Bei der Acetylierung treten folgende Rkk. auf: Peptisierung → Acetylierung → Acetolyse → Gleichgewicht. Cellobiose u. Glykose, die Endprodd. der Acetolyse werden bei Beginn der Acetylierung nicht gebildet. Wird Cellulosefaser acetyliert, so ist der l. Anteil Cellulosetriacetat, der unl. nicht acetylierte Cellulose. Wesentlich ist bei der Acetylierung die Diffusion des Säuregemisches, Mono- u. Diacetat treten als Zwischenprodd. nicht auf. Bei weitergehender Acetylierung wird das Triacetat schwach verseift, der Säuregeh. sinkt, bei weiterer Acetylierung tritt Acetolyse ein. Das homogenste Triacetat wird erhalten, wenn man so lange acetyliert, bis die Löslichkeit in Aceton nach Bldg. des Triacetats den Mindestwert erreicht. Überschüssiges Essigsäureanhydrid im Säuregemisch setzt den Acetylierungsgrad herab, vielleicht infolge Aggregation der aktiven Elemente. Die Schnelligkeit der Acetylierung wird verdoppelt bei Erhöhung der Temp. um 10° zwischen 30—50°, bei Temp. über 50° tritt bei Temperaturerhöhungen um 20° kaum eine Verdoppelung ein. Bei höherer Temp. ist die Zers. der Cellulose sehr wirksam u. stört die Beziehung zwischen Geschwindigkeitszunahme u. Temp. (Report of the aeronautical Research Institute, Tôkyô imperial University 3. 103—11. Sep.) SÜVERN.

Katsumoto Atsuki und Ryo Shinoda, *Untersuchungen über Celluloseacetat und seine Lösung*. V. *Beziehung von Temperatur und Zeit der Reifung zu der Viscosität von Celluloseacetat*. Die Viscosität von Celluloseacetat kann als Indicator zum Messen des Reifegrades benutzt werden, sie ist abhängig von der Temp. u. Zeit der Reifung, wenn die anderen Bedingungen konstant gehalten werden. Für die Beziehung zwischen Temp. u. Zeit der Reifung zur Erzeugung gereiften Celluloseacetats gegebener Viscosität wird eine Formel aufgestellt. (Report of the aeronautical Research Institute, Tôkyô imperial University 3. 115—23. Sep.) SÜVERN.

A. D. Luttringer, *Bemerkungen über die Analyse der Nitrocelluloselacke*. (Vgl. C. 1928. I. 1809.) Die Analysenmethodik für gefärbte Nitrocelluloselacke wird besprochen. Eine Kontrollsynthese des Lackes aus den im Analysengang gefundenen Bestandteilen wird empfohlen. (Caoutchouc et Gutta-percha 25. 13980—82.) SCHOLZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

R. Dieterle, *Das Schäumen der pflanzlichen Öle beim Trocknen und Bleichen*. Die bekannte Erscheinung des Schäumens der entsäuerten pflanzlichen Öle, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Eiweißstoffen, Seifenresten usw., wird erörtert u. Hinweise für die Beseitigung dieses unangenehmen Fabrikationsfehlers werden angedeutet. (Seifensieder-Ztg. 55. 225.) SCHWARZKOPF.

G. Nemirowski, *Die Oxydation und Polymerisation des Sonnenblumenöls*. VI. untersucht den Einfl. der Oxydation auf die Eigg. u. Zus. von Sonnenblumenöl. Zu diesem Zweck wurde durch das Öl ein mäßiger Luftstrom bei Temp. von 115 bis 120° bzw. 130—135° geleitet u. die Wrkg. dieser Behandlung durch Feststellung des Geh. an Oxyssäuren u. der Viscosität verfolgt. Beide Größen steigen mit zunehmender Oxydationsdauer u. -temp., doch nimmt die Viscosität bedeutend schneller zu als der Geh. an Oxyssäuren. Bei Ggw. von Katalysatoren (Co-, Pb-, Mn-Salzen) zeigt sich im allgemeinen das Gleiche, bei einer Verkürzung der Zeit, in der gleiche Viscosität bzw. Oxyssäuremenge erreicht wird. Die Wrkg. der Katalysatoren fällt vom Co über Pb

zum *Mn*. Dabei ist auch der Säurerest, an den das Metall gebunden ist, von Bedeutung: *Pb-Linoleat* ist wirksamer als *Pb-Acetat*. Dagegen ist die Menge des Katalysators von geringerer Bedeutung; 0,5% *Pb-Acetat* bewirken fast dieselbe Veränderung des Öles, wie 1,5% *Pb-Linoleat*. Vf. erklärt dies damit, daß nicht die Metallsalze selbst die Oxydationsvorgänge katalysieren sollen, sondern daß sie nur aktivierend auf im Öl bereits vorhandene Katalysatoren unbekannter Art wirken, deren Menge durch die Art des Öles gegeben ist u. auf die die Quantität des Metallsalzes — von einer Mindestgrenze aufwärts — keinen weiteren Einfl. hat. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 4. 23—26. Odessa.) RÖLL.

Logrus, Mängel und Fehler in alten Seifenfabriken und deren Beseitigung bei möglicher Schonung des Betriebskapitals. Ausführungen allgemeiner Natur hinsichtlich der im Titel dieser Arbeit angeführten Fabrikationsschwierigkeiten. (Seifensieder-Ztg. 55. 224.) SCHWARZKOPF.

A. Dymshitz, Nochmals über die Thermokammern. (Vgl. C. 1928. II. 504. Entgegen der Meinung von KASSATKIN betont Vf. nochmals die Rentabilität der Herst. von *Eschwegerseife* in Thermokammern gegenüber dem alten Verf., die sich besonders in der Verminderung der Verluste für Randverschnitt u. der Arbeitslöhne pro t Seife zeigt. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje] Djelo 1928. Nr. 4. 11—13. Leningrad.) RÖLL.

J. Neumeyer, Pilierte Rasierseifen. Beschreibung der Fabrikation. (Dtsch. Parfümerieztg. 14. 84—86.) ELLMER.

Hans Dorner, Physiol und Seife. In längeren Ausführungen bespricht Vf. die von der Herstellerfirma des Physiols gemachten Angaben. Auf Grund der „amphoterer“ Eigg. des Physiols wird der Schluß gezogen, daß das Präparat ein mit NaOH gequollener Tragant ist. Bei diesem Quellungsprozeß entsteht eine in W. l. Verb., die dann mit CaCl₂ haltbar gemacht wird, wobei sich das Ca in der Na-Kohlehydratverb. an die Stelle des Na unter Bldg. einer unl. Verb. einschiebt. — Durch Zuhilfenahme der Schaumzahlbest. nach STIEPEL u. der entsprechenden Berechnungen wird weiter festgestellt, daß die Angabe der Herstellerfirma, die Grundseife leide bei mehr als 10% Physiolzusatz, unrichtig ist. Ebenso kritisiert Vf. den Hinweis, daß die Physiolseifen weit mehr W. zurückhalten als die ohne Physiol hergestellten Grundseifen u. somit ein „wertvolles Streckungsmittel“ darstellen, indem er darauf aufmerksam macht, daß die Seifenfabrikanten nicht auf das Strecken der Seifen hinarbeiten sollen, sondern auf Erzeugung von Qualitätswaren. (Seifensieder-Ztg. 55. 222—23. 231—32. 241—42.) SCHWARZKOPF.

Albert H. Grimshaw, Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes in sulfurierten Ricinusölen. Die Definitionen der Prozentigkeit eines Türkischrotöles u. die zahlreichen Methoden zur Best. seines Gesamtfett- bzw. Gesamtfettsäuregeh. werden diskutiert. Vergleichende Unterss. zeigten, daß im Durchschnitt die nach verschiedenen volumetr. Methoden erhaltenen Werte des Gesamtfettgeh. mit dem Faktor 0,81 auf die wissenschaftlich einwandfreieren, mit den gravimetr. oder besser extraktiv-gravimetr. Verfahren ermittelten umgerechnet werden können. (Amer. Dyestuff Reporter 17. 158—64.) RIETZ.

Perfection Co. Inc., V. St. A., Tierische Fette. Man filtriert die Fette in einem App., der eine Filterkammer aufweist, wobei eine Vorr. die Fette, während sie das Filter passieren, macchiert. (F. P. 632 853 vom 13/4. 1927, ausg. 17/1. 1928.) KAUSCH.

Karl Löffl, Technologie der Seifenfabrikation. Stuttgart: F. Enke 1928. (X, 426 S.) 8°. = Enke's Bibliothek für Chemie u. Technik unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft. Bd. 15. M. 27.—; Lw. M. 29.—.

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

L. Kollmann, Untersuchungen über die Schwächung von Baumwollgarn beim Griffigmachen. (Vgl. C. 1927. II. 2365.) Bei höheren Trockentemp. u. längerer Trockendauer erleidet schwefel-schwarz gefärbte Baumwolle eine größere Festigkeitseinbuße als ungefärbtes Material. Die unmittelbare Ursache der Schwächung ist eine Hydrocellulosebildg. durch freie H₂SO₄. Die Schwächung wird durch die Mitwirkung freier organ. Säuren gefördert. Am unschädlichsten erwies sich Essigsäure, am wirk-

sansten Weinsäure. Die schädliche H_2SO_4 bildet sich durch Oxydation von S oder S-Verbb. Diese Oxydation verläuft auch unter Bedingungen, die sonst Oxydationsprozessen nicht förderlich sind. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 378—82.) BRAUNS.

E. Belani, *Fortschritte im Leimen von Papieren und Pappen*. Es werden die Fortschritte in der Verwendung von Wachslleimen, insbesondere von Montanwachslleimen, von Papieren u. Pappen eingehend besprochen. (Papierfabrikant 26. 485—87. Villach.) BRAUNS.

Ernst Blau, *Trocknen mittels Warmluft in der Papier- und Zellstoffindustrie*. Nach kurzer Darlegung der Nachteile dampfheizerter Raumtrocknung werden die Vorteile der Trocknung mittels bewegter Luft, Warmluft u. die Einrichtung von Kammer- sowie Kanaltrocknungsanlagen erörtert. Hierauf wird der Wärmebedarf für diese Art von Trocknung im allgemeinen u. für besondere Fälle angegeben. Schließlich werden neuere Verff. für die Trocknung der Stoffbahn in der Trockenpartie von Papier- u. Kartonmaschinen besprochen. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 393—94.) BRAUNS.

—, *Über die Lichtechtheit farbiger Papiere*. Die Lichtechtheit farbiger Papiere wird durch den Geh. an inkrustierenden Bestandteilen der Papierfaser, durch Benutzung Fe-haltigen Fabrikationswasser u. durch die Ggw. von Oxycellulose beeinflusst. Lichtechte Färbungen in der Masse sind nur auf holzfreiem, gelblichem Papierstoff möglich. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 395. Färberei-Lab. d. I. G. Farbenind. Ludwigshafen.) BRAUNS.

Percy Waentig, *Über die Einwirkung starker Natronlauge auf Cellulose*. Die Zerstörung der Alkalicellulose bei gewöhnlicher Temp. wird durch den Luft-O veranlaßt, der hierbei von der Alkalicellulose aufgenommen wird, ohne daß jedoch der durch eine Erhöhung der Cu-Zahl feststellbare Geh. an Oxycellulose dabei zunimmt. Bei gänzlichem Fernhalten von O tritt auch bei langer Einw. starker NaOH auf Cellulose keine Zerstörung derselben ein. Vielmehr ist infolge der Abwesenheit jeglicher Luftspuren die α -Cellulose etwas erhöht. Die unter Ausschluß jeden Luftzutritts hergestellte Viscose liefert entsprechend zähflüssigere Lsgg. (Papierfabrikant 26. Sonder-Nr. 64—66. Dresden.) BRAUNS.

Jaromir Franěk, *Acetalkunstseide in Geweben, die aus gemischten Fasern bestehen*. Beschreibung des Gebrauchs u. der Anwendung der Acetatseide, Geschichte ihrer Herst., Aufzählung der für die Textilindustrie wichtigsten Eigg. Vf. beschreibt ferner 5 Arten von Kombinationen von verschiedenen Fasern mit Acetatseide u. führt eine große Zahl von Farbstoffen an, welche zur Färbung dieser Kombinationen geeignet sind. (Chemický Obzor 3. 12—15.) TOMASCHEK.

A. T. King, *Die Verwendung von mit Indicator-Farbstoffen gefärbter Wolle zur Kontrolle gewisser Textiloperationen*. Nach Aufzählung der Eigg. der Indicatorfarbstoffe u. der für seine Unterss. geeigneten Farbstoffe bespricht Vf. die Prüfung von Wollstoffen auf Ungleichmäßigkeiten, die durch Waschen entstehen, die Prüfung von carbonisierter Wolle, die Methode der Indicatorfärbungen u. die Echtheit der Indicatorfarbstoffe auf Wolle. (Journ. Soc. Dyers Colourists 43. 321—24.) BRAUNS.

Korn, *Prüfung von Wertzeichenpapieren*. Mitteilung der Unters.-Ergebnisse von 104 Wertzeichenpapieren auf Grund der Vorschriften für die Prüfung von Wertzeichenpapieren. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 370—71. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.) BRAUNS.

Rudolf Lorenz, *Über pH -Messung und ihre Anwendung in der Papierfabrik*. Allgemeinverständliche Abhandlung über das Wesen der pH -Messung, Besprechung des pH des Stoffwassers u. der verschiedenen elektrochem. u. Indicatormethoden zur Messung der $[H]$. (Papierfabrikant 26. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 365—70. 427—33. Tharandt.) BRAUNS.

Hermann Wenzl und Erich Köppe, *Die Bestimmung der Kupferzahl*. Nach Schilderung der App., der Vergleichbarkeit der Cu-Zahlen nach SCHWALBE-HÄGGLUND u. SCHWALBE-BRAIDY, der Zus. der Reaktionslg. für die Cu-Zahlbest.-Methode nach SCHWALBE-BRAIDY, besprechen Vff. ihre Verss. über den Einfluß der Rk.-Dauer, der Vorbereitung der zu prüfenden Proben (Zerkleinerung), deren Resultate in Tabellen zusammengestellt sind u. kommen auf Grund zahlreicher Bestst. nach SCHWALBE-HÄGGLUND u. SCHWALBE-BRAIDY zu dem Schluß, daß letztere Methode für die Betriebskontrolle am geeignetsten ist. Zwischen den Cu-Zahlen beider Methoden besteht ein ziemlich konstantes Zahlenverhältnis, so daß man die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen Werte umrechnen kann. Zu 15 ccm der Lsg. 1 (100 g reines $CuSO_4$

in 1000 ccm dest. W.) gibt man 95 ccm der Lsg. 2 (50 g reines NaHCO₃ u. 130 g Na₂CO₃ in 100 ccm dest. W.), kocht auf, gießt die Lsg. über 2,5 g des zu untersuchenden Materials u. erhitzt im sd. W.-Bad 3 Stdn. lang. Dann wird durch ein Jenaer Glasfilter abgeseigt, mit verd. Sodalsg. u. h. W. gewaschen u. das Kupferoxydul wie gewöhnlich durch Lösen in Ferrisulfat-H₂SO₄ u. Titration mit KMnO₄ bestimmt. Am zweckmäßigsten ist es den Stoff zu raspeln u. den entstandenen Faserstaub abzusieben. Die von SCHANDROCH u. SCRIBNER u. BRODE vorgeschlagenen Abänderungen sind als Betriebsmethoden wenig geeignet. (Wechbl. Papierfabr. 59. Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-fabrikat. 25. 77—84.) BRAUNS.

Alois Herzog, Eine einfache Vorrichtung zur Prüfung der Kunstseide im mikroskopischen Dunkelfelde. Das zur Prüfung von Kunstseide bisher wenig gebrauchte mkr. Dunkelfeld eignet sich besonders zur Unterscheidung von Viscose- u. Cu-Kunstseide. An einer Abb. wird die dazu erforderliche App. u. die Arbeitsweise beschrieben. Die feinfädige Cu-Seide zeigt die gleiche Ultrastruktur wie die früher hergestellte grobfädige, während die fein- u. grobfädige Viscoseseide fast opt. leer ist. (Kunstseide 10. 281—83.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Entfetten von Faserstoffen. Man verwendet hierzu Chloräthylen. (F. P. 635 456 vom 2/6. 1927, ausg. 16/3. 1928. D. Prior. 14/6. 1926.) FRANZ.

Jean Jules Lambrecht, Nord, Frankreich, Schützen der pflanzlichen Faser gegen Fäulnis. Man behandelt die Faser mit einem Bade, das ein verseiftes pflanzliches oder tier. Fett u. ein mineral. Fett enthält. Man vermischt unter Rühren Ölsäure mit Vaselinöl u. NaOH, nach Beendigung der Verseifung emulgiert man in W. Mit dieser Fl. behandelt man die Faser, nötigenfalls unter Druck, u. bleicht dann. (F. P. 637 772 vom 16/7. 1927, ausg. 8/5. 1928.) FRANZ.

Maurice Walrave und René Walrave, Seine, Frankreich, Verfahren, um Faserstoffe undurchdringlich und widerstandsfähig gegen Fäulnis zu machen. Man tränkt die Faser mit der Lsg. eines mineral. oder pflanzlichen Fettes oder Öles u. einer Metallseife. Man verwendet eine Mischung von 25 Teilen Rüböl, 35 Teilen Ozokerit u. 40 Teilen Zn-Oleat. (F. P. 638 377 vom 3/12. 1926, ausg. 23/5. 1928.) FRANZ.

Maurice Walrave und René Walrave, Seine, Frankreich, Mittel zum Steifen von Geweben. Man verwendet eine Mischung von 85 Teilen Harz u. 15 Teilen eines über 60° schm. Wachses, wie gereinigtes Ceresin, bei 90°. (F. P. 638 376 vom 3/12. 1926, ausg. 23/5. 1928.) FRANZ.

B. G. Textilwerke G. m. b. H. und Hans Strobl, Berlin-Tempelhof, Gasdichter Stoff, insbesondere Ballonstoff, aus imprägniertem Gewebe. (D. R. P. 462 077 Kl. 62 a vom 30/1. 1927, ausg. 4/7. 1928. — C. 1928. I. 2888 [E. P. 284 584].) FRANZ.

Raybestos Company, übert. von: **Izador J. Novak**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., Bremsmasse. Man vermischt Asbest mit einem Gemisch eines schmelzbaren Phenolaldehydharzes u. einem natürlichen Harz, Kolophonium, in alkoh. Lsg. (A. P. 1 672 538 vom 21/10. 1922, ausg. 5/6. 1928.) FRANZ.

Raybestos Company, übert. von: **Izador J. Novak**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., Bremsmasse. Man tränkt ein Gewebe aus Asbest mit der wss. Emulsion eines Bindemittels, dessen Teilchen kleiner sein müssen als die Poren des Asbestgewebes, u. das negativ elektr. geladen sein muß. Man verwendet eine wss. Dispersion von Gilsonit. (A. P. 1 672 539 vom 10/9. 1924, ausg. 5/6. 1928.) FRANZ.

William Bacon, London und **I. P. M. Syndicate Ltd.**, London, Behandlung von Cellulosefasern zur Erzeugung hydratisierter Cellulosederivate. Die Cellulose (Baumwolle) wird nach dem Verf. von **CROSS** u. **BEVAN** [E. P. 126 174] durch Behandlung mit Alkalilauge u. gleichzeitig oder nachträglich mit CS₂ oder durch Behandlung mit CH₃CO₂H oder Kupferoxyd-Ammoniak hydratisiert u. nach erfolgter Waschung bzw. Neutralisation einer mechan. Behandlung im Holländer oder ähnlichen App. so lange unterworfen, bis sich ein „Gel“ gebildet hat. Das so erhaltene Material eignet sich gut zur Papierherst. (E. P. 239 304 vom 14/6. 1924, ausg. 1/10. 1925.) RADDE.

E. C. H. Valet und O. Funk, Habana, Cuba, Kunstseide. Man gewinnt Cellulose aus Zuckerrohrrückständen oder Zuckerrohr nach E. P. 277 163 (C. 1928. I. 3461) u. führt sie dann in Cellulosenitrate, -acetate u. -xanthate oder in ammoniakal. Cu-Lsgg. über. (E. P. 287 461 vom 19/3. 1928, Auszug veröff. 9/5. 1928. Prior. 19/3. 1927.) KAUSCH.

Soc. pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta, Paris, *Kunstseide*. (E. P. 238 842 vom 24/1. 1925, Auszug veröff. 14/10. 1925. Prior. 22/8. 1924. — C. 1926. I. 1904.) KAUSCH.

Soc. pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta, Paris, *Kunstseide*. Bei dem Trockenspinnverf. gemäß dem E. P. 238 842 wird der Kondensator in der Gegend der Spinndüse oder am Ausgangsmundstück oder einem mittleren Punkt angeordnet. (E. P. 288 618 vom 14/9. 1927, Auszug veröff. 7/6. 1928. Prior. 14/4. 1927. Zus. zu E. P. 238 842; vorst. Ref.) KAUSCH.

Viscose Co. Inc., Marcus Hook, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Naßbehandlung, insbesondere zum Waschen von Kuchen oder Bobinen gewickelten Kunstseidefäden*. (D. R. P. 461 456 Kl. 29 a vom 5/12. 1924, ausg. 22/6. 1928. A. Prior. 28/12. 1923. — C. 1925. II. 1827.) KAUSCH.

Cutler-Hammer Mfg. Co., übert. von: **Cletus F. Chosa**, Milwaukee, Wisconsin, V. St. A., *Plastische Massen*. Man vermischt 40 Teile Stearinpech mit 60 Teilen Asphalt, 10 Teilen Ricinusöl u. 25—100 Teilen Bzl. 286 Teile dieses Bindemittels vermischt man mit 1100 Teilen Asbest, 66 Teilen Schwefel u. 22 Teilen Eisenoxyd. Man formt in der Kälte, durch Erwärmen wird die Mischung hart. (A. P. 1 671 230 vom 18/6. 1923, ausg. 29/5. 1928.) FRANZ.

Hans Brandt, Leipzig, *Herstellung einer Holzersatzmasse*, dad. gek., daß einer durch Kochen von Papier mit Kalilauge u. darauffolgendes Zusetzen von NaOH u. Gerbsäure gebildeten M., nachdem sie getrocknet u. pulverisiert worden ist, NaHCO₃, Talkum, Antimontrichlorid nebst einem Bindemittel, z. B. tier. Leim, zugesetzt werden. — Der Mischung kann man Zement oder andere Füllstoffe zusetzen; als Bindemittel kann man eine Lsg. von Lederleim mit H₂S verwenden. (D. R. P. 461 775 Kl. 39 b vom 26/3. 1925, ausg. 27/6. 1928.) FRANZ.

Joseph Eugène Boyet und **André Gueudré**, Clermont, Oise, Frankreich, *Herstellung von künstlichem Horn*. (D. R. P. 461 662 Kl. 39 b vom 11/3. 1926, ausg. 25/6. 1928. F. Prior. 11/4. 1925. — C. 1926. II. 2514 [F. P. 609 272].) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

André Léauté und **Georges Dupont**, *Über ein Verfahren der partiellen Dehydrierung gewisser Kohlenwasserstoffe, um sie zur Brikettierung von Kohlen geeignet zu machen*. (Vgl. LEAUTÉ, C. 1927. II. 1777.) Vf. haben gefunden, daß KW-stoffe durch S bei hoher Temp. partiell dehydriert werden können, ohne daß sie schädliche Mengen S aufnehmen. Braunkohlenteere u. Öle erhalten dadurch klebende u. trocknende Eigg. Braunkohlenteer u. Brennöle wurden mit 10% S 90 Min. auf 250 bzw. 300°, Steinkohlöl mit 2% S 120 Min. auf 350° erhitzt. Arbeitet man im geschlossenen Gefäß, so kann aus dem Vol. des entwickelten H₂S der in dem Gemisch verbleibende S berechnet werden. Freier S wird durch Ä. unterhalb 10° abgeschieden, war aber in keinem Fall vorhanden; der gebundene S wird mit NaOBr bestimmt u. betrug höchstens 1%. Es hat sich ergeben, daß die Viscosität durch diese Behandlung beträchtlich zunimmt, z. B. beim Braunkohlenteer im Verhältnis 1:12 000. Auch die Trockenfähigkeit ist gestiegen. Über die Adhäsivität der Prodd. wird demnächst berichtet. Steinkohlenteer eignet sich für das Verf. nicht, weil er reichlich S aufnimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1558—60.) LINDENBAUM.

Ernest Walter John Mardles, *Autoxydation während langsamer Verbrennung*. Zwecks Prüfung der Autoxydationstheorie der Brennstoffe nach CALLENDAR unterwarf der Vf. Hexan u. Ä. der langsamen Oxydation a) nach der Röhrenmethode, welche die Reaktionsprodd. zu isolieren gestattet, die beim Durchleiten eines Brennstoff-Luftgemisches durch eine auf eine gewünschte Temp. (hier 150—700°) erhitzte Röhre gebildet werden u. b) mittels der Kugelmethode, bei welcher das Gemisch in einer geschlossenen Kugel erhitzt wird, um den Fortgang der Rk. bei langsamem Ansteigen der Temp. zu kontrollieren. Bei der Röhrenmethode wurde zur Best. akt. Sauerstoffs das h. Gas in leicht angesäuerte KJ-Lsg. geleitet u. das frei gemachte Jod mit $\frac{1}{50}$ -n. Thioisulfatlg. titriert. Auch wurde versucht — mit negativem Erfolg —, die gebildeten Peroxyde durch Kondensation u. Konz. im Vakuum zu isolieren. Wird dem Hexan ein kleiner Prozentsatz eines Alkohols (A. oder Butylalkohol) oder von Bzl., Toluol, Phenol, m-Kresol zugesetzt, so wird die Menge des gebildeten akt. Sauerstoffs herabgesetzt; am wirksamsten in dieser Hinsicht sind Eisencarbonyl u. Bleitetraäthyl. Eine ähnliche Wrkg. ruft beim Ä.-Luft-Gemisch der Zusatz von Phenol oder Anilin hervor.

Auch eine verminderte Bldg. von Aldehyden tritt ein, besonders mit Eisencarbonyl u. Bleitetraäthyl. Das zeigt, daß Peroxyd- u. Aldehydbldg. im Zusammenhang stehen. Bei Zumischung von Bzl. zum Hexan-Luftgemisch erfolgt unter 500° Autoxydation des Bzl., ebenso erfolgt Autoxydation des Anilins in Ggw. von Hexan bei 350°. Eine Autoxydation bei Abwesenheit von Hexan oder Ä. findet unter den gleichen Bedingungen nicht statt. Der Einfluß von H₂O₂ auf die Verbrennung von Brennstoffen (Hexan) ist ähnlich dem des W., die Bldg. von Aldehyden findet erst bei etwas höherer Temp. statt; auch ist mit 60%ig. H₂O₂ ebenso wie mit W. unter 500° keine Ionisation nachzuweisen. *Peroxyde* erniedrigen die spontanen Entzündungstemp. kleiner Tropfen eingespritzter Brennstoffe, am stärksten wirkt in dieser Hinsicht *Stickstoffperoxyd*, weniger *Isoamylnitrit*, am wenigsten *Benzoylperoxyd*. 5 Vol.-% Stickstoffperoxyd erniedrigen die Entzündungstemp. des *Butylalkohols* von 590 auf 235°, Zusatz von 5 Vol.-% *Bleitetraäthyl* erhöht sie wieder auf 460°. (Ähnliche Beeinflussung rufen sie bei A. u. m-Xylol hervor.) Die Erniedrigung durch Stickstoffperoxyd u. die heftige Explosivität des Gemisches können nicht dem Freiwerden von molekularem O₂ aus dem Stickstoffperoxyd oder seiner Explosivität zugeschrieben werden, da Stickstoffperoxyd beim Erhitzen nicht detoniert. Nach den über die Initialverbrennung von Ä.-Luft-Gemischen u. von Hexan-Luftgemischen mit u. ohne Zusatz von Bleitetraäthyl mittels der Kugelmethode erhaltenen Kurven setzt die Rk. zuerst sehr langsam ein, steigert sich aber exponential mit der Erhöhung der Temp., wird bei einer bestimmten Temp. sehr rasch u. verlangsamt sich wieder, wenn die Rk. sich der Vollendung nähert; sie ist nicht nur eine Frage der Temp. — Aus den Verss. geht hervor, daß die Bldg. aktiven Sauerstoffs während der langsamen Oxydation von Brennstoff-Luftgemischen stark zurückgeht, wenn das Gemisch länger erhitzt wird, als zur anfänglichen Bldg. des Peroxyds nötig ist, z. B. beim Hexan-Luftgemisch länger als 1 Minute; die primären Peroxyde sind danach sehr kurzlebig, wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit. Die dem H₂O₂ zugeschriebenen Wrkgg. bestehen nicht, H₂O₂ ist bei der Verbrennung im h. Rohr (oder in der Maschine während der Kompression) ein Zersetzungsprod. aus aktiveren u. unbeständigeren, vorher gebildeten Peroxyden. — Die Verss. bilden eine Bestätigung der Ansicht, daß die Detonation in einer fl. Brennstoffe benutzenden Maschine auf die Bldg. organ. Peroxyde zurückzuführen ist, welche während der Kompression in nuclearen Tropfen konzentriert werden u. sich dann gemeinsam entzünden, wenn die Detonationstemp. des Peroxyds erreicht ist. Der Zusatz von Detonationsveranlassern (Stickstoffperoxyd, Isoamylnitrit, Benzoylperoxyd) setzt die Temp. der spontanen Entzündung herab, detonationsverhindernde Substanzen, wie gewisse Organometallverbb. haben die entgegengesetzte Wrkg. (Journ. chem. Soc., London 1928. 872—85. London, Air Ministry Lab., Imp. Coll. of Science.) BLOCH.

J. D. Davis und **A. E. Galloway**, *Tieftemperaturverkokung von Braunkohlen und halbbittuminösen Kohlen. Vergleich der Ausbeute nach verschiedenen Untersuchungs-Methoden.* 24 halbbittuminöse Kohlen u. Lignite wurden nach 3 verschiedenen Urteerverkokungsverf. im Laboratorium untersucht, u. zwar nach den Ölschieferverf. des Bureau of Mines, nach GRAY u. KING, einem in England entwickelten Verf., u. nach der deutschen Methode von FRANZ FISCHER. Die tabellar. zusammengestellten Resultate geben einen Überblick über die von Kohlen dieser Art zu erwartenden Ausbeuten, wobei die Resultate nach FISCHER am besten untereinander übereinstimmen, weshalb die Vff. dieses Verf. bevorzugen. Tabelle u. Abbildungen im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 612—17. Pittsburgh [Pa.], Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) NAPHTALI.

N. Tschishewski, *Verkokung der Steinkohle von Kiselowsk.* Die *Steinkohle* von KISELOWSK hat die ungefähre Zus.: 0,78% H₂O, 16,48% Asche, 6,3% S; flüchtige Bestandteile 39,06%, fixer C 60,94%. Verkokungsverf. in einem Versuchsofen mit 175 kg. Fassungsvermögen ergaben einen guten metallurg. *Koks* mit 12,0—12,5% Asche, 1,2—1,5% S u. 1,3—2,8% flüchtigen Bestandteilen. Bei der Anreicherung fällt in größerer Menge *Pyrit* in für die Papierfabrikation geeigneter Qualität an. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 5. 11—13.) RÖLL.

Friedrich Bergius, *Holz und Kohle, chemische und wirtschaftliche Betrachtungen.* Zusammenfassender Vortrag über die Forschungsergebnisse des Vf. über Entstehung der Kohlen, ihre Hydrierung u. die Umwandlung von Holz in verdauliche u. l. Kohlehydrate durch Verzuckerung mit HCl. (Ztschr. angew. Chem. 41. 707—11. Heidelberg.) RÖLL.

Felix Brauneis, *Veredlung der Kohle durch Kochen.* (Vgl. C. 1928. I. 3133.)

Vf. gibt eine ausführliche Rentabilitätsberechnung seines Verf., eine therm. Berechnung der Kochzeit beim Vers.- u. beim Betriebsapp. u. eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung dieser App. (Montan. Rdsch. 20. 321—28. Wien.) NAPHT.

J. D. Davis und D. A. Reynolds, *Einfluß der physikalischen Beschaffenheit auf die Reaktionsfähigkeit von Koks*. Reaktionsfähigkeitsbest. von Hoch- u. Tief-temp.-Koksen in Luft, Dampf u. CO₂ bei Temp. zwischen 800—1100° werden mitgeteilt. Der Einfluß von Koksichte, flüchtigen Bestandteilen, Adsorptionsfähigkeit u. Größe der untersuchten Teilchen auf die Rk.-Fähigkeit, die bei verschiedenen Anteilen desselben Musters wechseln, wird bewertet. Allgemein wechselt die Rk.-Fähigkeit im umgekehrten Verhältnis zur Festigkeit u. im selben Grade wie der Geh. an flüchtigen Bestandteilen, doch trifft das besonders bei nur wenig in der Rk.-Fähigkeit differierenden Koksen nicht immer zu. Die Wrkg. der flüchtigen Bestandteile ist wahrscheinlich nur eine zufällige, sie gibt lediglich die Temp.-Bedingungen bei der Herst. des Koks wieder. Die Rk.-Fähigkeit ändert sich umgekehrt mit der Größe der Teilchen u. entprechend der Adsorptionsfähigkeit. Beide Eigg. betreffen die Ausdehnung der akt. Oberfläche. — Auf die Vers.-Ergebnisse u. Abbildungen im Original sei verwiesen. (Ind. engin. Chem. 20. 617—21. Pittsburgh [Pa.], Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) NAPHTALI.

J. W. Meuser Bourgognion, *Das Burkheiserche Gasreinigungsverfahren*. Eingehende Schilderung der Entw., der Betriebsweise u. Apparatur des Gasreinigungsverf. von BURKHEISER sowie seiner Modifikationen. (Het Gas 47 [1927]. 544 bis 551.) WOLFFRAM.

—, *Ammoniumsulfatanlage auf den Granton-Gaswerken, Edinburgh*. Eingehende Beschreibung der von der „Chemical Engineering and Wilton's Patent Furnace Company, Ltd.“ auf den Granton-Gaswerken zu Edinburgh neu erbauten Anlage zur täglichen Erzeugung von 12 t (NH₄)₂SO₄ mit völlig mechan. Trocknung u. Neutralisierung des Salzes. Einheiten bis 40 t Tagesleistung erfordern nur 2 Arbeitskräfte je Schicht. (Gas Journ. 182. 1014—15.) WOLFFRAM.

J. C. Meuwissen und D. Thöenes, *Untersuchung von Benzol-Waschölen*. Nach Feststellung der an Bzl.-Waschöle bzgl. Mischbarkeit mit Bzl., Viscosität, Kp. u. Preis zu stellenden Anforderungen berichten Vf. ausführlich über umfassende Vers. mit frischen u. ausgebrauchten Waschölen u. deren Fraktionen, Kohlenteerdest. u. Tetralin sowie über die Eigg. dieser Stoffe. **E r g e b n i s s e**: 1. Die bei 200—300° Kp. erhaltenen Destillate des Kohlenteers vom Gaswerk waren als Waschöle sehr geeignet, die höher sd. besser als die niedriger sd. 2. Ausgebrauchtes Washöl ist durch Dest. wieder brauchbar zu machen. 3. Tetralin wäscht sehr gut, nur ist seine genügende Lebensdauer fraglich. 4. Paraffinöl ist wesentlich ungeeigneter als die genannten Stoffe. 5. Das Verf. von PETIT zur Best. des Waschvermögens gibt gute Resultate, dasjenige von PANNERT ist weniger zuverlässig. (Het Gas 48. 260—69. Utrecht, Labor. der Gemeente Gasfabriek.) WOLFFRAM.

Cl. G. Driessen, *Die Korrosion in der Gasteknik*. Korrosionsmöglichkeiten im Gaswerksbetriebe, ihre Nachteile u. ihre Verhütung. (Het Gas 48. 271—80.) WFM.

Walter Kirnich, *Neuere Heizgaskleinanlagen zur Erzeugung von Generatorgas aus verschiedenen Brennstoffen*. (Feuerungstechnik 16. 149—54.) NAPHTALI.

George A. Burrell, *Über die Chemie des Petroleum und seiner Produkte*. Kurzer Überblick über einige der wichtigsten Abschnitte der Petroleumchemie einschließlich der Zus. des Rohöls u. der Crackprodd., an dem die Notwendigkeit weiterer Forschung dargetan wird. Vom Nonan an z. B. sind die isomeren KW-stoffe noch nicht entw. u. die Naphthene, Polynaphthene, Olefine sind nur gruppenweise, nicht als Individuen, isoliert worden. — Die Zus. von Naturgas, die leichten u. die Schmierölfraktionen, die Chemie des Asphalts, der S-, N- u. O-haltigen Bestandteile wird berührt, ebenso wie der Chemismus der neueren S- u. Plumbitverf. bei der Raffination. Auch die in Crackbenzinen gefundenen Diolefine, gummiartigen u. gefärbten Verb. werden erwähnt u. insbesondere die Forderung nach neuen analyt. Verf. für die Identifizierung all dieser Stoffe erhoben. (Ind. engin. Chem. 20. 602—08. Pittsburgh [Pa.], Columbia Bank Building.) NAPHTALI.

Felix Hebler, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen als technisches Problem*. Nach einer histor. Zusammenstellung der zur Oxydation von KW-stoffen seit 1869 entwickelten Verf. vertritt Vf. die Ansicht, daß die techn. Ausbeutung dieser Verf. mit der synthet. Herst. des Ausgangsmaterials, nämlich der KW-stoffe durch Hydrierung von Kohle, in umfangreicherem Maßstabe als bisher werde erfolgen können, so

daß man zu hochmolekularen Fettsäuren u. deren Derivv. auf völlig synthet. Wege gelangen werde. (Erdöl u. Teer 4. 333—34.) NAPHTALI.

Franz Fischer und **Hans Tropsch**, *Die Zusammensetzung der bei der Erdölsynthese erhaltenen Produkte*. Vorl. Mitt. Nach Verss. von **Herbert Koch**. Nähere Unters. der bei der Erdölsynthese unter gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodd. der Kohle erhaltenen Gemische (C. 1926. I. 3192) zeigte, daß bei den gewählten Reaktionsbedingungen u. bei Verwendung der bisher untersuchten Katalysatoren nur aliph. Verbb. entstehen. Diese sind teils gesätt., teils ungesätt. KW-stoffe, deren Mengenverhältnis durch die Arbeitsweise variiert werden kann. Der ungesätt. Anteil besteht anscheinend nur aus Olefinen, während O-haltige Verbb. bei den für die KW-stoffbildg. günstigen Reaktionsbedingungen nur in untergeordneter Menge auftreten. (Brennstoff-Chem. 9. 21—24. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilh.-Instit. f. Kohlenforschung.) BÖRNST.

E. H. Leslie und **A. J. Good**, *Über Verdampfung von Petroleum*. Ein paraffinbas. Rohöl wurde in einem (beschriebenen u. abgebildeten) App., der mittels Chloroform-Toluolgemisches geeicht wurde, einfacher (single-flashing) u. stufenweiser (successive-flashing) Verdampfung bei bestimmten Temp. unterworfen u. die Siedekurven der so erhaltenen Destillate u. Residua genau ermittelt. Bei der einfachen Verdampfung wurde der Gleichgewichtszustand (Fl.-Dampf) in 50°-Intervallen von 250—600° F. jeweils ermittelt. Bei der stufenweisen wurde zuerst bei 250° verdampft, der so erhaltene Rückstand bei 300° F. u. so fort bis 600°. Von dem bei einfacher Verdampfung erhaltenen Destillat sieden unter dem Verdampfungspunkt durchschnittlich 82,3%; bei stufenweiser Verdampfung 80,65%. Vom Rückstand sieden unter dem Verdampfungspunkt durchschnittlich 11,6% bei einfacher u. 16,4% bei stufenweiser Verdampfung. Die Dest.-Kurven der Verdampfungsprodd. stehen in geometr. Progression zueinander. Der Wärmeverbrauch der Verff. verläuft günstiger bei einfacher Verdampfung, für die auch die anderen aus Tabellen u. Diagrammen ersichtlichen Resultate im Hinblick auf die prakt. Erdöldest. sprechen. (Ind. engin. Chem. 19. 453 bis 460.) NAPHTALI.

Fritz Schwarz, *Wege zur Verbesserung der Mineralölraffination*. Unter Bezugnahme auf Erfahrungen PYHÄLÄS bei gewissen Emboilen (C. 1928. II. 409) erläutert Vf. sein Raffinationsverf. bei Ggw. von Seife. Unter Klärung einiger Mißverständnisse in der Literatur stellt er fest, daß nach diesem Verf. die Verunreinigungen der Mineralöldest. nicht in die Seifenlösung übergehen, sondern daß die Seife mit den Verunreinigungen ausgefällt wird. Dieses Fällungsverf. wird nun mit dem H₂SO₄-Verf. sowie dem üblichen Laugenverf. verglichen u. untersucht, ob bei Mitverwendung von H₂SO₄ diese vor oder nach dem Fällungsverf. erfolgt, endlich ob bei diesem die H₂SO₄ entbehrt werden kann. Die Ergebnisse dieser Unters. zeigt Vf. insbesondere an *Transformatorölen*, die bei richtiger Dosierung von Fällungsverf. u. H₂SO₄ sich durch sehr geringes Verharzungsvermögen auszeichnen, u. an entkresoliertem *Braunkohlenteer*, der mit 4% H₂SO₄ gesäuert, mit Ricinusölnatronseife (Fällungsverf.) einen besseren u. reineren Gatsch (Erstarrungspunkt 44,6) als mit 10%ig. NaOH (Erstarrungspunkt 38,4) ergibt. (Petroleum 24. 803—10. Berlin-Zehlendorf-Mitte.) NAPHT.

C. O. Willson, *Modernisierung einer kleineren Kesseldestillationsanlage*. Durch Errichtung von Sprudeltürmen (bubble towers) u. Dampfhebern, mittels welchen der Rückstand vom dritten Dest.-Kessel zum vierten „bubble tower“ befördert wird, werden techn. Verbesserungen im Raffinationsprozeß erzielt. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 6. 138—39.) NAPHTALI.

P. G. Nutting, *Über Filtererden für Mineralöle*. Nach Vf. findet die Filtration statt durch offene Ketten oder Bänder (bonds) von O u. Si, die durch Entfernung von H₂O von den endständigen OH-Gruppen der komplexen Kieselsäuren: HO—^{(OH)₂}Si—O—^{(OH)₂}Si—O—^{(OH)₂}Si—O—^{(OH)₂}Si— entstehen. Sie wirken auf gewisse, meist farbige Alkyl- oder schwach bas. Radikale der KW-stoffe sei es durch bloße Adhäsion oder durch Oberflächenrk. Manche auf diese Weise gebildete organ. Silicate sind unl. in allen Lösungsm. Gute Filter (natürliche oder künstliche) sind 1. solche, die durch schwaches Erhitzen austreibbares Hydroxylwasser enthalten, 2. solche die durch Säurebehandlung leicht entfernbare endständige Alkaliradikale enthalten. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 6. 138—39.) NAPHTALI.

G. Spettmann, *Der Einfluß des Zylinderöles auf die Abdampfung*. Die Bedingungen, unter denen sich die Abdampfung am besten vollzieht, werden mitgeteilt u. Verss. an 3 Zylinderölen in einer M. A. N. Heißdampfmaschine mit Kolben-

schiebersteuerung wiedergegeben, bei denen ein fetthaltiges u. ein fettfreies Öl mittels eines besonderen Separators weitgehendst aus dem Kondensat ausgeschieden werden konnten. Das dritte Öl — das demnach nicht so geeignet war — wurde zu 0,02% im Kondensat zurückgehalten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. 255—57.) NAPHTALI.

J. B. Hill und **H. B. Coats**, *Konstante Beziehung zwischen Viscosität und Dichte bei Petroleumschmierölen*. Aus früher veröffentlichten Daten (C. 1926. I. 1489) über die physikal. Eigg. der Schmierölfractionen aus verschiedenen Rohöltypen wurde eine mathemat. Beziehung zwischen Viscosität nach SAYBOLT u. dem spezif. Gewicht ermittelt. Die Beziehung ist logarithm. u. drückt das spezif. Gewicht durch die Viscosität u. eine Konstante aus, die für jedes Rohöl verschieden u. kennzeichnend ist. Diese „Viscositäts-Dichte-Konstante“ ist für paraffinbas. Rohöle niedrig, für naphthenbas. hoch. Ihr Wert zeigt für jedes Öl, in welchem Grade es paraffin. oder naphthen. Charakter besitzt. Ableitung u. Diagramme im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 641—44. Philadelphia [Pa.], Atlantic Refining Co.) NAPHTALI.

—, *Die Entstaubung von Verbrennungsgasen*. Nach Diskussion einer Anzahl Entstaubungsverf. (Staubsäcke, Wasserzerstäubung, Schwerkraft, Zyklonentstaubung) kommt die Compagnie d'Electricité de la Dendre zu dem Resultat, daß für Kohlenstaubeuerungen ein gut erprobter u. dimensionierter Entstaubungskanal hinsichtlich des Wirkungsgrades zu besseren Ergebnissen führen kann, als die beste mechan. Entstaubungsanlage. (Arch. Wärmewirtsch. 9. 220—23.) NAPHTALI.

Maschlanka, *Die Verbrennung im Benzinmotor*. Zwecks Unters. des Verbrennungsvorganges im Zylinder des Motors entnahm Vf. aus diesem selbst mittels eines schnell arbeitenden, mit W. gekühlten, zwangsläufig gesteuerten Ventils nach der Zündung während des eigentlichen Explosionsvorganges zu verschiedenen Zeiten Gasproben, die ebenso wie die entsprechenden Auspuffgase analysiert wurden. (Einzylinder-Deleo-Light-Maschine, luftgekühlt, 1200 Umdrehungen, 75% der theoret. Luftmenge, Gasolin.) Der Verlauf des Verbrennungsvorganges, der Grad der Verbrennung, die Wrkg. von Klopf- u. Antiklopfmitteln, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von H₂ u. CO ($k_{H_2} : k_{CO}$), der Einfluß der Kompressionssteigerung, Verlauf bei einfachen Gasmischungen von CO u. H₂ usw. werden auf Grund der Ergebnisse eingehend erörtert. Klopf- u. Antiklopfmittel bleiben ohne Einfluß auf die Verbrennung, solange keine Detonation erfolgt. (Wärme 51. 479—82. Charlottenburg.) WOLFFRAM.

W. Liesegang, *Die unvollkommene Verbrennung im Kraftwagenmotor, ihre wirtschaftliche und hygienische Bedeutung*. Vf. gibt eine Zusammenfassung der Arbeiten der letzten Jahre über den Prozentsatz CO, der durch die Auspuffgase von Verbrennungsmotoren in die Außenluft gelangt. Er genügt, um bei dichtem Verkehr für Personen, die längere Zeit die CO-haltige Luft einatmen, schädlich zu wirken. Daneben ist wirtschaftlich von Bedeutung der Geh. an brennbaren Gasen, der bei ungenauer Vergasereinstellung bis 15% u. darüber betragen kann. (Ztschr. angew. Chem. 41. 712—13. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Luftthyg.) RÖLL.

Jacobsohn, *Vergleich der Kompressionsfestigkeit von verschiedenen Motoren-treibmitteln*. Ref. der Unters. von MARLEY, STEVENS u. GRUSE über die Beziehungen zwischen Siedekurve, Zers., Geh. an arom. Bestandteilen, Ricardotest u. Klopfwert von mehreren *Handelsbrennstoffen* u. einigen synthet. Mischungen bekannter Zus. Es zeigt sich, daß weder aus dem Ricardotest noch aus der nach EGLOFF u. MORRELL ermittelten Zus. sich eine feste Beziehung zum Klopfwert ableiten läßt. Auch sind nicht alle gecrackten Gasoline, wie bisher meist angenommen wurde, kompressionsfest. Zwischen Aromatengeh. u. Klopfneigung besteht keine Proportionalität. (Auto-Technik 17. Nr. 14. 8—10.) RÖLL.

A. Taubmann, *Über die Wasserbestimmung in Brennmaterialien mit Hilfe von Magnesiummethyljodid*. Die Methode von ZEREWITINOFF (Ztschr. analyt. Chem. 50. 680 [1911]), in wasserhaltigen Stoffen das W. zu bestimmen, indem man letzteres mit Pyridin ansieht, dann mit Magnesiummethyljodid behandelt u. das entstehende *Methan* mißt, wurde an Steinkohle, Koks, bituminösem Schiefer, Torf, Naphtha u. Mineralöl geprüft. Sie erwies sich als ebenso genau wie die Best. im Vakuumexsiccator u. dauerte nicht so lange (nur 1 Stde.). Deswegen kann das Verf. empfohlen werden. (Ztschr. analyt. Chem. 74. 161—67.) WINKELMANN.

—, *Heizwertbestimmung von Gasen mittels Meßflasche und Junkers-Calorimeters nach der Methode von Dr. Geipert*. Eingehende Verss. mit reinem Steinkohlengas u. Karlsruher Stadtgas ergaben, daß die Methode von GEIPERT, mit Hilfe seiner „Gasmeßflasche“ das Junkers-Calorimeter zur Best. des Heizwertes kleiner Gasmengen zu

verwenden, wobei der App. zunächst mit Fremdgas zu einem gewissen Beharrungszustand gebracht wird, als recht genau zu bezeichnen ist, sofern gewisse näher gekennzeichnete Vorsichtsmaßregeln — genaue Raumtemp. des Verdrängungswassers durch 200 l-Hochbehälter, Gastemp. auf $\frac{1}{5}^{\circ}$ genau, W.-Mantel der sorgfältig geeichten Meßflasche, Brennerdüse von 1 mm, möglichst häufige Ablesungen (bis 40) der W.-Ein- u. Austrittstemp. — beobachtet werden. Eine einzelne Best. erfordert nur 10—12, eine doppelte etwa 25 l Gas. (Gas- u. Wasserfach 71. 660—61. Karlsruhe i. B., Gasinstitut.) WOLFFRAM.

K. Bunte und W. Zwieg, *Zur Bestimmung der Heizwertzahl von Gaskohlen nach der Methode von Dr. Geipert*. Vff. prüften eingehend die Methode von GEIPERT zur Best. der Heizwertzahl von Gaskohlen u. stellten sie, auch bei Ausführung der Unterr. durch verschiedene Beobachter, als genau u. zuverlässig fest; unbedingt erforderlich ist allerdings die genaueste Einhaltung aller für die Verss. vorgeschriebenen Bedingungen, deren wichtigste noch besonders hervorgehoben u. erläutert werden. (Gas- u. Wasserfach 71. 629—31. Karlsruhe i. B.) WOLFFRAM.

George E. Mabee, *Aufschließung von Kohle, Koks und Kraftstoffen mit Natrium-superoxyd*. 0,5 g Kohle oder Koks werden zur S-Best. mit 15 g Na₂O₂ in einer mit Asbestpapier umwickelten Patrone 2 Min. lang in einem Muffelofen bei 800° erhitzt. Nach 20—30 Sek. tritt die Zündung ein. In dieser Form findet insbesondere beim Koks u. Anthracit eine vollständigere Aufschließung als bei der früheren Methode statt, bei der die Zündung durch Eintauchen in W. bei Ggw. von KClO₃ u. Benzoesäure erfolgte. — Zur Best. des S in Kraftstoffen wird 1 ccm davon mit 15—18 g Na₂O₂ in einem Tiegel gemischt u. die Mischung durch Zugabe von $\frac{1}{2}$ ccm CH₃OH entzündet. — Beleganalysen im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 644—45. Rochester [N. Y.], Rochester Gas and Electric Corp.) NAPHTALI.

Frank E. E. Germann, *Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten*. Nach allgemeinen Ausführungen über den Einfluß, den Kolloide u. Schwebestoffe auf die Löslichkeit von Gasen in Öl u. in Ölsanden haben können, wird zu Verss. angeregt, die vermutlich gesteigerte Löslichkeit der Erdgase in Ölsanden zu bestimmen. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 4. 81. 86. Colorado, Univ.) NAPHTALI.

Hans Mies, *Bestimmung der unverbrannten Feuerungsabgase durch Verbrennen über Kupferoxyd*. Vf. untersuchte unter Verwendung künstlicher rauchgasähnlicher Gemische die Bedingungen zur möglichst quantitativen Verbrennung von geringen CH₄-Gehh. über CuO bei nur einmaligem Überleiten. Erklärung u. Beschreibung der Vers.-Anordnung. Ermittlung des Einflusses 1. von CuO-Schichtlänge u. Gasgeschwindigkeit bzw. daraus zu errechnender Aufenthaltsdauer, 2. der Konz. des Gases, 3. der gleichzeitigen Ggw. anderer Gase (CO, CO₂, N, H₂, H₂O-Dampf). Ergebnisse: Aufstellung über die erforderlichen Temp. von drahtförmigem CuO im 18 mm weiten Porzellanrohr bei Schichtlängen von 10, 20, 40 cm u. Gasgeschwindigkeiten von 2 $\frac{1}{2}$, 5, 10 l/h. Die Verbrennung war prakt. quantitativ (mittl. Fehler: $\pm 8\frac{0}{10}$), Ggw. anderer Gase ohne Einfluß (nur bei 50—100° niedrigeren Temp. durch H₂ Verzögerung bemerkbar). — Starker Einfluß der Oberfläche eines Bodenkörpers auf die Geschwindigkeit des Verlaufs einer heterogenen Rk. infolge Abhängigkeit von der Beanspruchung durch letztere; daher am Anfang der Schicht stärkere Oberflächenvergrößerung als am Ende. Beweis: 1. Verschiedene Rk.-Geschwindigkeit an verschieden weit vom Anfang entfernten Stellen nach gleicher Zeit. 2. Abnahme der prozentualen Verbrennungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Entfernung vom Anfang der Schicht. Für eine weitere Änderung war die Gesetzmäßigkeit noch nicht feststellbar. — Die schwierige Reproduzierbarkeit heterogener Rkk. infolge Veränderung der Oberfläche wird bestätigt. (Gas- u. Wasserfach 71. 509—15. Aachen.) WOLFFRAM.

—, *Laboratoriumsapparat für die Kontrolle des H₂S-Gehalts von Gas*. Beschreibung des App. von MEUWISSEN zur dauernden Kontrolle des H₂S-Geh. von Leuchtgas, welcher folgende Nachteile des App. von ELSTER vermeiden soll: 1. Absorption der Hauptmenge H₂S bereits durch die PbC₂H₃O₂-Lsg. im Vorratsgefäß u. dadurch bedingte Verschmutzung der Lampe. 2. Verminderte Färbung infolge vorzeitiger Austrocknung des Filtrierpapierstreifens durch den Gasstrom. 3. Verhinderung der Färbung des ganzen Papiers bei nur zeitweiser Verunreinigung des Gases, z. B. beim Wechseln der Reinigerkasten. (Het Gas 48. 281. Utrecht, Gemeente Gasfabr.) WFM.

Fr. Hoffmann, *Bestimmung des Zündpunktes flüssiger Brennstoffe*. Die tiefste Temp., bei der sich ein brennbarer Stoff, ohne daß die Verbrennung durch äußere Energie (Funken usw.) eingeleitet wird, entzündet — der Zündpunkt — wird nach verschiedenen

Verf. bestimmt. Im offenen Tiegel, nach HOLM (KUTZBACH) u. nach CONSTAM u. SCHLÄPFER u. anderen ergeben sich zwar wertvolle Einsichten in das allgemeine Verh. der Brennstoffe, doch lassen diese Verf. keine strenge Berechnung der Vorgänge im Motor zu. Zündpunktbestst. im geschlossenen Gefäß (H. MOORE, J. TAUSS u. F. SCHULTE u. andere) unter Bedingungen, die dem Motor nachgebildet sind, haben die Erscheinungen im Motorzylinder weitgehend aufgeklärt. Ein neueres Verf. mit offenem Tiegel u. dosiertem O₂ (nach JENTZSCH) soll nach Vf. keine sicheren Schlüsse gestatten. Der nach diesem Verf. ermittelte Zündwert sei irreführend. Zuschrift von JENTZSCH, die dieser Ansicht entgegentritt. — Techn. Einzelheiten, Abbildungen, Diagramme im Original. (Arch. Warmewirtsch. 9. 213—19.) NAPHTALI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh., *Flüssiger Brennstoff*, bestehend aus einem verflüssigten Gemisch von Butan u. Butylen. (A. P. 1 673 620 vom 4/2. 1925, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 4/2. 1924.) KAUSCH.

P. G. Somerville, London und **W. H. Hoffert**, The University, Leeds, *Flüssiger Brennstoff*. Man erhält ein Motortreibmittel, das beim Lagern oder Verbrennen keine Harze u. Gummis absetzt, indem man Motorbenzole, Bzn., Gasoline, Petroleum, ge-cracktes Petroleum, Schweröle usw. u. Synthol mit einer geringen Menge (0,05%) eines aromat. Amins, einer Nitroverb. oder Phenols versetzt. (E. P. 289 347 vom 27/10. 1926, ausg. 17/5. 1928.) KAUSCH.

Josef Daniels, Essen, Ruhr, *Destillationsofen für Kohle u. dgl.*, 1. dad. gek., daß in Verb. mit dem durch die unterhalb der gesamten Ofenanlage gemeinsam durchlaufenden Wärmespeicher bedingten Ausgleich noch oberhalb der eigentlichen Ofenanlage durch eine oder mehrere kleine, über die Ofenanlage hindurchlaufende Reihe von Sammelkanälen eine weitere Ausgleichsmöglichkeit geschaffen wird. Dabei können die der Gaserhitzung dienenden Wärmespeicher in bekannter Weise unterteilt sein, so daß die zur Lufterhitzung dienenden Wärmespeicher allein den unteren Ausgleich übernehmen. Weitere 2 Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Ofens. (D. R. P. 431 434 Kl. 10 a vom 14/9. 1924, ausg. 27/6. 1928.) KAUSCH.

Walter Hauswald und **Erich Mildner**, Freiberg, Sa., *Drehtrommelschmelofen* mit Röhren zur Aufnahme des Schmelgutes, 1. dad. gek., daß die Röhre aus drei Abschnitten verschiedenen Durchmessers bestehen, die ineinandergreifen, u. daß die Röhre durch Scheidewände in der Drehtrommel in eine von außen u. gleichzeitig durch Spülgase beheizte Schmelzone unterteilt sind. — Ein weiterer Anspruch kennzeichnet eine Ausführungsform des Ofens. (D. R. P. 461 703 Kl. 10 a vom 21/4. 1926, ausg. 26/6. 1928.) KAUSCH.

Peter Jung, Berlin-Neukölln, *Erzielung höherer Teerausbeuten beim Verschmelzen*, 1. dad. gek., daß man die Brennstoffe mit Chloriden der Erd- u. Erdalkalimetalle, NH₄Cl, FeCl₃ u. dgl. Chloriden vor oder während der Schmelzung mischt. — 2. dad. gek., daß den angegebenen Mischungen Metall in metall. Zustande zugefügt wird. — 3. dad. gek., daß man das bekannte Brikettieren des Gutes vor der Verschmelzung anwendet. (D. R. P. 461 425 Kl. 10 a vom 4/6. 1924, ausg. 21/6. 1928.) KAUSCH.

Karl Fischer, Berlin-Zehlendorf, *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Erzeugung von Wassergas oder von einem an Wasserstoff oder Kohlenoxyd reichen Generatorgas aus pulverförmigem Brennstoff*, 1. Verf., bei dem der Brennstoff im Vergasungsmittel schwebend vergast wird, dad. gek., daß die zur Vergasung des Brennstoffes erforderliche Wärme durch Strahlungsheizung mittels einer in dem Gaserzeuger unterhaltenen Flamme geliefert wird. — 5. Vorr., dad. gek., daß der Gaserzeuger einem Dampfkessel in industriellen Öfen o. dgl. als Feuerkammer vorgebaut ist u. die Abgase der Strahlungsheizung an den Dampfkessel oder den Ofen abgibt. — 3 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 461 481 Kl. 24 c vom 27/11. 1924, ausg. 20/6. 1928.) KAUSCH.

Aldo Ansevini, Ancona, Ital., *Einrichtung zur Erzeugung von Luftgas*. (D. R. P. 461 997 Kl. 26 c vom 2/7. 1925, ausg. 4/7. 1928. — C. 1927. I. 1773.) KAUSCH.

Hermanus Johannes Jansen, jr., Schiedam, Holland, *Cracken von Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölen, Teer u. dgl.*, wonach die Mineralöle in fl. oder dampfförmigem Zustande durch eine auf Cracktemp. erhitzte, geschmolzene, aus Metallen oder Metallsalzen bestehende M. einen langen, im wesentlichen horizontalen Weg zurückzulegen gezwungen werden, dad. gek., daß die Schmelze nur am Dampfauslassende eine kleine freie Oberfläche besitzt u. die Kohlenwasserstoffdämpfe mit einer so großen Geschwindig-

keit durch die Schmelze geführt werden, daß die Dämpfe den gebildeten Kohlenstoff suspendiert mitführen. — Weitere 5 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. u. hierzu geeigneter Apparate. (D. R. P. 456 312 Kl. 23 b vom 29/1. 1927, ausg. 21/2. 1928. **Holl. P. 17 499** vom 9/7. 1925, ausg. 16/1. 1928. **E. P. 278 235** vom 7/2. 1927, ausg. 27/10. 1927.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., übert. von: **Charles B. Buerger**, Pittsburgh, Pennsylvan., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen in Druckblasen*. Während der Druckdestillation wird ein Lösungsm. in entgegengesetzter Richtung zu der n. Abzugsrichtung bei einem höheren Druck als dem n. Abzugsdruck entspricht, hindurehgepreßt. (**A. P. 1 672 801** vom 26/4. 1927, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

A. M. Buley, Los Angeles, übert. von: **Henry Blumenberg, jr.**, Moapa, Nevada, *Cracken von Mineralölen*. Man setzt zu dem Öl Aluminiumchlorsulfat (AlCl₃SO₄), erhitzt auf Cracktemp., destilliert das Öl u. kondensiert das Destillat. (**A. P. 1 673 491** vom 18/5. 1927, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

H. Mitchell Godsey, Shreveport, Louisiana, *Apparat zum Destillieren von Flüssigkeiten* (Petroleum), bestehend aus einer Destillierblase, einer Fraktionierkolonne, Vorr. zur Einführung von Fl. (Öl) oben in die Kolonne, aus der sie in die Destillationsblase gelangt, usw. (**A. P. 1 673 238** vom 9/7. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KAUSCH.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Warren K. Lewis**, Newton, Mass. und **Alfred A. Wells**, Roselle Park, N. J., *Fraktionieren von Kohlenwasserstoffen*. Man scheidet Kerosin-KW-stoffe aus Öldestillaten ab, indem man letztere verdampft u. die Dämpfe durch kühlere Zonen in Blasenform im Gegenstrom strömen läßt zu Kondensat, das man durch Abkühlen der Dämpfe erhalten hat. Den Druck hält man auf 30 mm Hg. (**A. P. 1 672 849** vom 5/3. 1924, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

A. M. Nastukoff, Moskau, *Raffinieren von Ölen*. Man raffiniert Petroleumöle durch Behandeln mit CH₂O in Ggw. konz. H₂SO₄, wobei sich ein hartes Kondensationsprod. bildet, Erhitzen, Verdünnen mit W. u. Behandeln mit Wasserdampf, um die flüchtigen leichten KW-stoffe zu entfernen. Das hart gewordene Prod. wird gewaschen u. die gesätt. schweren KW-stoffe werden daraus durch k. Lösungsm. extrahiert. (**E. P. 289 920** vom 28/1. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KAUSCH.

Standard Oil Co., Californien, übert. von: **Marwin L. Chappell**, El Segundo, **George J. Ziser**, Los Angeles und **Ernest L. Moyer**, Hamosa Beach, Californien, *Reinigen von Mineralöl*. Viscose Mineralöle werden mit H₂SO₄ behandelt, die Asphaltöle als Schlamm abgezogen u. das zurückbleibende Öl mit alkoh. kaust. Lsg. neutralisiert (mit über 90 Vol.-%ig. A.) worauf das Öl mit höhergrädigem A. ausgewaschen wird. (**A. P. 1 672 304** vom 18/8. 1924, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

Walter R. Wheaton, Appleton, Wisconsin, *Holzimprägnierung*. Nach einer vorangehenden Behandlung mit Wasserdampf u. Druckluft läßt man auf Holz unter steigendem Druck eine ZnCl₂-Lsg. bzw. ein anderes Imprägnierungsmittel einwirken u. entfernt den Überschuß an diesem durch Evakuieren. Noch im Vakuum wird dann ein rohes Asphalt- oder Paraffinöl oder ein anderes wasserdicht machendes Mittel zugesetzt u. durch weitere Druckbehandlung die Imprägnierung beendet. (**A. P. 1 523 925** vom 28/11. 1921, ausg. 20/1. 1925.) RADDE.

Établissements P. Noé & Cie., Paris, Frankreich, *Verfahren und Einrichtung zur Holzimprägnierung*. Verwendung eines kippbaren Autoklaven. Zunächst werden die Holzpfosten usw. vollkommen imprägniert. Darauf folgt eine zweite besondere Imprägnierung nur der unteren Teile der Pfosten im senkrecht gestellten Autoklaven, zweckmäßig unter Druck, mit Kreosot u. ähnl. als Imprägnierungsmittel. (**E. P. 241 550** vom 12/10. 1925, Auszug veröff. 16/12. 1925. F. Prior. 16/10. 1924.) RADDE.

Hans Borge, Tensberg, *Steigerung des Benzinnutzeffekts beim Treiben von Motoren*. Man setzt zu dem Benzin abgesäuertes, goldklares u. trocknes Spermacetöl. (**N. P. 44 899** vom 26/3. 1927, ausg. 27/2. 1928.) KAUSCH.

Emil J. Fischer, Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Pech. Dresden: Th. Steinkopf 1928. (IX, 114 S.). 8°. = Technische Fortschrittsberichte Bd. 19. M. 8.—; geb. M. 9.50.

Friedrich Mahlke und **Ernst Troschel**, Handbuch der Holzkonservierung. Hrsg. von Friedrich Mahlke. 2. neubearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1928 (VII, 434 S.) gr. 8°. Lw. M. 29.—.