Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II. Nr. 10. 5. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und **Marius Badoche**, *Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften des Phosphors.* (Vgl. C. **1928**. II. 354.) Gut gereinigter, nicht oxydierter *weißer P* erweist sich gegenüber *Furfurol* als antioxygen; eine Spur von weißem P hebt die Wrkg. des O_2 auf. Am Ende des Vers. war der Gasdruck dem Anfangsdruck gleich, das Gas war zu $^9/_{10}$ O_2 geblieben (89,6% O_2, 5% CO_2, 3,1% CO, 2% Rückstand), während im Vers. ohne P O_2 vollständig absorbiert (selbst bei niedrigem Druck, 16 ccm) u. der Gasrest zu $^1/_3$ aus CO_2 u. zu $^2/_3$ aus CO zusammengesetzt war. Furfurol selbst war unverändert, weißer P entzieht es also der Autoxydation. Anders bei *Benzaldehyd, Styrol* u. *Terpentinöl*; sie absorbieren O_2 viel rascher in Ggw. von P als in seiner Abwesenheit. Veränderung an den P-Stangen ist in manchen Fällen erst dann zu bemerken, wenn die Absorption des O_2 beendigt ist. Dies mag darauf hindeuten, daß die anti- oder prooxygene Wrkg. des P einem seiner Oxydationsprodd. zuzuschreiben ist, welches als Katalysator wirkt. Benzaldehyd, der in Ggw. von 1% weißem P in einer ohne besondere Vorsicht verschlossenen Flasche vier Jahre gestanden hatte, war nur zu 10% verändert ($^1/_4$ Benzoesäure, $^3/_4$ viscose M.). Vielleicht folgt einer zuerst in Erscheinung tretenden Phase beschleunigter Oxydation — Veranlasser P — eine Phase negativer katalyt. Wrkg., deren Veranlassung Oxydationsprodd. sind. — *Roter P* wirkt bei Furfurol analog dem weißen, aber viel weniger intensiv. — Durch Na_2SO_3 wird die Oxydation verlangsamt, wenn die Lsg. schwach alkal., beschleunigt, wenn sie leicht sauer ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1673—77.) BLOCH.

Heinrich Wieland und **Wilhelm Franke**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* XIV. *Die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen.* (XIII. vgl. C. **1928**. II. 581.) Trotz einzelner wertvoller Beobachtungen ist das Gebiet der vorliegenden Arbeit bisher nicht genau untersucht worden. Bei der Wichtigkeit, die dem Eisen als Katalysator bei biolog. Oxydationen zugeschrieben wird, scheint es nötig, sich über seine Leistungsfähigkeit an einfachen Systemen zu unterrichten. Es wurden vorwiegend dem Zellstoffwechsel nahestehende Substrate untersucht, wie Ameisensäure, Oxysäuren, Ketosäuren, Linolensäure, Lecithin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol, As_2O_3, H_3PO_2, H_3PO_3; aliphat. Aminosäuren ließen sich unter den angewandten Bedingungen nicht merklich oxydieren. — Darüber, ob mit der Autoxydation von Fe^{II} eine Aktivierung von Sauerstoff verbunden ist, geben die bisherigen Unterss. über Eisenkatalyse keinen Aufschluß. Die einfachste Annahme ist die, daß komplex gebundenes Fe^{III} oxydierend wirkt u. der molekulare O nur Fe^{II} in Fe^{III} überführt; doch liegen die Verhältnisse durchaus nicht so einfach, da auch die chem. Natur des Substrats u. seine Befähigung zur Bldg. von Fe-Komplexen von Bedeutung ist. Zugleich ist es schwierig, diese labilen Komplexe, an denen Fe^{II} oder Fe^{III} beteiligt sein kann, zu untersuchen, da sie meist nur in Lsg. u. als Bestandteil von Dissoziationsgleichgewichten zu existieren scheinen. — Soweit das Gebiet bis jetzt zu übersehen ist, kann Eisen als Ion oder in Komplexen in folgenden chem. Prozessen molekularen Sauerstoff zur Oxydation anderer, an sich gegen O_2 passiver Verbb. geeignet machen: A. Zweiwertiges Eisen. A 1. Fe^{II} wird durch O_2 zu Fe^{III} aufoxydiert, Fe^{III} wirkt als Oxydationsmittel, hierdurch wird Fe^{II} zurückgebildet, der Prozeß läuft als echte Katalyse weiter, Aktivierung des O_2 im eigentlichen Sinn findet nicht statt. A 2. Fe^{II} addiert O_2, aktiviert ihn teilweise u. wird dabei zu Fe^{III}. Hier bestehen zwei Möglichkeiten: A 2a) Wenn Fe^{III} die Substanz, die den aktivierten Teil des O_2 aufnimmt, nicht oxydieren kann, bleibt die Rk. stehen, wenn alles Fe als Fe^{III} vorliegt. Fe^{II} wirkt hier nicht katalyt., es kann höchstens die O-Menge übertragen, die es selbst braucht, um in Fe^{III} überzugehen. A 2 b) Die an der Autoxydation beteiligte Substanz wird nicht nur durch den „aktivierten" O, sondern auch durch Fe^{III} oxydiert; der Aktivator, Fe^{II}, wird zurückgebildet; der gesamte Vorgang wiederholt sich unter der Wrkg.

des jetzt katalyt. tätigen Fe. Zur direkten Oxydationswrkg. von Fe^{III} wie in A 2 a) tritt die jeweils wiederkehrende der Aktivierung. — B. Dreiwertiges Eisen. B 1. Fe^{III} oxydiert das Substrat u. kann von Fe^{II} aus nach A 1 oder A 2 weiter wirken. B 2. Fe^{III} addiert O_2 zu einem höheren Oxyd, das als Oxydationsmittel wirkt u. vom rückgebildeten Fe^{III} aus immer wieder entsteht. In beiden Fällen wäre Fe^{III} ein echter Katalysator. — Die Frage, ob sich die Wrkg.-Möglichkeiten des Fe bei Autoxydationsvorgängen in diesem Schema erschöpfend ausdrücken, ob ferner der als Aktivierung bezeichnete Vorgang so verläuft, wie hier vorerst angenommen ist, ob ein Vorgang nach B 2 überhaupt zu berücksichtigen ist, wird im 1. Teil der Arbeit behandelt; der 2. Teil befaßt sich mit der komplizierten, als „kombinierte Autoxydation" bezeichneten Erscheinung, daß gewisse Stoffe, die durch Fe-O_2 oxydiert werden, in kleinsten Mengen die durch Fe bewirkte Autoxydation anderer Substrate ungemein stark katalyt. beschleunigen. Das experimentelle Material reicht jedoch zu einer abschließenden Klärung der Wrkg. des Fe bei der Autoxydation noch nicht aus. — Die Wrkg. des Fe ist bekanntlich in hohem Maße von der p_H abhängig. Mit fallender p_H nimmt die Autoxydation von Fe^{II}-Salzen an Geschwindigkeit ab, die Oxydationswrkg. von Fe^{III} zu. Dieses Verh. gilt auch für die meist auftretenden lockeren Fe-Komplexe. Die beobachteten Erscheinungen sind häufig die Summe entgegengesetzter Effekte, eine Art Kompromiß, derart, daß z. B. eine Rk. im neutralen Gebiet infolge der großen Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe^{II} sich rasch abspielt, aber gleichzeitig infolge der geringen Oxydationskraft von Fe^{III} bald zum Stillstand kommt, andererseits im sauren Gebiet infolge der geringen O-Aufnahme durch Fe^{II} langsam verläuft, aber infolge der Oxydationswrkg. von Fe^{III} als Katalyse nach A 2 b) weitergeht. Infolgedessen müssen die günstigsten Aciditätsbedingungen zwischen den Extremen aufgesucht werden. Der daraus sich ergebende Zwang zur Verwendung von Puffersubstanzen (meist Essigsäure + Acetat) trübt das Gesamtbild, weil diese erhebliche spezif. Wrkgg. aufweisen (Fe-Komplexbldg.).

Versuche. *Autoxydation gepufferter Fe^{II}-Salzlsgg.* Es wurde $FeSO_4$ bei $p_H = 5$ u. 7 (Essigsäure + Acetat) u. bei 9°, 20° u. 30° untersucht. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt annähernd im Sinne einer monomolekularen Rk. Verschiebung der Acidität aus dem schwach sauren Gebiet ($p_H = 5$) ins neutrale ($p_H = 7$) beschleunigt die Rk. um das 4—5-fache. Der Temp.-Koeffizient ist n. (ca. 2—3). NaCl, NaBr, NaJ, $NaNO_3$ beeinflussen die Autoxydation nur wenig, Na_2SO_4 setzt die Geschwindigkeit etwa auf die Hälfte herab, wohl infolge Komplexbldg. — $FeCl_2$ wird in alkoh. Lsg. bei 9° außerordentlich rasch autoxydiert; gleichzeitig wird *Äthylalkohol* unter Bldg. von CO_2 oxydiert. Auch in wss. mit Acetat gepufferten Lsgg. von $FeSO_4$, denen *Methyl-*, *Äthyl-* oder *Isopropylalkohol* oder *Aceton* zugesetzt ist, wird bei 9° CO_2 gebildet. — *Ameisensäure* wird bereits bei 10° bei der Autoxydation von Fe^{II} Salz erheblich zu CO_2 u. W. oxydiert, am besten in schwach saurem Medium, $p_H = 5$. Die Formiatlsg. nimmt beim Schütteln mit Fe^{III} u. Sauerstoff innerhalb 4 Stdn. keine merklichen O_2-Mengen auf; deshalb kann hier die aktivierende Wrkg. von Fe^{II} beim Übergang in Fe^{III} zuverlässig gemessen werden, da das einmal gebildete Fe^{III} aus der Rk. ausscheidet. Von dem gesamten Sauerstoffverbrauch lassen sich nicht mehr als ca. $^2/_5$ für die Ameisensäureoxydation mobil machen. Die Oxydation der Ameisensäure verläuft eindeutig nach A 2 a. — *Milchsäure* wird bei $p_H = 4{,}8$ (Acetatpuffer) bei 35° in Ggw. von $FeSO_4$ durch reinen Sauerstoff rascher oxydiert als durch Luft, der Gesamtumsatz erreicht aber nach längerer Zeit ungefähr denselben (in Luft etwas höheren) Wert. Bei Ggw. von $Fe^{III}NH_4(SO_4)_2$ ließ sich auch nach 10 Stdn. noch kein O-Verbrauch feststellen. Die Ggw. der Milchsäure bedingt eine gegenüber Ameisensäure erheblich gesteigerte Autoxydationsgeschwindigkeit. Beim Endwert sind 44% des verbrauchten O für die Oxydation von Milchsäure aktiviert worden. Eine Katalyse liegt nicht vor, die O-Aufnahme bleibt stehen, wenn alles Fe umgesetzt ist (Fall A 2 a). Neben CO_2 ließ sich *Acetaldehyd* deutlich nachweisen, außerdem entsteht auch *Brenztraubensäure*. Die Rk. verläuft am raschesten im neutralen Gebiet ($p_H = 8{,}0$, Glykokoll-NaOH-Puffer). Das Maximum der Absorption wird hierbei nicht erreicht, es werden weniger als 30% des O aktiviert. Steigerung der Milchsäurekonz. (in Luft oder O_2) bedingt eine Steigerung der O-Aufnahme; Zusatz von Eisenalaun ändert den Rk.-Verlauf nicht, Fe^{III} bleibt also indifferent u. wirkt auch nicht etwa oxydierend auf Zwischenprodd. der durch Fe^{II} induzierten Rk. — *Brenztraubensäure* verhält sich mit $FeSO_4$ bei $p_H = 5$ u. 35° sehr ähnlich wie Milchsäure. Ein Vers. mit Fe^{III} lieferte keine Vol.-Änderung. Unter N_2 bewirkt Fe^{III} auch keine CO_2-Abspaltung.

Weinsäure. Die Autoxydation in Ggw. von Fe wird ungemein stark durch scheinbar geringfügige Änderungen in den Rk.-Bedingungen beeinflußt. *Traubensäure* reagiert in gleicher Weise. Fe^{III} vermag in keiner Weise die Oxydation der Weinsäure durch molekularen O zu beschleunigen. Der durch Fe^{II} aktivierte O oxydiert die Weinsäure zu *Dioxymaleinsäure,* diese kann durch Fe^{III} weiter oxydiert werden. Dadurch könnte sich Fe^{II} zurückbilden, die Rk. würde damit katalyt. In Wirklichkeit kommt sie beiderseits nahe dem Neutralpunkt ziemlich rasch zum Stillstand, in schwach sauren Gebiet setzt sie sich länger fort. Innerhalb gewisser Grenzen wird um so mehr O für die Oxydation von Weinsäure aktiviert, je langsamer die O-Aufnahme vor sich geht. Die Aktivierung des O erfolgt keineswegs proportional der Fe^{II}-Konz.; es liegt eine induzierte Rk. vor, die durch die entstandene Dioxymaleinsäure hervorgerufen ist. Die O_2-Aufnahme ist absolut u. bzgl. der Geschwindigkeit der Gesamt-Fe-Konz. weitgehend proportional. Temp.-Erhöhung (von 20 auf 30°) beeinflußt weder die Aktivierung noch die Rk.-Geschwindigkeit merklich. Die Autoxydation von freier Weinsäure ($p_H = 1,5$) kommt erst nur allmählich zur Entw., verläuft dann aber ziemlich rasch; die Aktivierungsintensität ist am stärksten bei einem optimalen Verhältnis von Fe: Weinsäure (5,6 mg auf 20 ccm 2-n. Weinsäure); geht die Konz. darüber hinaus, so hemmt das Fe die Autoxydation der Weinsäure. Anscheinend läßt das bei höherer Fe-Konz. in größerer Menge entstehende Fe^{III} die induzierend wirkende Dioxymaleinsäure nicht aufkommen. Daß diese Anomalie in schwach saurer Lsg. ($p_H = 4,2$) nicht auftritt, ist wohl damit zu erklären, daß hier die zur Dioxymaleinsäure führende Rk. zwischen Fe^{II}, O u. Weinsäure viel rascher erfolgt, so daß die hemmende Wrkg. des Fe^{III} durch die Dioxymaleinsäure viel rascher überwunden wird. Diese Erklärung wird dadurch bewiesen, daß 1. Weinsäure durch die optimale Menge Fe^{II} bei gleichzeitigem Zusatz von Fe^{III} überhaupt nicht meßbar autoxydiert wird, u. 2. eine minimale Menge Dioxymaleinsäure (1 mg auf 5 ccm 2-n. Weinsäure) die Autoxydation der Weinsäure außerordentlich beschleunigt; sie erhöht nicht nur die Autoxydationsgeschwindigkeit, sondern auch den Umfang der Oxydation. Im Lauf der Rk. wird mit dem Anwachsen der Fe^{III}-Konz. die zugefügte u. die neugebildete Dioxymaleinsäure oxydativ zerstört, die Rk. kommt schließlich zum Stehen. Dioxymaleinsäure reduziert Fe^{III} rasch zu Fe^{II}; die Autoxydation kann erneut vor sich gehen; schließlich bringt der Sauerstoff unter oxydativer Zerstörung der induzierenden Substanz das Eisen ganz auf die Fe^{III}-Seite, der Prozeß bleibt stehen. Das relativ hohe Verhältnis von verbrauchtem O_2 zu gebildetem CO_2 belegt die Annahme dieser Nebenrkk. Eine Zurückführung der einzelnen Einflüsse auf das oben gegebene Schema ist nicht möglich, wenn auch anscheinend Aktivierung des O durch Fe^{II} nach A 2 a hauptsächlich in Frage kommt. — Bei der Wrkg. der *Dioxymaleinsäure* ist noch darauf hinzuweisen, daß nicht diese selbst, sondern die bei ihrer Oxydation zunächst entstehende *Dioxyweinsäure* der eigentliche akt. Faktor ist; diese beschleunigt wie Dioxymaleinsäure die induzierte Rk. u. den Gesamtumsatz. — Die Weinsäureoxydation in Ggw. von Fe verläuft unter $p_H = 1,4$ bei 20° etwa doppelt so rasch als bei 10°; Temp.-Erhöhung auf 30° steigert die Geschwindigkeit nicht erheblich. Die O-Aktivierung wird bei 20° um etwa 15—20% gegenüber 10° erhöht. Im neutralen Gebiet wird durch Temp.-Steigerung der Umsatz, aber nicht die Geschwindigkeit erhöht. — Na_2SO_4 erhöht Rk.-Geschwindigkeit u. Umsatz, ebenso $NaNO_3$; *NaCl, NaBr* u. *NaJ* wirken hemmend. — Bei gleicher Fe^{II}-Menge haben Lsgg. von geringer Weinsäurekonz. einen rascheren Umsatz als stärkere; das Maß der Gesamtrk. bleibt aber hinter dem der höheren Konzz. weit zurück. Die Rk.-Geschwindigkeit wird also vornehmlich durch das Fe bestimmt; der mit dem O reagierende Bestandteil der Lsg. ist also wohl ein Fe^{II}-Weinsäurekomplex. Die wirksame Fe-Form wird bei Ggw. von überschüssiger Weinsäure konserviert. — Die Geschwindigkeit der O-Aufnahme verringert sich mit abnehmender O_2-Konz.; das Ende der Autoxydation wird im konz. Gas rascher erreicht als im verd. — Geringe Mengen Cu^{II} lassen die Autoxydation der Weinsäure so gut wie unbeeinflußt; doch wirken sie je nach der Acidität der Lsg. mehr oder weniger stark beschleunigend auf den unter der Wrkg. von Fe^{II} stehenden Vorgang; bei $p_H = 3,5—5,0$ steigert Cu den Gesamtumsatz um 20—30%, die Geschwindigkeit der O-Aufnahme um das 2—3-fache. *Chinon* setzt in der halben, dem Fe^{II} äquivalenten Menge die Geschwindigkeit der O-Aufnahme auf die Hälfte herab; das volle Äquivalent Chinon bringt die Rk. zum Stillstand.

Dioxymaleinsäure wurde bei 10° untersucht, weil sie bei höheren Tempp. zu leicht

in Glykolaldehyd u. CO_2 zerfällt; wegen der Schwerlöslichkeit des K- u. Na-Salzes wurde bei den gepufferten Verss. das Li-Salz, als Puffer Essigsäure + $CH_3 \cdot CO_2Li$ verwandt. In der Wrkg. von Fe^{II} u. Fe^{III} besteht kein Unterschied, weil Fe^{III} alsbald reduziert wird. — Bei $p_H = 4,8$ wird auch bei 10° unter N_2 CO_2 abgespalten, geringe Mengen Fe erhöhen die CO_2-Abspaltung auf das 3-fache. — Die Autoxydation bei Abwesenheit von Fe ist ziemlich proportional der Dioxymaleinsäurekonz. Bei Ggw. von Fe ist die Säurekonz. anfangs nicht von merklichem Einfluß, späterhin verläuft sie proportional der Substratkonz. Weniger deutlich ist die Abhängigkeit von der Fe-Menge bei wechselnder Fe-Konz.; der größere Fe-Geh. bedingt zwar gesteigerte Umsatzgeschwindigkeit, aber bei höheren Konzz. nicht proportional der Fe-Konz. — Spezifität der Puffersubstanz: Zwischen *Acetat* u. *Phthalat* besteht kein merklicher Unterschied, *Phosphat* hemmt sehr stark, *Glykokoll* beschleunigt merklich. — Die Autoxydation in Ggw. von Fe ist im stark sauren ($p_H = 1,4$) u. im alkal. Gebiet ($p_H = 13$) deutlich verzögert, in den Zwischenlaugen ist der Unterschied nicht sehr erheblich; deutliches Optimum bei $p_H = 5$. Die spontane Autoxydation (ohne Fe) ist bei $p_H = 1,4$ stark verzögert, bei hohem p_H verläuft sie ziemlich rasch; der Quotient CO_2/O_2 ist höher als bei Ggw. von Fe. — Die Autoxydation der Dioxymaleinsäure verläuft zu ca. 20% unter Bldg. von *Mesoxalaldehydsäure*, hauptsächlich aber *Dioxyweinsäure*; diese zerfällt schon bei mittlerer Temp. leicht unter CO_2-Entw., ihre Oxydation durch Fe^{III} erfolgt langsamer u. liefert hauptsächlich *Oxalsäure*; diese u. Dioxyweinsäure bilden auch die Hauptprodd. der Autoxydation von Dioxymaleinsäure.

Dioxyweinsäure. Fe^{II} u. Fe^{III} wirken auf die Decarboxylierung u. auf die Autoxydation ungefähr gleich. Die Säure wird zu ca. $^2/_3$ zu *Mesoxalsäure* + CO_2, zu $^1/_3$ zu *Oxalsäure* oxydiert. Die Fe-Autoxydation verläuft langsamer als die der Dioxymaleinsäure. — *Glycerinsäure.* Die Autoxydation verläuft sehr ähnlich wie die der Weinsäure. Salze des Fe^{III} sind (bei 35°, $p_H = 5$) nicht von merklicher Wrkg. Erhöhung der Fe^{II}-Konz. bewirkt Steigerung der O_2-Aufnahme. Fe wirkt ungefähr proportional der Konz. — *Thioglykolsäure,* $HS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Der Umsatz bei der Autoxydation ist bei Abwesenheit von Schwermetallen ungefähr proportional der p_H. Fe beschleunigt erheblich, beim Neutralpunkt stärker als Cu, optimal bei $p_H = 7$ bis 9. Cu überträgt in alkal. Lsg. Sauerstoff auf die bereits dehydrierte Thioglykolsäure; in der Lsg. läßt sich H_2SO_4 nachweisen. *HCN* (10 Moll. auf 1 Cu) hemmt bei $p_H = 8,5$ nicht, in alkal. Lsg. sehr stark; zusatzfreie Lsgg. werden bei $p_H = 5,5$ bedeutend, bei $p_H = 8,5$ stark gehemmt; wahrscheinlich verdanken die zusatzfreien Lsgg. ihre O_2-Aufnahme zum größten Teil geringen Mengen Cu.

Hydrochinon wird wie Brenzcatechin u. die höherwertigen Phenole durch Fe^{III} dehydriert; hierdurch wird Fe^{II} zurückgebildet, die Autoxydation dieser Phenole in Ggw. von Fe ist eine katalyt. Rk. Die Gleichgewichte ließen sich wegen der großen Rk.-Geschwindigkeiten nicht scharf bestimmen, immerhin gelang es, durch Ausäthern u. Titration des herausgenommenen Chinons mit $TiCl_3$ brauchbare Werte zu erhalten. Aus wss. Lsg. von $p_H = 4,6$ (Acetat + Essigsäure) extrahiert Ä. Hydrochinon u. Chinon in fast gleichem Betrage (89 bzw. 90,7%). Im Gleichgewicht Hydrochinon + Fe^{III} $\rightleftharpoons$ Chinon + Fe^{II} ist bei 35° bei $p_H = 6$ nur wenig Chinon u. Fe^{II} enthalten; mit zunehmender Acidität wird das Gleichgewicht nach dieser Seite verschoben; die Puffersubstanz (Acetat oder Glykokoll) ist ohne Einfluß. Die Erwartung, daß Fe^{II} u. Fe^{III} (infolge rascher Red. des letzteren) bei der Autoxydation ungefähr gleich wirksam seien, bestätigte sich nicht. Bei $p_H = 3$ herrscht Fe^{II} vor; hier wird O am langsamsten aufgenommen, entsprechend der Beobachtung, daß im sauren Medium die Autoxydationsgeschwindigkeit des Fe zurückgeht. Die höhere Autoxydationsgeschwindigkeit im alkal. Gebiet veranlaßt eine stärkere Wirksamkeit des Fe^{II} in diesen Medien, wodurch die geringere Konz. an Fe^{II} im Eisen-Chinon-Gleichgewicht bei weitem ausgeglichen wird. Die Rk. verläuft bei $p_H = 4$ optimal. Bei $p_H = 5$—6 bewirkt die Einstellung des Eisen-Chinon-Gleichgewichts anfangs größere O-Aufnahme als bei kleinerem p_H. Einfluß der Puffersubstanz: Die mit Acetat gepufferte Lsg. ist besonders wirksam; sie nimmt bei gleichem p_H O mehrmals schneller auf als die mit Phthalat gepufferte; Glykokoll steht in der Mitte. Bei ungepufferten Verss. hebt sich der Unterschied zwischen Fe^{II} u. Fe^{III} auf; Zusatz von Chinon bewirkt keine Änderung. — Die katalyt. Wrkg. des Fe hat ihr Optimum in einem ziemlich engen Konz.-Gebiet; bei höherer Fe-Konz. bildet sich schon zu Anfang eine relativ große, hemmend wirkende Chinonmenge. *Chinon* wird von O bei Ggw. von Fe-Salzen nicht nennenswert oxydiert. — Die Autoxydation von Hydrochinon ist in nicht ge-

pufferter Lsg. ($p_H = 3,5$) katalyt. (Schema A 1) bei verhältnismäßig geringer Wirksamkeit des Fe. In acetatgepufferter Lsg. ist die Wirksamkeit beider Fe-Stufen erhöht, die des Fe^{II} mehrmals größer als die des Fe^{III}, dies ist nur durch eine Aktivierung des O durch das mit Acetat komplexgebundene Fe^{II} zu erklären, die sich auch auf das bei der Rk. gebildete Chinon erstreckt, welches zu braunen, huminartigen Stoffen oxydiert wird. Der wirksame Fe^{II}-Komplex enthält wohl auch Hydrochinon. Die Hemmung durch Chinon beruht wohl auf Bldg. eines unwirksamen Fe-Chinhydronkomplexes. — *Brenzcatechin.* Die katalyt. Wrkg. des Fe ist bedeutend stärker als bei Hydrochinon. In saurer Lsg. stimmt Fe^{II} mit Fe^{III} überein; die Rk. verläuft bei $p_H = 2,5$ langsam, bei $p_H = 3,5$ am günstigsten, normale Katalyse; bei $p_H = 5$—6 mit Fe^{II} anfangs sehr rascher Verlauf, mit Fe^{III} Nachlassen der Oxydationswrkg.; die Rkk. gleichen sich im Laufe der Zeit aneinander an. *Pyrogallol* verhält sich ähnlich wie Brenzcatechin, wird aber doppelt so rasch oxydiert, O-Aufnahme etwa proportional der Fe-Konz. Es entsteht derselbe huminartige Stoff wie mit H_2O_2 in Ggw. von Fe. Mit K_3FeCN_6 verläuft die Rk. viel langsamer unter Bldg. von *Purpurogallin.* — Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daß *Dioxymaleinsäure* u. *Hydrochinon* auch bei Anwendung von Präparaten autoxydiert werden, die Eisen nur in sicher unwirksamen Spuren enthalten. In Übereinstimmung damit wird die Autoxydation der Dioxymaleinsäure auch im neutralen Gebiet durch HCN nicht gehemmt. Bei der zusatzfreien Autoxydation von nicht besonders gereinigtem Hydrochinon bis zu $p_H = 3,6$ ließ sich deutlich H_2O_2 nachweisen, was bei Ggw. von Fe nicht gelungen ist.

Arsenige Säure. Die Autoxydation in Ggw. von Fe^{II} erfolgt in schwach alkal. Lsg. am schnellsten, in schwach saurem Gebiet ist die Aktivierung größer. Eine über das Fe-Äquivalent hinausgehende Aktivierung ließ sich aber nur in stark alkal. Lsg. erreichen, da nur hier die Arsenitkonz. sich genügend erhöhen ließ. Eine Beteiligung von Fe^{III} ist ausgeschlossen, da eine mit Fe^{III} versetzt Lsg. weniger O aufnimmt als eine Fe-freie. — *Unterphosphorige Säure* wird bei Abwesenheit von Fe von O nicht merklich angegriffen. Auch Fe^{III} wirkt bei 10° u. mittlerer Acidität nicht ein, während Fe^{II} ungemein kräftig aktiviert. Fe^{III} wird von H_3PO_2 nur sehr langsam reduziert; aus diesem Grunde kommt es im System Fe^{II}-H_3PO_2-O_2 nicht zu einer wahren Katalyse, sondern nur zu einer Induktion, die mit dem Übergang $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$ zum Abschluß gelangt. Bei niederen Fe^{II}-Gehh. wird relativ mehr O mobilisiert als bei höheren. p_H hat keinen bedeutenden Einfluß; Optimum bei $p_H = 4,7$. Mit steigender H_3PO_2-Konz. steigt das pro Äquivalent Fe aktivierte O-Äquivalent. Der langsame katalyt. Fortgang der Fe^{II}-Verss. nach dem ersten Aktivierungseffekt ist auf eine langsame Rückbldg. von Fe^{II} durch die Rk. $H_3PO_3 + 2\,Fe^{III} + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 2\,Fe^{II} + 2\,H^{\cdot}$ zurückzuführen; der geringfügige Umsatz fällt für die Aktivierungsfrage nicht ins Gewicht. Die H_3PO_2-Verss. zeigen, daß die Aktivierung von O_2 durch Fe^{II} nicht auf die Bldg. eines Eisenperoxyds (Manchot) zurückzuführen ist. Vff. bevorzugen, wie im analogen Falle des H_2O_2, die Auffassung, daß Fe^{II} im Komplex mit dem Substrat eine Zeitlang vor der direkten Einw. des Oxydationsmittels geschützt wird, aber gleichzeitig imstande ist, in der komplexen Bindung H im Substrat zu aktivieren u. der Oxydation zugänglich zu machen. — *Phosphorige Säure* verhält sich ähnlich wie H_3PO_2. Die Aktivierung ist geringer, die p_H-Abhängigkeit größer. Fe^{II}-Konz. u. Autoxydationsgeschwindigkeit sind annähernd proportional. Die Wrkg. von Fe^{III} ist nicht erheblich.

Überkombinierte Autoxydationssysteme. Die Autoxydation der *unterphosphorigen Säure* wird bei gleichzeitiger Ggw. von Fe u. sehr wenig (ca. 1 mg) *Dioxymaleinsäure* zu einer katalyt. Rk. Ohne Fe-Zusatz nehmen Lsgg. von Hypophosphit u. Dioxymaleinsäure keinen O auf. Die Wrkg. ist innerhalb gewisser Grenzen proportional der Fe-Konz. Die Abhängigkeit vom p_H ist nicht bedeutend. Steigerung der Dioxymaleinsäuremenge bei gleicher Fe-Konz. bedingt absolute Verminderung der O-Aufnahme mit der Zeit. Fe^{II} u. Fe^{III} wirken gleich. Bei gleichzeitiger Steigerung der Konzz. von Fe u. Dioxymaleinsäure ist innerhalb eines gewissen Bereichs die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional der Konz. Die wirksame Substanz ist *Dioxyweinsäure*; in geringerem Maße wirken auch *Weinsäure* u. *Glycerinsäure.* Für die katalyt. Wrkg. ist die Gruppe $CO \cdot CO \cdot CH_2H$ bzw. ihre Hydratform wesentlich; Diacetyl, Glyoxal, Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Milchsäure u. Oxalsäure sind unwirksam. Die Erscheinungen sind nicht voll erklärbar. — Die Autoxydation von *Phosphit* in Ggw. von Fe wird durch Dioxymaleinsäure nicht beeinflußt. — Die Autoxydation von *Ameisensäure* in Ggw. von Fe^{II} wird durch *Dioxymaleinsäure*

deutlich beschleunigt, wenn auch weniger als bei H_3PO_2; es sind verhältnismäßig große Dioxymaleinsäuremengen notwendig. Ameisensäure wird zu CO_2 oxydiert. Der wirksame Faktor ist auch hier Dioxyweinsäure. — Der Rk.-Verlauf bei *Milchsäure* in Ggw. von Fe u. Dioxymaleinsäure entspricht dem bei der Ameisensäure. — *Hydrochinon* läßt sich anscheinend nicht in das kombinierte Autoxydationssystem mit Dioxymaleinsäure einfügen. — Bei Ggw. von *Thioglykolsäure* wird die Fe-Autoxydation der *Ameisensäure* beschleunigt (vgl. Szent-Györgyi, C. **1924**. II. 614. 615. 1174). Der Einfluß ist proportional der Menge des Zusatzes u. erst von einer gewissen Anfangskonz. an Thioglykolsäure bemerkbar. — Thioglykolsäure beeinflußt *Milchsäure* in Ggw. von Fe^{II} stärker als Ameisensäure. Bei der großen Autoxydationsgeschwindigkeit der *Weinsäure* genügt ein viel kleinerer Thioglykolsäurezusatz als bei Ameisen- u. Milchsäure, um eine merkbare Beschleunigung hervorzurufen. Auf die Autoxydation der H_3PO_2 wirkt Thioglykolsäure bei Ggw. von Fe^{II} stark beschleunigend ein u. gestaltet den Vorgang zu einer echten Katalyse. Daß ein Thioglykolsäure-Fe^{II}-Komplex die starke Aktivierung bewirkt, wird dadurch wahrscheinlich, daß der O-Verbrauch bei gegebener Fe-Menge in ähnlicher Weise von der Thiosäurekonz. abhängig ist, wie es früher bei Dioxymaleinsäure beobachtet worden ist. Bei höheren Thioglykolsäurekonzz. wird das Fe anscheinend so fest gebunden, daß die zur Autoxydation notwendige Einlagerung der H_3PO_2 nicht erfolgen kann; erst wenn der Überschuß zur Dithioverb. dehydriert u. so das richtige Konz.-Verhältnis zum Fe hergestellt ist, setzt die erhöhte O-Aufnahme schlagartig ein. — Die Autoxydation von H_3PO_2 in Ggw. von Fe wird durch *Brenztraubensäure* nicht beschleunigt. In Ggw. größerer Mengen Brenztraubensäure wird die Autoxydation der Brenztraubensäure außerordentlich beschleunigt, u. zwar in Ggw. von sehr wenig Fe; der Rk.-Verlauf ist katalytisch.

Durch Fe beschleunigte Autoxydation von mehrfach ungesätt. C-Verbb. Über die Autoxydation der C:C-Bindung ist trotz ihrer prakt. Bedeutung vom chem. Standpunkt wenig bekannt. Auch nach den Verss. der Vff. an *Linolensäure*, *Leinölsäure* u. *Lecithin* läßt sich nichts Bestimmtes über den Verlauf der Rk. äußern; es ist wahrscheinlich anzunehmen, daß sich über ein primäres organ. Peroxyd Zwischenprodd. bilden, die Fe^{III} reduzieren u. damit die wirksame Fe^{II}-Stufe wieder herstellen. Während nach Meyerhof die beschleunigende Wrkg. der *Thioglykolsäure* mit ihrem Übergang in Dithiosäure ihr Ende erreicht, nimmt der Prozeß in Ggw. von Fe den Charakter einer gleichmäßig weitergehenden Katalyse an. Wirksam sind auch *Dioxymaleinsäure* u. *Dioxyweinsäure*. — *Darst. der Linolensäure* im wesentlichen nach Erdmann u. Redford (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 1330) aus holländ. Leinöl. Hexabromid, F. 178°; Linolensäure, Kp.$_4$ 197°. Die Autoxydation wird durch Fe^{III} viel schwächer beschleunigt als durch Fe^{II}. Weniger deutlich ist der Unterschied zwischen Fe^{II} u. Fe^{III} beim Lecithin, doch ist hier eine primäre Fe^{III}-Wrkg. kaum anzunehmen. Bei Linolensäure u. Lecithin sind Thioglykolsäure, Dioxymaleinsäure u. Dioxyweinsäure in kleinen Konzz. relativ viel wirksamer als in großen (vgl. die bei H_3PO_2 gefundenen Ergebnisse). Dioxyweinsäure wird bei diesen Verss. im Gegensatz zu Dioxymaleinsäure nicht merklich oxydiert.

Theoretisches. Wie für die Aktivierung von H_2O_2 durch Fe, so ist auch für die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs die Annahme eines aus den Komponenten primär entstehenden, als Oxydationsmittel wirkenden Peroxyds als widerlegt zu betrachten. Vor allem tritt die Wrkg. des Fe am stärksten in komplexer Bindung hervor, wo die Annahme eines intermediären Peroxyds u. seine Formulierung besondere Schwierigkeiten macht. Betrachtet man den Sauerstoff als H-Acceptor, so ist das primäre Prod. seiner Hydrierung *Hydroperoxyd*. Dem Umstand, daß H_2O_2 bei Fe-aktivierten Oxydationen noch nicht nachgewiesen werden konnte, messen die Vff. keine große Bedeutung bei, weil Fe das H_2O_2 viel rascher aktiviert als elementaren O_2 u. das H_2O_2, somit sehr rasch aus den Fe-haltigen Autoxydationslsgg. verschwindet. Während beim Schütteln von Zinkstaub mit W. u. Luft leicht H_2O_2 nachzuweisen ist, gelingt dies bei Fe-Pulver niemals, auch zugesetztes H_2O_2 wird ungemein rasch zerstört; diese Verss. verringern ebenfalls den Widerspruch zwischen der H_2O_2-Theorie u. der Nichtnachweisbarkeit des H_2O_2. Die an den kombinierten Autoxydationssystemen gewonnenen Ergebnisse sind für eine Diskussion noch nicht reif. (Liebigs Ann. **464**. 101—226. München, Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) Ostertag.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Fowler, *Spektren und Atome.* Zusammenfassender Vortrag vor der Chemical Society über die Beziehung der Struktur der Spektren zur Struktur der Atome. (Journ. chem. Soc., London **1928.** 764—80.) Bloch.

A. Smits und **W. A. Frederikse**, *Untersuchung zur Realisierung eines Zerfalls des Bleiatoms.* (Vgl. Smits, Karssen, C. **1927.** I. 1920.) Verss. mit Quarz-Quecksilberlampen gaben nicht immer positive Resultate u. wenn, dann nach wesentlich verschieden langen Zeiten. Danach wurden Funkenverss. mit quecksilberfreien Bleielektroden in Gasen (N_2) u. in fl. Dielektriken (CS_2) bei hohen elektr. Spannungen, Flammenbogenverss. zwischen Pb-Elektroden in Dielektriken (CS_2) bei niedrigen Spannungen, Verss. mit einem rotierenden Pyrexglas-Unterbrecher u. schließlich Bestrahlungsverss. mit Röntgenstrahlen, Sonnen- u. ultraviolettem Licht vorgenommen. Die Resultate der Funken- u. Flammenbogenverss. waren negativ. Die Bestrahlungsverss. ergaben einen schwachen Hinweis, daß möglicherweise bei Bestrahlung von langer Dauer mit Röntgenlicht bei Blei eine Radioaktivität hervorgerufen wird (vgl. Maracineanu, C. **1927.** II. 1432). — Ein positives Resultat der *Transmutation* des *Pb* in *Quecksilber* ergab bisher nur die Quarzbleilampe. So lange dieses Resultat vereinzelt dasteht, nehmen die Vff. aber an, daß das Hg nicht durch Transmutation entstanden ist. Sie werden diese Frage aber durch Bestrahlungsverss. mit Sonnenlicht u. Röntgenlicht weiter verfolgen. (Ztschr. Elektrochem. **34.** 350—60. Amsterdam, Univ. Lab. f. allgem. u. anorg. Chem.) Bloch.

J. R. Katz und **P. J. P. Samwel**, *Ein neuer Einblick in die Form der Moleküle der Cellulose und der Polymerisate.* Diese neue Methode besteht in der Unters. der Ausbreitung dieser Substanzen in monomolekularer dünner Schicht auf einer W.-Oberfläche. Bestimmt wird, wie dünn die dünnste Schicht ist, welche die W.-Oberfläche noch ganz bedeckt. Aus dieser Dicke wird auf die eine Abmessung eines Mol. geschlossen, während aus der eingenommenen Oberfläche der Querschnitt eines Mol. berechnet wird. — Überraschenderweise lassen sich auch *Polysaccharide* monomolekular auf W. ausbreiten. *Cellulose*, in Form von Chlf.-Lsgg. von Estern oder Äthern, breitet sich mit großer Geschwindigkeit über die ganze W.-Oberfläche aus (Chlf. tut das nicht), u. nach dem Verdampfen des Chlf. bleibt ein dünner Film zurück von stets reproduzierbarer Dicke. Für *Äthylcellulose* verschiedenen Viscositätsgrades wurde die Oberfläche gemessen zu 60—64 Å, die Dicke zu 5,3—5,5$^1/_2$, beim krystallisierten Deriv. von Hess betrugen die Zahlen 66$^1/_2$ bzw. 5,4$^1/_2$; für *Methylcellulose* aus alkalil. Cellulose, aus Hydrocellulose u. für den faserförmig wasserunl. Teil war Oberfläche 59—61 Å, Dicke 4,1—4,3 Å, krystallisiert 59 bzw. 4,3 Å; für *Triacetylcellulose*, hoch- u. niedrigviscos u. mit $ZnCl_2$ hergestellt, Oberfläche 40—40$^1/_2$ Å, Dicke 8,1$^1/_2$—8,7, krystallisiert 37$^1/_2$ bzw. 8,9 Å. Daraus ist zu ersehen: 1. Die krystalisierten Cellulosepräparate von Hess geben die gleichen Zahlenwerte wie die techn. Präparate; es ist dies eine Stütze für die Auffassung der krystallisierten Cellulosederivv. als echte Cellulosen. 2. Hochviscose u. niedrigviscose techn. Präparate geben die gleichen Zahlenwerte. Da die Micelle in den Lsgg. um so größer sein dürfte, je größer die Viscosität ist, sind die Micellen entweder drahtförmig oder blattförmig, aber nicht in drei Abmessungen gebaut; die Dicke dieser Drähtchen oder Blättchen ist bloß dieDicke von ein bis zwei KW-stoffketten. — Ähnliche Zahlen wurden auch bei Triacetylderivv. von *Stärke*, *Lichenin* u. *Inulin* erhalten. — Bei *Polymerisaten* (*polym. Anethol*, *Vinylacetat* u. *Acrylsäuremethylester*), wo ähnliche Verhältnisse vorliegen, kann man auf Grund der Analogien mit Fetten u. durch Vergleich mit den Röntgenogrammen mit Wahrscheinlichkeit angeben, wie die Moll. zur Wasseroberfläche stehen. Bei polymerisiertem Anethol stehen die Phenylgruppen, bei den beiden Estern die Säurereste parallel zueinander u. unter einem schiefen Winkel zur Wasseroberfläche. Bei den Polymerisaten verläuft daher die Aneinanderlegung der Grundkörper zu größeren Moll. nur in zwei, oft wahrscheinlich nur in einer Dimension u. führt zu großen draht- oder blattförmigen Moll. Das gleiche ist bei *Eiweißkörpern* der Fall. Offenbar bildet die Aneinanderreihung der Grundkörper in einer oder in bloß zwei Richtungen das allgemeine Prinzip, nach welchem Grundkörper zu größeren Einheiten aneinandergekettet werden. (Naturwiss. **16.** 592—93. Amsterdam, Univ.) Bloch.

G. Natta, *Konstitution der Hydroxyde und Hydrate.* I. (Vgl. Natta u. Casazza, C. **1927.** II. 1662.) Zusammenfassung der röntgenograph. Unterss. des Vf. über die Struktur der Hydroxyde der 2-wertigen Metalle bei exakterer Auswertung

der Diagramme. $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ u. $Sr(OH)_2$, wahrscheinlich auch die durch Altern der amorphen Form erhaltene Modifikation des $Be(OH)_2$, haben eine niedrige, höchstens rhomb. Symmetrie. Der holoedr. Klasse des rhomboedr. Systems gehören die Hydroxyde der Metalle an, die als 2-wertige Ionen Radien R zwischen 0,77 u. 1,10 Å besitzen [$Cd(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ u. $Co(OH)_2$]; orthorhomb. Elementarzelle mit Me = (0 0 0); OH = ($^1/_2$ $^2/_3$ u), ($^2/_3$ $^1/_3$ —u); u steigt für R = 0,77—1,06 Å von 0,25 auf 0,28. $Zn(OH)_2$ gehört nicht zu dieser Klasse, da für $Zn^{\cdot\cdot}$ $R < 0,77$ Å ist. Die Basisseite der Elementarzelle der rhomboedr. Hydroxyde wächst regelmäßig mit dem Radius des Metallions, während zwischen dem Verhältnis c/a von Krystallen der Zus. MX_2 u. dem Verhältnis $R_x : R_m$ nur eine sehr unvollkommene Beziehung besteht. Aus dem Abstand O—Me berechnet sich für O ein Radius von 1,33—1,38 Å; der halbe Abstand O—O ist um ca. 10% größer. Das OH'-Ion besitzt die Form eines stark deformierbaren Ions. (Gazz. chim. Ital. **58**. 344—58. Mailand, R. Politecnico.) Krüger.

L. Vegard und **Alf Refsum**, *Weitere Untersuchungen über die Struktur von Krystallen, die zur Scheelitgruppe gehören.* Untersucht wurden die mit $CaWO_4$ isomorphen Verbb. $BaWO_4$, $BaMoO_4$, $PbWO_4$ u. $PbMoO_4$, welche der tetragonalen Raumgruppe C_{4h}^6 angehören. Die Metallatome sitzen in bestimmten Lagen, während die Lagen der O-Atome durch die Parameter l, m, n bestimmt sind. Die in der Tabelle angegebenen Werte entsprechen der der krystallograph. Aufstellung analogen Elementarzelle mit 8 Moll. Durch Drehung der a_1- u. a_2-Achsen um 45° erhält man die wahre Elementarzelle mit 4 Moll., deren unterliegendes Bravaisgitter körperzentriert ist. (Det Norske

	$CaWO_4$	$CaMoO_4$	$BaWO_4$	$BaMoO_4$	$PbWO_4$	$PbMoO_4$
a_0	7,44 Å	7,40 Å	7,908 Å	7,858 Å	7,696 Å	7,656 Å
c_0	11,35 „	11,44 „	12,689 „	12,755 „	12,010 „	12,079 „
c/a	1,527	1,546	1,605	1,623	1,561	1,578
l	0,151	0,151	0,152	0,152	0,156	0,156
m	0,007	0,007	0,009	0,010	0,012	0,013
n	0,170	0,170	0,167	0,166	0,169	0,168
Radius von O.	1,125 Å	1,12 Å	1,24 Å	1,24 Å	1,18 Å	1,18 Å
Radius von Metall in MO_4	1,04 „	1,03 „	1,03 „	1,02 „	1,04 „	1,03 „
Radius des posit. Ions .	1,11 „	1,12 „	1,21 „	1,21 „	1,17 „	1,17 „

Vid. Akad. Skr. in Oslo Math. Nat. Kl. **1927**. Nr. 2; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 207—08. Ref. Barth.) Enszlin.

R. Brill, *Zur Struktur des Eisennitrids, Fe_4N.* Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hägg (C. **1928**. II. 219) hat der Vf. bei Unters. eines Eisennitrids der Zus. Fe : N = 4 : 1 vier sehr schwache Linien gefunden, die nicht von den im flächenzentrierten Gitter angeordneten Fe-Atomen herrühren können, sondern auf eine regelmäßige Verteilung des Stickstoffs, also auf eine Verb. Fe_4N hinweisen. Weniger wahrscheinlich ist eine andere Auffassung: Findet eine Einlagerung beim γ-Eisengitter statt, so wird das Fremdatom zunächst nur in der Mitte des Elementarkörpers den nötigen Platz finden. Dann wird eine Sättigung dieses Gitters mit Fremdatomen X erreicht sein, wenn die Zus. Fe_4X vorliegt. Unter diesen Gesichtspunkten könnte man das Eisennitrid auch als gesätt. Lsg. auffassen. (Naturwiss. **16**. 593—94. Ludwigshafen-Oppau, I. G. Farbenind.) Bloch.

A. Geller, *Beitrag zur experimentellen Strukturanalyse.* Vf. gibt ein kombiniertes Verf. zur Herst. von Röntgenbildern an, das darauf beruht, daß die photograph. Platte während der Drehung des Krystalls an diesem vorbeibewegt wird. Durch Kombination zweier Platten, welche gleiche Geschwindigkeit haben, unter einem bestimmten Winkel, kann man außer den Reflexionswinkeln die Winkel der Reflexionslagen beliebiger Flächen direkt ausmessen. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. **7** [1927]. 219; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 201—02. Ref. Brandenburger.) Enszlin.

F. Rasetti, *Über die Verbreiterung der Spektrallinien.* Beobachtung der D-Linien u. des Dubletts $3\,^2P - 4\,^2D$, λ 5682, 5688 von Na-Dampf bei verschiedenen Anregungsbedingungen ergibt, daß bei hohen D.D. die Breite der Absorptionslinien hauptsächlich durch den Resonanzeffekt zwischen gleichen Atomen bestimmt ist. Theoret. Behandlung des Phänomens. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rand. [6] **7**. 561—65. Rom, Univ.) Krüger.

Jean Savard, *Absorptionskurven der Pulegonenole.* (Vgl. C. **1928.** II. 326.) Der Vf. untersucht die Änderung der Absorption bei der *Enolisierung* am *Pulegonenol* u. *Isopulegonenol*, da diese nicht ein im Gleichgewicht befindliches, mehr oder minder die Enolform enthaltendes Gemisch bilden, sondern zu 100% aus jeder Form bestehen. An den *Absorptionskurven* des *Pulegons*, *Isopulegons* u. ihrer beiden Enolformen zeigt sich, daß Enol- u. Ketoformen gegen das Rot hin im wesentlichen die gleiche Absorption geben. Während aber die Kurve der ersteren ohne Unterbrechung bis 2380 Å ansteigt, enthält die der letzteren zwei Auszeichnungen, die eine zwischen 3000 u. 3200 Å, welche der Gruppe CO entspricht, u. eine zweite, weniger hervortretende in der Gegend von 2400 Å, welche der Doppelbindung zukommt. Jenseits des Maximalpunktes fallen bei den Ketonen die Kurven kontinuierlich, bei den Enolen steigen sie nach leichter Senkung von neuem u. ohne Unterbrechung bis zur ultravioletten Grenze des photograph. Spektrums. — Der Ersatz des CO durch die Gruppe : C(OH) in den Pulegonen (ungesätt. Ketonen) verursacht also 1. das Verschwinden der ersten Banden (gegen 3000—3200 Å), die dem CO zuzuschreiben sind, 2. das Erscheinen des ersten aufsteigenden Teiles einer Bande, die im äußersten Ultraviolett liegt u. wahrscheinlich der Gruppe OH zugeschrieben werden muß (Maximum wahrscheinlich gegen 1800 Å); 3. sie ändert nicht wesentlich die Lage der Äthylenbande, bringt nicht eine Steigerung des Wertes seiner maximalen Absorptionsintensität, sondern eine Verminderung, was überraschend ist, da das Enol zwei, das Keton nur eine Doppelbindung enthält. Als Grund für das Ansteigen der Absorption der Doppelbindung bei Dest. des Pulegons ist danach die Bldg. von Enol anzusehen. (Compt. rend. Acad. Sciences **186.** 1738—41.) Bloch.

Ladislaus Kajdi, *Beiträge zur Lichtabsorption des Hämatoporphyrins.* III. (II. vgl. Hári, C. **1923.** III. 676.) Die asymm. Streifen des Hämatoporphyrinspektrums sind in ihrer Lage von der Konz. der Lsg. abhängig. Durch starke Säuren wird das Spektrum rotwärts verschoben, dieser Effekt bleibt in Ggw. von A. in höherer Konz. u. bei schwachen Säuren aus. In alkal., alkoh., alkal.-alkoh. u. organ. sauren alkoh. Lsgg. tritt bei Belichtung ein bzw. zwei neue Streifen im Rot auf, nicht in sauren wss. Lsgg. Durch Berührung mit Gummi oder alkoh. Gummiextrakt wird das vielbandige Spektrum in Abwesenheit oder Ggw. von Sauerstoff in ein zweibandiges verwandelt. (Biochem. Ztschr. **165** [1925]. 475—96. Budapest, Univ.) Pflücke.

M. L. Pagliarulo, *Betrachtungen über eine kritische Untersuchung von Dr. F. P. Mazza.* Vf. weist die von Mazza (C. **1928.** I. 2054) an seinen Arbeiten (vgl. C. **1928.** I. 646) geübte Kritik zurück. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7.** 577 bis 579.) Krüger.

A. Seyewetz und **D. Mounier**, *Wirkung des Lichtes auf Nitrofarbstoffe.* Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1928.** I. 2578. Nachzutragen ist: Die Hypothese der Bldg. von Azoxyderivv. konnte am *m-Dinitrobenzol* bestätigt werden. Das hellbraune, amorphe, wl. Bestrahlungsprod. von sehr unscharfem F. enthielt ca. 19% N, annähernd stimmend auf *Dinitroazoxybenzol* bzw. Dinitrooxyazobenzol. Red. mit Zinkstaub u. HCl, darauf Einw. von HNO_2 lieferte einen Farbstoff mit allen Eigg. des Vesuvins. Die Löslichkeit in Alkalien würde zwar für ein OH sprechen, doch ließ sich ein solches nicht direkt nachweisen. Schließlich wurde m-Dinitrobenzol mit 10%ig. NaOH zu Dinitroazoxybenzol (F. 142—143°) reduziert u. dieses durch H_2SO_4 bei 140° zur Oxyazoverb. (F. 172°) isomerisiert. Ersteres u. obiges Bestrahlungsprod. hatten ident. Eigg. (Bull. Soc. chim. France [4] **43.** 648—54.) Lindenbaum.

A. Rostagni, *Über den angeblichen Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Krystallisation von Wismuth. Thermokraft* u. *spezif. Wärme* von bestrahltem u. unbestrahltem *Bi*, während sonst bei der Abkühlung für beide Proben alle Bedingungen genau gleich waren, stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein (Mittel: EK. gegen Cu 56,9 bzw. 57,3 μ Volt pro Grad, spezif. Wärme 0,03023 bzw. 0,03030). (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7.** 649—53. Turin, Univ.) Krüger.

D. S. Steinberg, *Photoelektrische Erscheinungen und einseitige Leitfähigkeit in Molybdänitkrystallen.* Die Beleuchtung von *Molybdänit*krystallen ruft die Erregung einer EK. senkrecht zur Vertikalachse hervor, u. zwar erwiesen sich als besonders aktiv die ultraroten Strahlen (etwa 1 μ), sowie die roten u. orange. Polarisiertes Licht ist ebenfalls aktiv. Unter dem Einfluß der Beleuchtung wächst auch die elektr. Leitfähigkeit des Molybdänglanzes. (Ukrainische physikal. Ztschr. **1** [1926]. 44; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928.** I. 215. Ref. Tschirwinsky.) Enszlin.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Wolfgang Seith, *Über den Kreislauf des Bleis im Bleiakkumulator.* Mit einer Zelle, deren negative Platte aus Radioblei (RaD) aus Joachimstaler Pechblende u. deren positive Platte aus inakt. Pb bestand, wurden mit reiner 30%ig. H_2SO_4 Lade- u. Entladeverss. ausgeführt u. dabei Proben der Säure auf akt. u. inakt. Blei geprüft. Stets war etwa $^1/_2$ des gel. Pb aktiv, stammte also von der negativen Platte. Nach der elektrolyt. Behandlung war auch auf der ursprünglich inakt. Superoxydplatte akt. Pb zu finden. War die Zelle mit inakt. $PbSO_4$ enthaltender Säure aus einem gebrauchten Akkumulator beschickt u. durch einen N_2-Strom eine Konvektion der Lsg. herbeigeführt, so war auf der inakt. Platte nach 12 Stdn. 8 mg akt. Pb vorhanden. Da kein Strom durch den Akkumulator geflossen ist, mußte das akt. Pb nicht elektrolyt., sondern durch kinet. Austausch von der negativen Platte in die Lsg., dann durch Konvektion an die Grenze der positiven Platte u. wieder durch Austausch auf diese gelangt sein. — Austausch des Pb zwischen der Akkumulatorenplatte u. den Pb-Ionen in der Akkumulatorensäure. Inakt. Platten wurden in 30%ig. H_2SO_4 getaucht, die mit durch ThB indiziertem $PbSO_4$ gesätt. war u. mit N_2 gleichmäßig gerührt wurde. Bis zu 90% der akt. Atome waren auf die Platte gegangen. Daraus ist zu schließen, daß auf der Platte mindestens 10-mal so viel Pb-Atome in austauschfähiger Lage sich befinden, als die Lsg. enthält. Der Austausch an der Akkumulatorplatte ist etwa 2,7-mal so groß als der an einem gewöhnlichen Pb-Blech gleicher Abmessung, also ist die für den Austausch wirksame Fläche der Platte 2,7-mal so groß als die des Blechs. Wären die Pb-Atome gleichmäßig verteilt — was sicher nicht der Fall ist — u. nimmt man die Dicke einer atomaren Pb-Schicht zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm an, so erhält man eine akt. Schicht von $2 \cdot 10^{-7}$ cm oder 10 Moll. Dicke. Der Austausch findet nur an der äußeren, nicht unter der porösen Oberfläche statt, denn die β-Aktivität ist nicht merklich geschwächt (19,4% Austausch mit γ-Strahlen u. 20% mit β-Strahlen). Wird dem Akkumulator frisch entnommene Säure, welche auf 100 ccm 0,012 g Pb, davon 0,010 g vierwertiges, enthält, mit ThB indiziert u. in je 120 ccm davon eine inakt. Platte eingestellt, so wird hier der gleiche Prozentsatz des Pb ausgetauscht, wie im Falle einer 30%ig. H_2SO_4, die mit $PbSO_4$ gesätt. ist. Der Austausch ist also im gemessenen Konzentrationsbereich annähernd proportional der Konz., auch hier etwas größer an der Pb-Platte als an der PbO_2-Platte u. unabhängig von der Stromrichtung im Akkumulator. Daß es sich hier um einen Austausch, nicht um einen einseitigen Vorgang handelt, ergibt sich aus folgendem: von zwei Pt-Blechen, die einige mg Pb elektrolyt. abgeschieden enthielten, Blech 1 inakt. Blech, Blech 2 mit ThB indiziertes, wurde Blech 1 in 30%ig. H_2SO_4 eingetaucht, die mit ThB indiziert war, Blech 2 in ebensolche inakt. Lsg. (In gleicher Weise wurden Bleche mit PbO_2 benutzt.) Von den Platten waren in die Lsg. ungefähr gleichviel wie von der Lsg. auf die Platte gegangen. In % der in Lsg. befindlichen Aktivität tauschte Pb 4,8, PbO_2 3,0% aus entsprechend 0,0005 mg pro 1 qm u. 1 Min. gegenüber 0,006 g pro qcm u. sec. nach Groh (C. **1928**. I. 475). Die Verss. zeigen, daß der Kreislauf des Pb im Akkumulator, der auf elektrolyt. Überführung beruht, überdeckt wird durch denjenigen, welcher durch Konvektion u. kinet. Austausch zwischen Ionen u. Metall bewirkt wird. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 362—63. Freiburg i. Br., Inst. f. physikal. Chemie.) Bloch.

Ernest Sydney Hedges, *Beobachtungen über die Passivität von Metallen.* (Vgl. C. **1927**. I. 857; Evans, C. **1927**. II. 1441.) Elektrolyt. *Eisen* wird nach dem Reinigen in verd. H_2SO_4 u. Waschen kleingeschnitten u. 24 Stdn. liegen gelassen; seine „*Luftpassivität*" erreicht dann einen konstanten Wert. Der Vf. untersuchte vornehmlich die Passivierung des Eisens durch *Salpetersäure*. HNO_3 von 100 bis herab zu 86 Vol.-% HNO_3 machen bei 30° Fe passiv, reproduzierbare Werte sind nur zu erhalten, wenn die Folie rasch durch die Fl.-Oberfläche geschleudert wird; bei langsamem Einbringen wird es kräftig gel. Passives Fe aktiviert sich, wenn es mit 3000 Umdrehungen pro Minute in HNO_3 obiger Konz. eingewirbelt wird, nach kurzer Induktionsperiode von 30 sec u. ist nach weiteren 60 sec vollständig gel.; die Induktionszeit ist wahrscheinlich ident. mit der Zeit, welche das Oxydhäutchen zur Auflösung braucht. Beim Erhitzen mit konz. HNO_3 beginnt bei 74—75° die Auflösung des Metalls, unabhängig von der Konz. der Säure; die erste ruhige Gasentw. zeigt den Übergang vom akt. in den passiven Zustand an. Eine zweite plötzliche Umwandlung, begleitet von fast explosiver Löslichkeit des Metalls, kennzeichnet das vollständige Verschwinden des Oxydhäutchens; die dafür nötige Temp. fällt mit abnehmender Stärke der Säure, wohl wegen der

größeren Löslichkeit des Ferrinitrats in schwächeren HNO_3-Lsgg. Diese Temp. fällt zusammen mit der Temp., bei welcher frisch geglühtes *Ferrioxyd* durch konz. HNO_3, welche bei gewöhnlicher Temp. nicht darauf einwirkt, in merklichem Grade angegriffen wird. Eine allotrope Umwandlung von passivem in akt., in $AgNO_3$-Lsg. sich mit schwarzem Ag bedeckendes Metall zeigt diese Temp. nicht an. Entsprechend dem Verh. des in HNO_3 getauchten Fe, bei einer Temp. von 75° die Passivität einzubüßen, zeigten andere bei gewöhnlicher Temp. nicht passiven Metalle die Fähigkeit, bei niedrigeren Tempp. gegen konz. HNO_3 passiv zu werden. *Kobalt*, bei gewöhnlicher Temp. in HNO_3 ($d = 1,42$) lebhaft l., wird passiv damit bei —11°; bei +9° erfolgt damit langsame, bei +25° starke Gasentw. — Gegen HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. empfindliches *Nickel* wird ebenfalls bei —11° passiv; Gasentw. bei 30°, bzw. 72°. — *Kupfer* — analog dem Fe, aber in der Passivität weniger dauernd — bedeckt sich in HNO_3 bei —11° mit einer dunkelgrauen Haut von sichtbarer Dicke, bleibt zwei Tage fast unaufgelöst, wird aber bei 40° unter starker Gasentw. angegriffen. Zn u. Mg sind bei —11° nicht passiv, aber in einem Zustand zwischen den beiden Übergangstempp., ihre Auflösung beginnt bei +20° mit sehr großer Heftigkeit. Period. Erscheinungen bei der Aktivierung von passivem Fe werden beobachtet sowohl beim Steigen der Temp., als auch bei der kathod. Polarisation. — Aus diesen Ergebnissen zieht der Vf. den Schluß, daß Passivität offenbar eine allgemeine, aber in verschiedenem Ausmaß sich geltend machende Eig. der Metalle ist. Sie hängt nicht mit einer besonderen elektron. Konfiguration zusammen, u. ist, ob durch anod. Polarisation oder durch irgendwelche chem. Mittel hervorgebracht, die gleiche Erscheinung. Der unterschiedliche Grad ihrer Äußerung ist abhängig von der Schutzwrkg. des aus oxydiertem Material bestehenden Häutchens unter den besonderen herrschenden Bedingungen. — Im Anschluß an diese Erscheinungen wird eine Theorie des Mechanismus der *anod. Polarisation* gegeben. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 969—78. London, Univ. Bedford Coll.) BLOCH.

O. Specchia, *Interferenzmethode zur Messung der magnetischen Susceptibilität von Flüssigkeiten.* Modifikation der Methode von FABRY, bei der die Deutlichkeit der Interferenzfransen vom Reflektionsvermögen der Fl.-Oberfläche unabhängig u. gleichzeitig eine schnelle u. genaue Best. des Brechungsindex möglich ist. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 574—76.) KRÜGER.

W. Herz, *Über die Gültigkeit von Gasgleichungen.* V. (IV. vgl. C. **1928**. I. 2583.) Bei der krit. Temp. ist das nach den einfachen Gasgesetzen berechnete Vol. pro 1 g ca. 3,75-mal so groß als das experimentell gefundene. Bei $^9/_{10}$ T_k beträgt dieses Verhältnis rund 1,45 u. bei $^2/_3$ T_k sind die berechneten u. die gefundenen Volume nahezu gleich. Das durch diese Zahlen gegebene Maß der Abweichung von den Gasgesetzen ist für alle Stoffe fast dasselbe, doch machen sich in geringem Grade auch stoffliche Individualitäten bemerkbar. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 360—62. Breslau, Univ.) BLOCH.

Albert Greville White, *Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff.* II. *Die Geschwindigkeit der gleichmäßigen Bewegung der Flamme in Gemischen von Schwefelkohlenstoff mit einem zweiten brennbaren Stoff und Luft.* (I. vgl. C. **1927**. II. 391.) Das früher festgestellte abnorme Verh. des CS_2 erstreckt sich auf die gesamte Reihe brennbarer CS_2-Luftgemische. Die bei 17° hergestellten, etwa 1,5% Wasserdampf enthaltenden Gemische wurden am offenen Ende einer Glasröhre von 2,5 cm Durchmesser u. 3,9 m Länge, die am anderen Ende geschlossen war, entzündet. Die Messung der Flammengeschwindigkeit erfolgte nach einer neuen photograph. Methode. — Die n. Flammengeschwindigkeit von Gemischen bis 20 Vol.-% CS_2 ist in Tabellen angegeben; die maximale Flammengeschwindigkeit — bei etwa 8% CS_2 — ist größer als bei KW-stoffen der Paraffinreihe, aber beträchtlich kleiner als bei Acetylen u. H_2. Das Gemisch für vollständige Verbrennung enthält 6,5% CS_2. Die Kurve hat eine ähnliche Form wie bei anderen endotherm. Verbb., z. B. Acetylen, u. wurde nicht bis zur oberen Grenze fortgesetzt. Manche Mischungen nahe der unteren Grenze können die Flamme mit der einen oder der anderen von zwei weit differierenden Geschwindigkeiten fortpflanzen, einer größeren Geschwindigkeit, welche einer n., bzw. einer kleineren Geschwindigkeit, welche einer kühlen Flamme entspricht. Diese Flammen von sehr verschiedenem Aussehen können nach Wahl der Entzündungsbedingungen hervorgerufen werden, die größere bei kräftiger, die kühle bei schwacher Entzündung, dann nur wenig Mischung verbrennend u. nur in einem Teil des Rohres zu bemerken. Die Erscheinung tritt nur innerhalb einer sehr engen Grenze auf, unterhalb 2,2 Vol.-% CS_2 kann die wenig geschwinde Flamme nicht fortgesetzt werden, oberhalb 2,35% ist sie unbeständig

u. geht in die Form von hoher Geschwindigkeit über. Eine merkwürdige Erscheinung zeigte sich bei 43 Vol.-% CS_2, hier zog die Flamme vom offenen Ende der Röhre gegen das geschlossene u. kehrte von dort als langsam brennende Flamme zurück.

Bei Mischungen von CS_2 (4,5 Vol.-%) mit Luft, von welcher ein Teil durch steigende Mengen eines zweiten brennbaren Stoffes (*Methan, n-Pentan, H_2* u. *Ä.*) ersetzt war, ist die abnorme Verbrennung des CS_2, nahe der Grenze, nicht bemerkbar, die Geschwindigkeitskurven der vier Stoffe sind unter der von zugesetztem CS_2, der Einfluß des zweiten brennbaren Stoffes ist in erster Linie abhängig von seiner eigenen Verbrennungsgeschwindigkeit, in zweiter Linie von seinem O_2-Bedarf. — Komplexe Gemische aus zwei primären Mischungen eines brennbaren Stoffes A (CS_2 + Luft) mit einem anderen B (C_2H_2, CH_4, Ä. u. n-Pentan + Luft) in verschiedenen Anteilen haben kleinere Flammengeschwindigkeiten als Mischungen von nur einem brennbaren Stoff mit Luft. Dieser Effekt ist noch ausgesprochener, wenn ein Defizit an O_2 vorhanden ist. Bei Gemischen mit O_2-Überschuß ist dieser Effekt am sichtbarsten, wenn CS_2-Luft überschüssig ist, bei O_2-Defizit bei Gemischen von Methan-Luft mit niederem CS_2-Luftanteil. — CS_2-Mischungen scheinen abnorm stark vom O_2-Gehalt beeinflußt zu sein; der Ersatz von 20% des N_2 in der 4,5% CS_2-Mischung verursacht ein viel größeres Ansteigen der Flammengeschwindigkeit als in Methan-Luftmischungen. Die Reihenfolge in der Wirkungsstärke der die Verbrennung des CS_2 hindernden Substanzen scheint zu sein: n-Pentan, Ä., C_2H_2, CH_4; sie stimmt überein mit der Liste der die Fortpflanzung bei der unteren Grenze bindenden Stoffe, weicht aber etwas ab von Dixons Reihe (C. **1926**. I. 29) für die Erhöhung der Entzündungstemp. von CS_2-Mischungen.

Das von Payman u. Wheeler (C. **1927**. I. 246) aufgestellte Gesetz der Flammengeschwindigkeiten wird diskutiert; für CS_2 enthaltende Mischungen ist es nicht anwendbar. — Es darf als sicher angenommen werden, daß die Verbrennung des CS_2 mit Luft katalyt. gefördert wird, wahrscheinlich durch Prodd. der Verbrennung. Die Katalyse wird beeinträchtigt durch die Anwesenheit merklicher Mengen irgend eines Vertreters einer großen Reihe anderer brennbarer Stoffe. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 751—63. Ardeer, Nobel Labb.) Bloch.

Pierre Weiss, *Über die spezifische Wärme des Nickels oberhalb des Curiepunktes.* Die atom. Wärme von Ni oberhalb des Curiepunktes stellt die gleiche langsame Zunahme dar wie die von Cu; ihre Differenz ist konstant. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 12—14.) Kalpers.

Pierre Brun, *Über die Bildungswärme von teilweise mischbaren Wasser-Alkoholgemischen.* (Vgl. C. **1926**. II. 528.) Calorimetr. Beststt. der *Bildungswärmen* nach Berthelot an Gemischen von *W.-A.-Isoamylalkohol* als Hauptbestandteilen des Fuselöles (vgl. C. **1925**. II. 1007) mit graph. Darst. der Resultate. Weder die Mischungswärmen, noch die spezif. Wärmen dieser Gemische sind Funktionen der Konzz. der verschiedenen Bestandteile. Die Formel von Biron: $c' = \varphi(1 + M) - c\,M$, gültig für vom krit. Zustand entfernte Gemische, gilt nicht ebenso für Gemische, welche sich der Grenze der Mischbarkeit nähern. Es ist auch der für die krit. Mischbarkeit charakter. Knick vorhanden, während bei Mondain-Monval (Bull. Soc. chim. France **43** [1928]. 145) Kontinuität der Zone der Mischbarkeit u. der Nichtmischbarkeit besteht. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1729—31.) Bloch.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Benedicenti und **G. B. Bonino**, *Vorläufige Untersuchungen über die Natur und den Mechanismus der Bildung von Metalleiweißverbindungen.* (Archivio di Scienze biologiche **8** [1926]. 241—47. Sep. Genua, Univ. — C. **1927**. I. 2521.) Krüger.

I. G. B. Bonino und **M. Bottini**, *Untersuchungen über Metalleiweißverbindungen.* (Archivio di Scienze biologiche **8** [1926]. 248—57. Sep. Genua, Univ. — C. **1927**. I. 2522.) Krüger.

Paul Riou und **Paul Cartier**, *Einfluß der Viscosität auf die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlensäuregas durch die Lösungen von neutralem Natriumcarbonat.* (Vgl. C. **1928**. II. 629.) Die *Viscosität* von Na_2CO_3-Lsgg. wird durch Zusatz von *Äthylenglykol, Methylalkohol, A., Milchzucker* u. *Formaldehyd* in wechselnder Konz. beeinflußt. Die Verss. zeigen, daß die Viscosität einen gewissen Einfluß auf die *Absorption eines Gases* durch eine Fl. haben kann, doch ist diese in keinem Fall der maßgebende Faktor. Die chem. Funktion des zugefügten krystalloiden organ. Körpers scheint eine sehr wichtige, wenn nicht ausschlaggebende Rolle zu spielen. Sämtliche organ. krystalloiden Verbb., welche keine Verb. mit neutralem Na_2CO_3 eingehen, vergrößern die Reaktions-

geschwindigkeit ebenso, wie sie die Viscosität vergrößern. Formaldehydgeh. von 0,0037 g in 100 ccm Lsg. veranlaßt ein Ansteigen der Geschwindigkeit von 43,4 auf 50, bei 0,3 g Geh. auf etwa 130, was auf katalyt. Wrkgg. hinweist. Das kann von Wichtigkeit sein für das Waschen des Gases. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1727 bis 1729.) Bloch.

Otto Ruff und **Paul Mautner**, *Aktive Kohlen. „Amorphe" Beschaffenheit, Temperaturbeständigkeit, Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kohle und der adsorbierten Molekülarten.* Prüfung u. Sichtung älterer Beobachtungen u. Vorstellungen u. Erweiterung auf Grund eigener Verss. (vgl. C. **1927**. I. 1803). Stark *akt. Kohlen* sind amorph. Die Aktivierbarkeit von Kohlen u. die Größe der erzielbaren Aktivität hängt vom Grade der amorphen Beschaffenheit ab. Beim *Graphit* entspricht die Steigerung des an sich minimalen Adsorptionsvermögens beim Pulvern weniger der Oberflächenvergrößerung, als der Vermehrung der Zahl der ungeordneten C-Atome. — Die Aktivität von Kohlen fällt mit steigender Temp. u. steigender Erhitzungsdauer. Grund ist die (durch röntgenograph. Unterss. unter Mitarbeit von **Fritz Ebert**) festgestellte Abnahme der Zahl der die Adsorptionsfähigkeit bestimmenden ungeordneten bzw. ungesätt. C-Atome; diese ordnen sich in Graphitgitter ein u. büßen so ihren ungesätt. Charakter ein. Holzkohlen werden beim Erhitzen auf etwa 2000° prakt. inaktivierbar, andere Kohlen (Supra-Norit) zeigen nach dieser Behandlung noch erhebliche Aktivität. Das verschiedene Verh. ist auf die nur wenige Atomschichten starke Haut graphit. geordneter C-Atome auf den inakt. Holzkohlen zurückzuführen, deren Keimwrkg. bei höherer Temp. den Graphitierungsvorgang beschleunigt. Geringe graphit. Interferenz u. größere Adsorptionsfähigkeit zeigt *Supra-Norit*, schärfere Interferenz zeigen die weniger akt. Kohlensorten *Carbon* u. *Carboraffin*. — Kolloid gel. Stoffe (*Kongorot*) werden leichter adsorbiert als molekular-dispers gel. (*Methylenblau*, *Phenol*). Für die Adsorption der Stoffe aus echten Lsgg. ist der Ordnungsgrad der Oberflächenatome maßgebend. Die Adsorption grob dispers gel. Stoffe wird durch genügend weite Poren gefördert. Erhebliche Adsorption tritt auch dann ein, wenn die Oberfläche der Poren mit einer graphit. Haut überzogen ist. Bei den anorgan. Salzen wird vor allem das saure Hydrolysenprod. adsorbiert u. die Lsg. wird bas.; hier hat die Adsorption polaren Charakter. Bei reinen Säuren ist die Adsorption molekular; bei organ. Säuren mit anorgan. Basen tritt nach der hydrolyt. bedingten auch Salzadsorption ein.

Was den Einfluß von Verunreinigungen anbetrifft, so zeigen vollkommen reine Kohlen verschiedenen Ursprungs weitgehende Übereinstimmung in der Adsorptionsfähigkeit, Fremdstoffe können durch Rkk. mit den gel. Stoffen eine Adsorption vortäuschen. Vergleichbar sind nur solche Kohlen, welche gleichen Aufbau haben u. nicht derartig verunreinigt sind, daß chem. Rkk. die Messung des Adsorptionsvermögens verfälschen, u. solche Adsorptionen, bei denen Moll. ähnlicher Größenordnung beansprucht werden. Aktivierte Kohlen haben für gel. Stoffe, Phenol, Sublimat, Jod u. Farbstoffe hohes Adsorptionsvermögen, aber eine einzelne aktivierte Kohle zeichnet sich nicht durch ein besonderes, nur dieser Kohle eigentümliches Adsorptionsvermögen aus. Die Wirkungsreihe aller vergleichbaren Kohlen unter vergleichbaren Bedingungen ist prakt. dieselbe. — Es folgt nun ein Vers. *vergleichender Bewertung aktiver Kohlen des Handels* (Carbo medic., Carbon, Carboraffin, Darco, Entfärbungspulver, Entfärbungskohle, Eponit, Norit, Supra-Norit, Suchar, auch mit Acetylenruß) gegenüber Lsgg. von Phenol u. *Zuckermelasse*, Methylenblau u. Kongorot.

Die Kennzeichnung der Kohlen muß — abgesehen von den physikal. Daten (Korngröße, Dichte, Raumerfüllung) — mindestens folgende Angaben über das Adsorptionsvermögen enthalten: Gegenüber einem in W. gel. molekular-dispersen Stoff mittlerer (z. B. Phenol) u. höherer (Methylenblau) Molekulargröße, gegenüber einem kolloidal gel. Stoff (Kongorot) u. gegenüber einem Gas (NH_3). Eine Standardmethode für die Bewertung kann zurzeit nicht gegeben werden. — Die Größe der Einwaage der Kohle übt Einfluß auf das Absorptionsvermögen (erwiesen bei *Pikrinsäure-*, Phenol- u. Methylenblaulsgg.) aus; wenn von 1 g Kohle 10 m-Mol adsorbiert werden, so adsorbieren 0,2 g Kohle bei derselben Gleichgewichtskonz. nicht 2 m-, sondern etwa 3 m-Mol des gel. Stoffes.

Die Vff. kommen zum Schluß, daß das Spezif. der Adsorption die Summe der spezif. Wrkgg. des C u. der spezif. Wrkg. der adsorbierten Moll. ist. Die spezif. Wrkg. des C ist vor allem in der molekularen Adsorption (Ionen werden nicht adsorbiert) u. der polaren Bevorzugung der Säuren festzustellen. Konstitutive Eigg. (Größe des

Mol., Ring- oder Kettenbldg., Isomerie jeder Art, Doppelbindung usw.) beeinflussen die polare Wrkg. (Kolloidchem. Beih. **26**. 312—56. Breslau, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Yoshio Takahashi, *Biologische Untersuchung über die Adsorption der Gifte durch Adsorbin, Kieselgur und Kaolin.* Verss. mit dem ausgeschnittenen, nach der MAGNUS-schen Methode suspensierten Kaninchendünndarm ergeben, daß *Adsorbin, Kieselgur* u. *Kaolin* die Wrkg. von *Pilocarpin, Cocain, Adrenalin, Strychnin* u. *Strophantin*, die der Nährlsg. zugesetzt wurden, vollständig zu hemmen u. sogar die schon mit dem Gewebe verbundenen Gifte zu entziehen u. die Funktion des Organs in kurzer Zeit wiederherzustellen vermögen. Die Wirksamkeit nimmt in der Reihenfolge adsorbin > Kieselgur > Kaolin ab, u. ist auch gegen Adsorbin noch viel geringer als bei Tierkohle. Strychnin u. Cocain werden im allgemeinen stark, Adrenalin, Strophantin u. besonders Pilocarpin schwer adsorbiert. (Okayama-Igakkai-Zasshi **39** [1927]. 1123—32. Sep. Okayama [Japan], Univ.) KRÜGER.

Will C. Baker, *Versuche mit Quecksilberstrahlen und die Erscheinungen bei ihrem Zusammenstoß mit Stahl und Glas.* (Vgl. C. **1928**. I. 1634.) Leichte *Stahl*kugeln werden durch vertikale *Hg*-Strahlen gehalten, wenn bei gegebenem Einfallswinkel die Geschwindigkeit des Strahls einen für die betreffende Kugel krit. Wert überschreitet. Diese Erscheinung u. weitere Beobachtungen mit horizontalen Hg-Strahlen u. Zylindern oder Platten aus Stahl oder *Glas* weisen darauf hin, daß zwischen Stahl bzw. Glas u. Hg Adhäsion stattfindet, so lange das Hg in zylindr. Form bleibt u. nicht wegen der Instabilität der Strahlen in Tröpfchen zerfällt. (Proceed. physical Soc., London **40**. 181—85. Kingston [Ont., Canada], Queen's Univ.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

Dalziel Llewellyn Hammick, Wilfrid R. Cousins und **Edward J. Langford**, *Das innere Gleichgewicht in flüssigem Schwefel.* I. Die Vff. bezweifeln, daß die von SMITH u. HOLMES (C. **1905**. II. 949) u. SMITH u. CARSON (C. **1907**. I. 927) aufgestellte allelotrope Linie wirklich dem inneren Gleichgewicht entspricht, u. ob die plötzliche Richtungsänderung zum Vertikalen hin bei 160—170° nicht auf ungenügender Abkühlung u. Reversion von in CS_2 unl. S_μ in l. S_λ zurückzuführen ist. Eine solche wäre zu vermeiden durch feinere Verteilung des fl. S. u. durch dessen raschere Überführung aus dem Erhitzungs- in das Abkühlungsgefäß. Die feinere Verteilung erreichen die Vff. durch Suspendierung des fl. S in einer annähernd die gleiche Dichte wie dieser aufweisenden Mischung aus 30 ccm konz. H_2SO_4 u. 45 g umkrystallisiertem $(NH_4)_2SO_4$, in welcher S vollständig unl. ist. Die raschere Überführung wird durch Einstoßen eines Loches in das elektr. Gefäß, welches den emulsifierten S enthält, erreicht, so daß dieser direkt in Eiswasser tropft u. rasch verrührt wird. Von 150° aufwärts erhitzter S gibt so feine Tröpfchen, welche rasch erhärten; bei höheren Temp. — es wurde bis 299° erhitzt — erhaltener gab Tropfen von teilweise körniger Struktur, welche 5 Tage brauchten, bis sie zerkleinert werden konnten u. Unterschiede der S_μ-Gehalte zeigten. Bei dieser Art der Abkühlung des verflüssigten S wird der Umwandlungsanteil der allelotropen Linie von SMITH u. HOLMES verlängert u. wird zu einer sich der vertikalen nähernden Linie erst bei etwa 40% S_μ statt 33%. Überdies lassen die Änderungen in den Eigg. des S während des Vorganges der Erhärtung es fraglich erscheinen, ob der unl. harte S am Ende dieser Periode wirklich dem Betrag an unl. S_μ in der frisch abgekühlten plast. M. entspricht. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 797—802. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) BLOCH.

N. Parravano und **G. Malquori**, *Die Reduktion der Metallsulfide mit Kohle.* (Vgl. C. **1928**. I. 2793.) Theoret. Betrachtungen über die Rk.: $2\,MeS + C = 2\,Me + CS_2$ vom stat. Standpunkt. In einer Reihe von Sulfiden erfolgt die Red. durch C um so leichter, je höher die S-Spannung P_{S_2} oder je höher das Verhältnis P_{H_2S}/P_{H_2} für das Gleichgewicht: $MeS + H_2 = Me + H_2S$ ist. Aus den Daten der Literatur für die Werte P_{H_2S}/P_{H_2} ergibt sich die Reihenfolge der Reduzierbarkeit Ag_2S > PbS > NiS > FeS > Cu_2S > MnS; Vff. fanden für die Temp. beginnender CS_2-Bldg. bei der Red. mit Achesongraphit: *Ag_2S* 970°, *PbS* 1100°, *FeS* 1200°, *Cu_2S* 1300°. Auch bei den Oxyden wächst die Reduzierbarkeit durch C mit P_{O_2}. Beim Vergleich der Reduzierbarkeit von Oxyden u. Sulfiden sind außer P_{S_2} u. P_{O_2} die Dissoziationskonstanten von CS_2 u. CO_2 u. die Neigung der Sulfide, sich in den Metallen zu lösen, zu berücksichtigen. Für P_{S_2} von *CuS* ergab die früher beschriebene Methode (C. **1928**.

I. 2071) bei 423,5°, 431,5° u. 439,5° 4, 7,5 u. 11,8 mm Hg. (Gazz. chim. Ital. **58**, 279—89. Rom, Univ.) Krüger.

C. E. S. Phillips, *Demonstration des Blasens von Selenblasen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1841.) Aus geschmolzenem *Se* wurden mittels eines auf gleiche Temp. erwärmten Lötrohrs bei geeigneter Konsistenz der Schmelze Se-Blasen geblasen, die zur Herst. von dünnen Se-Filmen für mkr. Beobachtungen bestimmt waren. (Proceed. physical Soc., London **40**. 227.) Krüger.

Wadim Roman-Levinson, *Zur katalytischen Einwirkung des Natriumthiosulfats auf die Dushman-Reaktion. Über die Landolt-Reaktion.* V. (IV. vgl. Eggert u. Heisenberg, C. **1925**. I. 628.) Die Dushman-Rk. $JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O$ der *Landolt-Rk.* (Rk. von Jodsäure u. schwefliger Säure in verd. Lsgg. mit verzögerter Jodabscheidung) wird durch geringe Mengen $Na_2S_2O_3$ beschleunigt. Als Maß für die katalyt. Wirksamkeit des Thiosulfats wird die prozentuale Geschwindigkeitserhöhung G der Dushman-Rk. eingeführt, welche definiert wird als $G = (V_{st} - V_s)\cdot 100/V_s = (T_s/T_{st} - 1)\cdot 100$. G wird von wechselnden Jodid-, Jodat- u. Sulfitionenkonzz. fast gar nicht beeinflußt, ist aber bei wachsender $[H^{\cdot}]$ von dieser abhängig; der Thiosulfatkonz. ist G proportional, solange diese klein ist gegenüber der Sulfitkonz. — Man kann mehrere nebeneinander herlaufende Rkk. unterscheiden: 1. Die bekannte „Dushman-Rk." (siehe oben); 2. die „Dushman-*S*-Rk.", d. h. die Dushman-Rk. in Ggw. von Sulfit als Reduktionsmittel (Geschwindigkeit V_s, Reaktionsdauer T_s); 3. die „Dushman-*T*-Rk.", die Dushman-Rk. in Ggw. von Thiosulfat als Reduktionsmittel (Geschwindigkeit V_t, Reaktionsdauer T_t); 4. die „Dushman-*S*-*T*-Rk.", die durch Thiosulfat katalysierte *S*-Rk. (Geschwindigkeit V_{st}, Reaktionsdauer T_{st}). Solange die Thiosulfatkonz. klein ist gegenüber der Sulfitkonz., ist in der Hauptsache die *S*-*T*-Rk. der zeitbestimmende Vorgang. Die Reaktionszeit fällt mit wachsender Thiosulfatkonz. u. erreicht ein Minimum, wenn die Thiosulfatkonz. kommensurabel wird mit der Sulfitkonz. Von hier an wird die *T*-Rk. zeitbestimmend u. die Reaktionszeit steigt mit wachsender Thiosulfatkonz. — Die *S*-Rk. wird durch die Flüssigkeitshaut nicht besonders gereinigter Glasgefäße beeinflußt; dieser Einfluß kann durch Paraffinieren des Gefäßes ausgeschaltet werden. — Die *S*-*T*-Rk. kann als aus zwei unabhängig nebeneinander verlaufenden Rkk. zusammengesetzt gedacht werden, der bisherigen *S*-Rk. u. der durch Thiosulfat katalysierten *S*-Rk., deren Geschwindigkeit $V'_{st} = K'[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2\cdot c$ (c = Thiosulfatkonz.). Die Geschwindigkeit der *S*-*T*-Rk. ergibt sich dann zu $V_{st} = V_s + V_{st}' = K[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2 + K'[JO_3'][J']^2[H^{\cdot}]^2\,c$, hieraus folgt $T_{st} = a/T_s + K'\,c\,a/K\,T_s$ (a = ein Drittel der Sulfitkonz. nach $3\,J_2 + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O = 6\,J' + 3\,SO_4'' + 6\,H^{\cdot}$) u. hieraus $K' = (T_s/T_{st} - 1)\cdot K/c$ zu $1{,}86\cdot 10^{15}$ errechnet. Analog der Geschwindigkeitsgleichung der *S*-Rk., deren Konstante in hinlänglicher Übereinstimmung mit Dushman u. mit Skrabal (C. **1922**. III. 409) zu $K = 5{,}3\cdot 10^8$ gefunden wurde, wird die Geschwindigkeitsgleichung der *T*-Rk. aufgestellt, diskutiert u. ihre Konstante zu $K'' = 1{,}45\cdot 10^{10}$ errechnet. Hieraus ergibt sich die Formel $T = a/A\,(K + K'\,c) + c/AK''$. Diese Gleichung, in welcher A das Prod. $[JO_3']\cdot[J'^2][H^{\cdot}]^2$ bedeutet, erlaubt die Rk.-Zeit der Dushman-Rk. mit Sulfit oder Thiosulfat als Red.-Mittel u. in Anwesenheit beider über den Bereich von $c = 5\cdot 10^{-9}$ bis $c = 1\cdot 10^{-3}$, also über ein Gebiet von 6 Zehnerpotenzen, zu errechnen.

Hinsichtlich der Deutung der Vorgänge wird wahrscheinlich gemacht, daß der Zerfall des Jodations über einen „krit. Komplex" $(JO_3\cdot 2\,J\cdot 2\,H)'$ vor sich geht. Diese Theorie wird durch quantitative Überlegungen gestützt. Weiter wird hervorgehoben, daß die Dushman-Rk. durch anwesende Red.-Mittel (z. B. SO_3'', S_2O_3'', As_2O_3) beeinflußt wird; dieser Einfluß u. ebenso die Katalyse der *S*-Rk. durch Thiosulfat ist auf Komplexbldg. des J', JO_3', SO_3'' u. S_2O_3'' zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. **34**. 333—50. Berlin, Univ., Physik.-chem. Inst.) Bloch.

Rudolf Wegscheider und **Josef Mehl**, *Über Systeme Na_2CO_3-$NaHCO_3$-H_2O und das Existenzgebiet der Trona.* (Vgl. Verhandlungen d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte 85. Versammlung, Wien 1913, II. Teil, 1. Heft, S. 366.) Vff. untersuchen nach Anführung der vorliegenden Literatur die Gleichgewichte wss. Lsgg. von Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ (Einstellung des Gleichgewichtes im Ostwaldschen Thermostaten unter 12-std. Schütteln, D.-Beststt. u. Einwaagen mit Hilfe der Wägepipette, Analysen nach Cl. Winkler, sowie Sörensen u. Andersen, Ztschr. analyt. Chem. **47** [1908]. 279) mit den möglichen Bodenkörpern bei 20, 22, 25,9, 30, 39,9, 49,7, 69,7, 79,6, 84,6, 89,5 u. 94,5°. In Anbetracht der Vergesellschaftung der Trona $Na_2CO_3\cdot 10\,H_2O\cdot NaHCO_3$ in der Natur mit anderen Salzen wurden auch die Gleichgewichte in Ggw.

von NaCl (16,8 g NaCl u. 70 g W. neben wechselnden Mengen von Na_2CO u. $NaHCO_3$) bei den Tempp. 30, 49,7 u. 89,5° untersucht. Es ergab sich — betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden —, daß der Umwandlungspunkt der Trona (vgl. Hill u. Bacon, C. **1928**. I. 173) bei 21°, das Umwandlungsintervall bis über 95° liegt. Bei 90° haben noch ein oder zwei CO_2-reichere Doppelsalze als die Trona einen stabilen Bereich, nämlich das *Pentanatriumtrihydrocarbonat*, $Na_2CO_3 \cdot 3\,NaHCO_3 \cdot x\,H_2O$, u. das Tetranatriumdihydrocarbonat, $Na_2CO_3 \cdot 2\,NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$ (?). Bei der Zers. mit W. ergibt die Trona ein neues *labiles* (β)-*Natriumhydrocarbonat*. (Tabellen u. Kurven.) (Monatsh. Chem. **49**. 283—315. Wien. Univ.) Herzog.

H. W. Foote und **John E. Vance**, *Hydrate, Umwandlungstemperaturen und Löslichkeiten von Natriumjodat.* Abkühlungskurven, dilatometr. u. Löslichkeitsbestst. ergeben zwei stabile Hydrate, $NaJO_3 \cdot 5\,H_2O$ u. $NaJO_3 \cdot H_2O$, nicht aber ein Hydrat mit $1^1/_2\,H_2O$ (nach Meerburg). Das System zeigt zwei Umwandlungspunkte, bei 19,85°, wo $NaJO_3 \cdot 5\,H_2O$ u. $NaJO_3 \cdot H_2O$ im Gleichgewicht sind, u. bei 73,4°, wo Gleichgewicht besteht zwischen $NaJO_3 \cdot H_2O$ u. $NaJO_3$. Die Umwandlung bei 73,4° erfolgt außerordentlich langsam, die Umwandlung bei niedriger Temp. sehr rasch. Die Löslichkeit beträgt bei 10°, 15°, 20°, 30°, 40°, 49,9°, 69,6°, 80,6° u. 90,3° 4,39—5,88—7,84—9,63—11,71—13,99—19,03—21,24 u. 23,03 g $NaJO_3$ in 100 g Lsg.; zwischen 20° u. 49,9° gilt die Gleichung: log Löslichkeit = 3,6344 — 802,8/T, zwischen 0° u. 15° die Gleichung: log Löslichkeit = 7,7793 — 2019/T. Der Gefrierpunkt der gesätt. Lsg. (von 2,38% $NaJO_3$-Gehalt) liegt bei —0,35°. (Amer. Journ. Science [Silliman] [5] **16**. 68—72. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Lab.) Bloch.

F. Rodolico, *Untersuchungen über die Sulfosalze. V. Additionsverbindungen mit Urotropin.* (IV. vgl. Fernander, C. **1928**. I. 668.) Es werden die folgenden Additionsverbb. hergestellt u. soweit möglich krystallograph. untersucht: *$MgMoO_4 \cdot Ur \cdot 10\,H_2O$* (Ur = *Urotropin*), *$MgMoSO_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgMoS_2O_2 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgMoS_3O \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgMoS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgWO_4 \cdot Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgWSO_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgWS_2O_2 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgWS_3O \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*, *$MgWS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$*. $MgMoS_3O \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ wurde durch Einheiten von H_2S in ammoniakal. NH_4-Molybdat-Lsg. bis zu einer gelbroten Mischfärbung u. Zusatz von Urotropin + $MgCl_2$, $MgMoSO_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ durch Zusatz von Urotropin zu einer Lsg. von Mg-Molybdat u. Einleiten von H_2S, die anderen Verbb. durch Zusatz von Urotropin + $MgCl_2$ zu den w. Lsgg. der betreffenden Alkalisalze erhalten. — $MgMoO_4 \cdot Ur \cdot 10\,H_2O$: farblose, trikline Krystalle. — $MgMoSO_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ u. $MgMoS_2O_2 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$: hellgelbe, mikrokrystalline Pulver. — $MgMoS_3O \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$: tiefrote, dimetr. Krystalle; $a:c = 1:0{,}7072$. — $MgMoS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$: kleine, tiefrote, monokline Krystalle; $a:b:c = 0{,}8296:1:0{,}9764$; $\beta = 80°\,25{,}5'$. — $MgWO_4 \cdot Ur \cdot 10\,H_2O$: vollkommen analog $MgMoO_4 \cdot Ur \cdot 10\,H_2O$. — $MgWSO_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ u. $MgWS_2O_2 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$: gelbe, mikrokrystalline Pulver. — $MgWS_3 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$: hellgelbe, schlecht ausgebildete Krystalle. — Die orangegelben Krystalle von $MgWS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ u. ihre Mischkrystalle mit $MgMoS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ sind von $MgMoS_4 \cdot 2\,Ur \cdot 10\,H_2O$ nicht zu unterscheiden. — Der allmählichen Substitution von S durch O entsprechen keine morphothropen Veränderungen der Krystalle. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **7**. 660—66. Florenz, Univ.) Krüger.

L. Andrieux, *Über die Darstellung und die Eigenschaften eines Cerborids.* Mittels des elektrolyt. Verf. (vgl. C. **1928**. II. 527) wurden auch Boride der seltenen Erden erhalten. Für die Gewinnung des *Cerborids*, CeB_6, gab besonders gute Resultate die Elektrolyse von $^1/_{10}$ Grammol. CeO_2 + 2 Grammoll. B_2O_3 + $Li_2O(Li_2CO_3)$ + LiF bei 950—1000° mit 20 Amp. Borax allein oder im Gemisch mit NaF ergibt borreichere, Erdalkaliborat u. -fluorid bringt erdalkalihaltige Cerboride. CeB_6, u. Mk. würfel- oder prismat. blauviolette Kryställchen von $d^{15} = 4{,}6$, ist hart, ritzt leicht Quarz u. Topas, schwer Rubin, ist beständig, ähnlich den Erdalkaliboriden. Gegen Alkalilaugen ist das Borid widerstandsfähig, wird durch geschmolzenes Natron oder Kali, durch Alkalicarbonate, -nitrate u. -disulfate unter Rotfärbung zers., verbrennt schwierig an der Luft, reagiert aber heftig beim Erhitzen mit Oxydationsmitteln (PbO_2 oder Na_2O_2). (Compt. rend. Made. Science. **186**. 1736—38.) Bloch.

Franz Hölzl und **Friedrich Viditz**, *Die Alkylierung der Hexacyanochromisäure.* Verss., die primären Alkylierungsprodd. der unbeständigen *Hexacyanochromisäure* zu gewinnen, scheiterten an der Labilität dieser Derivv. Vff. studierten daher die bei der Alkylierung unter wechselnden Bedingungen erhaltenen Zerfallsprodd. u. gewannen so auch Einblick in den Verlauf der Zers. der freien Säure selbst. — Einw. von reinstem

Dimethylsulfat (I) auf reines *Chromicyankalium* (II) (Darst. nach Cruser u. Miller, Journ. Amer. chem. Soc. **28**. 1132), feinst suspendiert in absol. CH_3OH (oder auch ohne Solvens), bei 40—50° unter Rühren u. Ausschluß von Feuchtigkeit (3 Stdn.). Nach starker Kühlung wird abgenutscht u. der Rückstand (A) mit absol., gekühltem CH_3OH gewaschen. Im rotgefärbten Filtrat werden noch geringe Mengen von *Kaliummethylsulfat* (III) mit absol. Ä. gefällt. Auf weiteren Zusatz von Ä. fällt als Nebenprod. eine rote *Verb.* IV, die aus CH_3OH durch Umfällen mit Ä. gereinigt wird. Sie wird aus Eigg. u. analyt. Daten als ein Zerfalls- u. Kondensationsprod. einer ursprünglich hochmethylierten Verb. erkannt. Der aus III u. dem braunen Hauptprod. der Rk. bestehende, gegen jedes Solvens empfindliche Rückstand (A), wird mit W. von III befreit. Die Konst. der hierbei entstehenden unbeständigen *Verb.* V, die bei sehr langer Trocknung über $CaCl_2$ in die *Verb.* VI übergeht, welch letztere an der Luft die *Verb.* VII liefert, ergibt sich aus der Analyse, den Eigg. u. dem Verh. einer analog gebauten *Verb.* VIII von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, erhältlich durch Einleiten von trockenem HCl in eine Suspension von II in Acetonitril. — Hingegen führte die Einw. von

$$\text{IV}\ \left[(CH_3CN)_4Cr\begin{smallmatrix}\cdot CN\\ \cdot CN\end{smallmatrix}Cr(CNCH_3)_4\right](CH_3SO_4)_4$$

$$\text{V}\ \left[\begin{matrix}CH_3NC & \cdot CN & & CN\\ & Cr\cdot CN\cdot Cr & & \\ (H_2O)_2 & \cdot CN & & (OH)_2\end{matrix}\right]\cdot 4H_2O \qquad \text{VI}\ \left[\begin{matrix}(CH_3NC)_2 & \cdot CN\\ & Cr\cdot CN\cdot Cr(OH)_3\\ H_2O & \cdot CN\end{matrix}\right]\cdot 2H_2O$$

$$\text{VII}\ \left[\begin{matrix}CH_3NC & \cdot CN\\ & Cr\cdot CN\cdot Cr(OH)_3\\ (H_2O)_2 & \cdot CN\end{matrix}\right]\cdot 2H_2O \qquad \text{VIII}\ \left[\begin{matrix}CH_3CN & \cdot CN\\ & \cdot Cr\cdot CN\cdot Cr(OH)_3\\ (H_2O)_2 & \cdot CN\end{matrix}\right]\cdot 5H_2O$$

$$\text{IX}\ \left[\begin{matrix}Cl_3\\ Cr\\ (C_2H_5OH)_3\end{matrix}\right] \qquad \text{X}\ [(CH_3NC)_3Cr(CN)_3Cr(CN)_3]$$

$$\text{XI}\ [(H_2O)_3Cr(CN)_3Cr(OH)_3]\cdot(2H_2O) \qquad \text{XII}\ Ag_2\left[\begin{matrix}H_2O\\ Cr(CN)_3Cr(OH)_3\\ (OH)_2\end{matrix}\right]$$

$$\text{XIII}\ \begin{matrix}(C_6H_5N)_2\\ H_2\end{matrix}\left[\begin{matrix}CH_3CN\\ Cr(CN)_3Cr(OH)_3Cr(CN)_3Cr(OH)_3\\ (OH)_2\end{matrix}\right]\cdot 11H_2O\,.$$

trockenem HCl auf eine Suspension von II in absol. A. nach Einengen im Vakuum (Abscheidung von KCl u. NH_4Cl) unter vollständigem Zerfall zu der bereits von Koppel (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **28**. 461) beschriebenen *Verb.* IX (rote Nadeln). — Einw. von I auf eine wss. Lsg. von II bei 40—50° ergab nach Einengen im Vakuum eine rote, glasige, in W. nur mehr kolloid l. M., die komplexe Anionen enthält (Bldg. eines Ag-Salzes). — Es werden nun auf Grund dieser Befunde für den analogen Verlauf des Zerfalles u. der damit verbundenen Kondensationen, sowie der Hydrolyse der freien u. methylierten *Hexacyanochromisäuren* Schemen aufgestellt (Einzelheiten im Original). Diese legen zunächst für beide Typen von Verbb. den selbsttätigen, stufenweisen Zerfall über Körper von geringerer Beständigkeit bis zur Erreichung eines Prod. maximaler Stabilität mit einer 3-fachen Cyanobrücke dar. Diese Zerfallstheorie fordert die Existenz einer *Verb.* X, aus der durch Hydrolyse die anderen beschriebenen Verbb. entstehen. Der Nachweis dieser Verbb. gelang durch indirekte Best. des Mol.-Gew. (mit Hilfe einer Ausbeutebest.) des primär aus II u. I in absol. CH_3OH entstehenden braunen Prod. — Auch die Hydrolyse der erhaltenen zweikernigen Säuren u. esterartigen Verbb. verläuft durchaus gleichartig u. führt nach dieser Zerfallstheorie zu derselben *Verb.* XI, die mit 2 Moll. W. durch Einw. von W. auf den direkt aus I u. II (kein Solvens) erhaltenen braunen Körper ohne vorherige Entfernung von unverbrauchtem I gewonnen werden konnte. Bei Einw. von überschüssiger 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. wurde aus XI ein über $CaCl_2$ getrocknetes sekundäres *Ag-Salz* (XII) erhalten. Der amphotere Charakter der braunen Verbb. — sie enthalten ja Aquo- u. Hydroxogruppen — folgt aus dieser Salzbldg. sowohl als der Fähigkeit der Autosalzbldg. z. B. mit wss. *Pyridin* unter Kondensation zu höheren Polymeren. Die Analyse dieses Prod. stimmte auf ein vierkörniges *Pyridiniumsalz* (XIII) mit 11 Exoaquomoll., dessen Bldg. schemat. erklärt wird. Schließlich wird diese Zerfallshypothese, gestützt durch Literaturnachweise, noch auf Komplexe mit konstantem dreiwertigem, sechszähligem Zentralatom mit 6 einwertigen Ionen erweitert. (Monatsh. Chem. **49**. 241—64. Graz, Univ.) Herzog.

E. Abel und **O. Redlich**, *Über die elektrolytische Herstellung von Kupferoxydul.* Cu wurde anod. bei Zimmertemp. aufgelöst in Ggw. von Na_2SO_4, K_2SO_4, Na-Acetat, Na-Phosphat, Borax, K-Rhodanid u. Na_2CO_3, bei Stromdichten von 0,5 bis 1 A/qdm, hierbei wurde nur oder fast nur Oxyd erhalten. In verd. NaCl-Lsgg. bei Konzz. über 0,5 Mol. NaCl im l ist Oxydul prakt. ausschließliches Prod. Bei nicht zu hohen Stromdichten bildet sich wohl zunächst Cupriion zugleich mit sehr kleinen (Gleichgewichts)-Mengen Cuproion. Trotz Ggw. von Cu (wobei Oxydul die stabile Phase ist) entsteht, wenn keine komplexbildenden Anionen zugegen sind, zunächst Oxyd, offenbar, weil die Geschwindigkeit der Rk. I größer ist als die von III. Werden aber die Cuproionen

$$\text{I } Cu^{++} + 2\,OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2; \qquad \text{II } Cu^{++} + Cu \longrightarrow 2\,Cu^+;$$
$$\text{III } Cu^+ + OH^- \longrightarrow CuOH$$

durch komplexbildende Anionen weggefangen, so wird infolge der raschen Rk. II die Cupriionenkonz. so stark herabgedrückt, daß die Bldg. des Oxyds unterbleibt. Aber auch die Rk. III wird durch Verminderung der Cuproionenkonz. zurückgedrängt. Die Bldg. von *CuO* kann also nur durch Hydrolyse des komplexen Cuproanions oder der undissoziierten CuCl-Molekel erfolgen, wofür auch das ständige Auftreten von Cl im Nd. spricht.

Die theoret. EK. für $Cu + {}^1/_2\,H_2O = {}^1/_2\,Cu_2O + {}^1/_2\,H_2$ wird unter Zuhilfenahme einer von ALLMAND für die Kette Ag, Hg_2Cl_2, KCl (0,1-n.), NaOH (0,1-n.), Cu_2O, Cu durchgeführten Messung bei 18° erhalten zu —0,473 V, bei 100° zu —0,438 V. — Für die Herst. von CuO durch Elektrolyse wird danach empfohlen: Verwendung schwach alkal. Kochsalzlsg. (110 g NaCl u. 1,2 g NaOH in 1 l) als Elektrolyt; Elektroden aus Elektrolytkupfer in solcher Anordnung, daß das ausgefallene Oxydul mit den Elektroden nicht in Berührung bleibt (gegen Oxydation zu CuO); Stromdichte 0,5 bis 1 A/qdm (bei höherer Stromdichte Beeinträchtigung der leuchtend carminroten Farbe des Cu_2O); Kommutierung des Stromes mit einer Periode von etwa ${}^3/_4$ Stdn. gegen Kupferschwammbldg.). (Ztschr. Elektrochem. **34.** 323—26. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) BLOCH.

M. Herschkowitsch, *Das System Kupfersulfat-Ammonoxalat-Ammoniak.* Das Verkupfern von Silberspiegeln mittels Kupferbades aus Kupferammonoxalat hat, was die Natur des Nd. anbelangt, Vorzüge; ihnen steht entgegen das nach kurzer Zeit erfolgende Ausscheiden eines die Anoden bedeckenden Schlammes, der eine Schichtung aus verschiedenartigen Krystallen darstellt. Die Unters. obigen Systems ergab, daß eine $CuSO_4$-Lsg. von etwa 0,04 Mol im l mit der vierfachen Menge Ammonoxalat einen glänzenden, dichten u. gut haftenden Cu-Nd. liefert. Ein Überschuß an NH_3 oder Oxalsäure verursacht Abscheidung eines Schlammes, der im Falle eines Überschusses an NH_3, je nach dem Verhältnis desselben zum Ammonoxalat, aus den folgenden Krystallen besteht: 1. $Cu(CO_2)_2NH_3$, blaßgrünen, winzigen Krystallen, 2. $Cu(CO_2)_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$, ultramarinblauen, sechskantigen Krystallen, die bereits unterhalb 50° W. verlieren unter Übergang zur Verb. 3. $Cu(CO_2)_2 \cdot 2\,NH_3$. Bei Überschuß an Oxalsäure besteht der Schlamm aus Cu-Oxalat. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173.** 222—24. Jena, CARL ZEISS-Werke.) BLOCH.

Hideo Nishimura, *Untersuchung des Systems Aluminium-Kupfer-Zink.* Zunächst wurden die Gleichgewichtsbedingungen des Systens *Al-Zn* festgestellt. Die therm. Analyse verwendet Vf. nicht nur für die Unters. der Verdichtungsphänomene, sondern auch um feste Umwandlungen zu bestimmen. Die bereits früher von anderen Autoren festgestellten peritekt.-eutekt. Umwandlungen Flüssig $+ \alpha \rightleftharpoons \beta +$ CuAl; flüssig $+$ CuAl $\rightleftharpoons \beta + \varepsilon$; flüssig $+ \varepsilon \rightleftharpoons \beta + \gamma$ u. flüssig $+ \varrho \rightleftharpoons$ CuAl $+ \varepsilon$ wurden alle gefunden, nur die Rk.: flüssig $+$ $CuAl_2 \rightleftharpoons$ CuAl $+ \beta$ konnte nicht beobachtet werden. Eine neue Rk.: flüssig $+$ $CuAl_2 \rightleftharpoons \alpha +$ CuAl wurde entdeckt. Die β-Lsg. geht in 2 Stufen: $\beta + \varepsilon \rightleftharpoons$ CuAl $+ \gamma$ u. $\beta +$ CuAl $\rightleftharpoons \alpha + \gamma$ in das ternäre System über. Hierbei bedeuten α die Al-reiche, β die Al-Zn, ε die $CuZn_4$ entsprechende u. γ die Zn-reiche feste Lsg. Die Legierungen wurden gelöscht, bei verschiedenen Tempp. getempert u. das Krystallgefüge u. die Härte beobachtet. (Mem. College od Engineering Kyoto Imp. Mines **5** [1927]. 61—132; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928.** I. 225—26. Ref. HENGLEIN.) ENSZLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hawksworth Collins, *Die Collinsschen Zahlen der Mineralien.* I u. II. Die spezif. Volumina der eine Verb. zusammensetzenden Atome wurden addiert u. durch das Mol.-

Gew. dividiert, dann erhält man eine theoret. D., welche der reinen Substanz entspricht. Aus der Atomrefraktion der in der Verb. enthaltenen Atome läßt sich dann der theoret. Brechungsindex berechnen. Dies Verf. wird auf die Mineralien angewandt. Die Ergebnisse stimmen gut bei NaCl, KCl, CaF_2, Soda, Korund (D. 3,979, n = 1,7713), Calcit Gibbsit, $Al(OH_3)$ (D. 2,304, n = 1,583), Topas (D. 3,54, n = 1.6378), Cyanit (D. 3,64, n = 1,7248), Nephelin (D. 2,63, n = 1,5417), Kaolin (D. 2,59, n = 1,5635), Leucit (D. 2,494, n = 1,5091), Kaliophilit (D. 2,575, n = 1,5374), Sodalith (D. 2,21, n = 1,4761), Grossular (D. 3,438, n = 1,7489), Zoisit (D. 3,355, n = 1,7083), Salpeter (D. 2,075, n = 1,334), Pyrop (D. 3,66, n = 1,7428), Enstatit (D. 3,131, n = 1,67), Forsterit (D. 3,33, n = 1,662), Monticellit (D. 3,184, n = 1,679), Alaun (D. 1,75, n = 1,4345), Talk (D. 2,71, n = 1,5504 u. $NaNO_3$ (D. 2,222, n = 1,33). Die Daten in Klammern geben die berechnete D. u. n den berechneten Brechungsexponenten. (Chem. News **136**. 305—07. 385—87.) ENSZLIN.

A. Fersman, *Zur Morphologie und Geochemie von Tüja-Mujün.* Besprechung des geolog. Baus, der Karsterscheinungen, der Morphologie der Erzablagerungen, der Paragenesis der Mineralien u. des Ursprungs der *U-V-Cu-Ra*-Lagerstätte. Der Erzmarmor hat etwa die mittlere chem. Zus. 2,3 Tujamunit, 9,0 Tangeit u. Turanit, 6,0 Terra rossa u. Eisenoxyde, 80,0 Calcit u. 2,7 Baryt u. ist grob krystallin. (Verhandl. für Radiumkenntnis **3** [1927]. 1—93; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 237—38. Ref. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

G. Bilibin, *Über die isomorphen Mischungen in der Calcitgruppe.* 397 Analysen von Mineralien der Calcitgruppe werden auf Grund ihres Gehalts an $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ u. $MnCO_3$ in einem Tetraeder eingeordnet. (Mémoires de la soc. Russe de Mineralogie [2] **56** [1927]. 3—36; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 222. Ref. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

Frank L. Hess und **William F. Foshag**, *Krystalliner Carnotit von Utah.* Die Kryställchen, welche sich erst dann bildeten, als die Erosion des Grand Canyon so weit fortgeschritten war, daß der Sandstein der Durchsickerung atmosphär. Wässer ausgesetzt war, bilden dünne Krusten an den Wänden enger Sprünge. Lichtbrechung $\beta = 2{,}04$, $\gamma = 2{,}06$. Das ausgezeichnet reine Material hat die Zus. 1,35 H_2O, 0,22 MgO, 0,64 CaO, 9,58 K_2O, 0,35 Na_2O, 0,04 Fe_2O_3, 0,16 Al_2O_3, 65,62 UO_3, 21,12 V_2O_5, 0,32 Unl. Außerdem Spuren Cu, Pb u. P_2O_5. Spektroskop. ließen sich noch Sn, Au u. Ag nachweisen. Eine Best. des Verhältnisses Ra : U durch DAVIS ergab, daß das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Es sind nur 68% der demselben entsprechenden Menge an Ra vorhanden, woraus sich ein Alter von 7 Millionen Jahren ergibt, während der gewöhnliche *Carnotit* von Utah mit bereits 0,80% Pb auf ein Alter von 42 Millionen Jahren schließen läßt. Diese Zahlen geben eine Handhabe zur Beantwortung der Frage des Alters des Colorado Canyon. (Proced. U. S. Nat. Mus. **72** [1927]. Art. 12. Nr. 2708. 1—6; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 230—31. Ref. MACHATSCHKI.) ENSZLIN.

L. F. Noble, *Bemerkung über eine Colemanitlagerstätte bei Shoshone, Calif., mit einem Abriß der Geologie eines Teiles des Amargosatales.* Diese neu entdeckte Lagerstätte von *Colemanit* liegt in aufgerichteten Schiefertonen, die als Lagunenablagerungen zu deuten sind. Das Vork. ist sehr hochwertig. Der Colemanit ist aus *Ulexit* entstanden. (U. S. Geol. Surv. **1926**. Bl. 785. D. 63—75; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 262. Ref. SCHNEIDERHÖHN.) ENSZLIN.

W. Peinert, *Weiteres über die Entstehung des Minerals Graphit.* Die *Graphite* der steierischen Alpen, in den Waldensertälern u. in Ligurien sind aus Carbonkohle durch Kontakt- oder Dislokationsmetamorphose entstanden. Der Ceylongraphit enthält fremde Mineralien u. durchzieht in Adern sein Muttergestein. Da kohleführende Sedimente in der Nähe fehlen, wird angenommen, daß der C aus dem Magma stammt. Die Passauer Graphite sind wahrscheinlich auch sekundärer Natur. (Ztschr. prakt. Geol. **35** [1927]. 125—26; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 249—50. Ref. HENGLEIN.) ENSZLIN.

—, *Jarositmineralien in oxydischen Bleierzen.* Diese Mineraliengruppe hat die allgemeine Formel $RO \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$, wobei R sein kann K_2, Na_2, Pb, Ag_2 oder $(NH_4)_2$. Sie hat einen niedrigen Metallgeh. Die Vork. liegen meistens zum Abtransport ungünstig. Ihre mögliche Aufarbeitung wird behandelt. (Metal Ind. [London] **32**. 618. Journ. Franklin Inst. **205**. 885—87. Bureau of Mines.) WILKE.

G. Carobbi, *Chemische Untersuchungen über den Olivin von Linosa.* Durchsichtige, gelbgrüne oder gelbrote Krystalle; $D.^{19}$ 3,410 bzw. 3,462; 2,98 bzw. 5,63% Fe_2O_3 als Fe^{III}, etwas *NiO* (0,12 bzw. 0,18%), *CoO* (0,13 bzw. 0,10%), *SrO*, *BaO* u.

PbO. Krystallograph. Unters. u. Analysen im Original. (Fe, Co, Ni, Mn)$_2$SiO$_4$: (Mg, Ca, Pb)$_2$SiO$_4$ = 5. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 654—60. Neapel, Univ.) Krüger.

L. Duparc und **M. Gysin**, *Mineralogische Notizen: Die Mineralien des Pegmatits von Mangual von Portugal.* Beschreibung des Quarzes, Orthoklases, Muskovits u. Berylls. (Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. 7 [1927]. 32; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 234. Ref. Brandenberger.) Enszlin.

William F. Foshag und **Frank L. Hess**, *Rossit und Metarossit; zwei neue Vanadate von Colorado.* Diese beiden Mineralien werden in carnotitführendem Sandstein bei Bull Pen Canyon, San Miguel Cy, Col. gefunden, u. zwar bildet der *Metarossit* kleine trübe Adern im Sandstein, der *Rossit*, der seinen Namen zu Ehren von Clarence Ross führt, klare Kerne im Metarossit. Letzterer entsteht aus Rossit durch Wasserabgabe. Rossit schmilzt leicht zu schwarzen Tropfen, färbt sich mit konz. HCl mahagonirot u. ist langsam l. in W. Das W. entweicht bei 120° vollkommen. Die wasserfreie Substanz ist in W. nur sehr langsam l. Zus. des Rossits ist CaO·V$_2$O$_5$·4 H$_2$O. Aus wss. Lsg. von Rossit u. Metarossit krystallisiert eine Verb. von der Zus. des Rossits, deren Krystalle triklin sind. Farbe gelb, perlmutter- bis glasglänzend. Härte 2—3. D. 2,45. Lichtbrechung n_α = 1,710, n_β = 1,770 u. n_γ = 1,840. Starke Dispersion. Der Metarossit ist in dem chem. Verhalten dem Rossit sehr ähnlich. Er hat die Zus. CaO·V$_2$O$_5$·2 H$_2$O, ist lichtgelb, matt perlglänzend u. weich. n_α = 1,840, n_β u. n_γ größer als 1,850. Starke Doppelbrechung u. sehr starke Dispersion. Nach Schaller erhält man Rossit u. Pascoit durch Behandeln von Hewettit in W. mit frischgefälltem CaCO$_3$. Rossit bildet sich mit CaCO$_3$ im Überschuß. (Proc. U. S. National Museum 72 [1927]. Art. 11. Nr. 2707. 1—12; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 226—28. Ref. Machatschki.) Enszlin.

A. Cavinato, *Neue Untersuchungen über die Umwandlungen des Scolezits.* (Vgl. C. **1928**. I. 2073.) Entwässerung u. Änderung der opt Eigg. treten bei derselben Temp. (etwas über 160°) ein; die Rückkehr zu den ursprünglichen Eigg. ist an die Wiederaufnahme von W. geknüpft. Opt. Unters. des durch Erhitzen auf 200° erhaltenen „*Metascolezits*". Die weiteren Änderungen des opt. Charakters bei 550° ließen sich bisher nicht rückgängig machen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7. 670—72. Padua, Univ.) Krüger.

J. M. Ansheles und **N. J. Vlodavetz**, *Ein neues Strontiummineral aus der Bauxitlagerstätte im Tikhvingebiet, Rußland.* Mandelförmige Gebilde im Bauxit aus dem Tikhvindistrikt der Zus. 0,56 SiO$_2$, 0,16 TiO$_2$, 31,14 Al$_2$O$_3$, 2,25 Fe$_2$O$_3$, 24,43 SrO, 18,05 P$_2$O$_5$, 8,47 SO$_4$, 12,54 H$_2$O, was einer Formel 2 SrO·3 Al$_2$O$_3$·P$_2$O$_5$·SO$_3$ 6 (oder 7?) H$_2$O entsprechen würde. D.^{4} 3,32. Härte etwa 4½. Lichtbrechung 1,62. Opt. anisotrop. Unl. in Säuren. Vff. schlagen für das Mineral den Namen *Tikhwinit* vor. (Mémoires de la Soc. Russe de Minéralogie [2]. **1927**. 53—60; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 229. Ref. Tschirwinsky.) Enszlin.

T. L. Walker und **A. L. Parsons**, *Bemerkungen über kanadische Mineralien — Tremolit, Chinohumit, Stromeyerit, Soda und Hexahydrit.* Angabe von Analysen von *Tremolit* u. *Chinohumit*, welch letzterer einen Gehalt von 5,04% F aufweist. Der *Stromeyerit* von der Morrison Mine hat die Zus. 31,46 Cu, 51,80 Ag, 0,30 Fe, 16,08 S u. 0,32 Unl. D. 6,26. Er findet sich in der Zwischenzone zwischen Cu- u. Ag-Mineralien. In einem Sodasee von Clinton wurde reine krystallisierte *Soda* mit nur Spuren von Cl′, Mg$^{\cdot\cdot}$ u. Unl. gefunden. Der *Hexahydrit* entstand aus Epsomit unter dem Einfluß der Sonnenbestrahlung. Fundort Oroville, Washington. (Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. Nr. 24. Contr. to Cana . Min. **1927**. 15—23; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 247—48. Ref. Himmel.) Enszlin.

F. Ahlfeld, *Beiträge zur Kenntnis sekundärer Metallverschiebungen auf bolivianischen Zinnerzlagerstätten.* Beschreibung einiger Gruben u. Gänge. Vf. hält den *Zinnkies* für ein ausgesprochenes Mineral der Zementationszone. Der SnO$_2$ soll durch aufsteigende h. Lsgg. von Metallsulfiden (Pb, Sb, Cu) gel. u. in tieferen Zonen in Form komplexer Sulfosalze wieder ausgeschieden sein. Der *Pufahlit* vom Berg Cerillos ist ein *Teallit* mit 6% Zn. (Ztschr. prakt. Geol. **35** [1927]. 81—85; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 252—55. Ref. Henglein.) Enszlin.

E. Kittl, *Zur Entstehung der Sulfostannate Boliviens.* Die Ansicht von Ahlfeld (vgl. vorst. Ref.), daß die Sulfostannate Erze der Zementationszone sind, wird widerlegt. Zinnkies kann zwar ausnahmsweise in dieser Zone vorkommen, wenn es sich um Zementationssilbererze handelt. Es wird angenommen, daß der primäre Cassiterit

durch aszendierende Lsgg., welche Pb-, Zn- u. Sb-haltig waren, angegriffen u. in Sulfostannate verwandelt wurde. (Ztschr. prakt. Geol. **35** [1927]. 187; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 255. Ref. HENGLEIN.) ENSZLIN.

A. Wurm, *Über ein größeres Schwefelvorkommen als Neubildung der Zementationszone der Schwefelkieslagerstätte von Pfaffenreuth bei Waldsassen in Bayern.* Unter dem eisernen Hut der Pyritlagerstätte tritt ein lockerer poröser Schwefelkiessand auf mit erdigen Beimengungen von S in Form von Körnchen von 0,1—0,3 mm Durchmesser. Der Pyrit zeigt Auflösungsformen. Der S entsteht aus FeS_2 durch die aus der Oxydationszone kommende H_2SO_4 nach den Umsetzungen $FeS_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S + S$ u. $FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,FeSO_4 + 2\,S$. Bleiglanz bildet sich in dieser Zone ebenfalls wahrscheinlich infolge der Wechselwrkg. von $PbSO_4$ mit FeS_2. Der ausgeprägte S-Reichtum dieser Lagerstätte ist vielleicht auf das verhältnismäßig saure Nebengestein, welches die durchsickernde H_2SO_4 nicht neutralisiert, zurückzuführen. (Ztschr. prakt. Geol. **35** [1927]. 129; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 251—52. Ref. HENGLEIN.) ENSZLIN.

K. Matweiew, *Entdeckung des neuen Wolframerzrayons im Ural.* Beschreibung der Entdeckung eines neuen Vork. von Scheelit in einem Quarzgang mit verwittertem Orthoklas im Gumbeidistrikt, südlich Ural. (Nachr. über wissenschaftl.-techn. Arbeiten in der Republik. Lieferung **23**. Leningrad 1928. 33—39; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 238. Ref. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

F. Ahlfeld, *Die Wolfram- und Antimonerzvorkommen Boliviens.* Beschreibung der Mineralparagenesis der Wolframitlagerstätten im Bereich der Quarzmonzonite u. Qarzite einerseits u. der Vulkanite andererseits. Die Antimonerze sind meist jüngere Bldgg. u. werden häufig wegen ihres Gehalts an Ag abgebaut. Die Aussichten des bolivian. Sb-Erzbergbaues sind ungünstig. (Ztschr. prakt. Geol. **35** [1927]. 145—52; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 256—58. Ref. HENGLEIN.) ENSZLIN.

J. A. Le Bel, *Über den Ursprung des Petroleums.* Vf. kommt auf Grund geolog. u. physikochem. Betrachtungen zu dem Schluß, daß die Bldg. eines Teiles der Petroleumlager auf dem alten Kontinent durch die Theorie von MENDELEJEW gut erklärt wird, nach welcher das Petroleum durch Einw. von W. auf die Metalle der Ferrisphäre entstanden ist. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 654—57.) LINDENBAUM.

N. Platonow, *Zur Mineralogie des Bezirkes der kaukasischen Mineralwässer.* Vorl. Mitt. Beschreibung der Mineralien des Flachlandes u. der Lakkolithberge im Bezirk der Mineralwässer des nördlichen Kaukasus. (Verh. d. Balneolog. Inst. der nordkaukas. Mineralwässer **5** [1927]. 38—43; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**. I. 239. Ref. TSCHIRWINSKY.) ENSZLIN.

Albert Heim, *Geologische Nachlese. Die Therme von Pfäfers.* Die geolog. Verhältnisse der Therme werden eingehend behandelt u. ihre Entstehung diskutiert. Das W. selbst, welches mit einer Temp. von etwa 37,5° ±1° aus der Taminaschlucht entspringt, ist sehr arm an gel. Stoffen. Es enthält in 10 kg W. nur 0,292 g Na, 0,209 g SiO_2, 0,292 g SO_4 u. 0,346 g Cl bei einem Gesamtsalzgehalt von 2,9495 g. Daneben sind in der gleichen Menge an Gasen enthalten: 159,74 ccm N_2, 85,71 ccm CO_2 u. 9,09 ccm O_2. Der Gehalt an Emanation beträgt nur 0,73—0,76 Mache-Einheiten. (Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich **73**. 65—140.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

José Rodriguez-Mourelo, *Über die Autoxydation.* Zusammenfassender Bericht, besonders über die Unterss. von MOUREU u. DUFRAISSE (letzte Arbeit vgl. C. **1928**. II. 354). (Rev. scient. **66**. 393—401.) LINDENBAUM.

Marcel Bouis, *Untersuchungen über die Allenkohlenwasserstoffe.* Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences u. Bull. Soc. chim. France vgl. C. **1926**. I. 3393. II. 1257. **1927**. II. 911. 2597. Nachzutragen ist: Bei der Darst. der *Vinylalkylcarbinole* ist folgendes zu beachten: In sehr verd. Lsg. arbeiten (für 24 g Mg in ca. 1 l Ä.); Acrolein muß absol. frei von Disacryl sein; von demselben weniger als die berechnete Menge anwenden; stark kühlen u. rühren; mit NH_4Cl zerlegen, erst zum Schluß etwas HCl zugeben. Ausbeute fällt im allgemeinen mit wachsender C-Kette. Neu dargestellt: *Vinylisopropylcarbinol*, $C_6H_{12}O$, Kp. 125°, $D.^{23}$ 0,8368, n_D^{23} = 1,4263. Konstanten des *Vinylisobutylcarbinols*: $Kp._{15}$ 58°, $Kp._{760}$ 146° (korr.), $D.^{21}$ 0,8288, n_D^{21} = 1,4285. — Überführung der Carbinole in die *β-Alkylallylbromide* durch Eintropfen eines Gemisches von 3 Moll. Carbinol u. 10—15% Pyridin in 1,2 Mol. PBr_3 unter W.-Kühlung u. nachfolgende

Dest. Die so gewonnenen Prodd. sind zur weiteren Verarbeitung rein genug. Schon die Kpp., welche über denen der Carbinole liegen, zeigen die Bldg. von primären Bromiden an. Diese Umlagerung, welche als „Allylumlagerung" bezeichnet werden kann u. für welche Vf. analoge Beispiele aus der Literatur anführt, ist hier vollständig; die sek. Bromide scheinen ganz unbeständig zu sein. Die Bromide riechen stechend wie Allylbromid u. sind recht empfindlich. Die Exaltationen der Mol.-Refr., welche mit dem Mol.-Gew. steigen, rühren von der Gruppierung —CH : CH·CBr < her. Neu beschrieben: *β-Isopropylallylbromid* oder *1-Brom-4-methylpenten-(2)*, $C_6H_{11}Br$, Kp.$_{18}$ 46°, D.^{21} 1,2208, n_D^{24} = 1,4723, E M = +0,2. *β-Isobutylallylbromid* oder *1-Brom-5-methylhexen-(2)*, $C_7H_{13}Br$, Kp.$_{15}$ 60°, D.^{21} 1,1782, n_D^{21} = 1,4750, E M = +0,48. — Zur Überführung in die *β-Alkylallylacetate* läßt man die Bromide in sd. Eg.-Na-Acetat tropfen u. kocht noch ½ Stde. Die Verbb. riechen fruchtartig u. sind sehr beständig. Ihre Mol.-Refrr. sind nur wenig erhöht. *β-Isopropylallylacetat*, $C_8H_{14}O_2$, Kp. 163°, D.^{22} 0,8990, n_D^{22} = 1,4260, E M = +0,14. *β-Isobutylallylacetat*, $C_9H_{16}O_2$, Kp. 182 bis 184° (korr.), D.^{20} 0,8836, n_D^{20} = 1,4280, E M = +0,47. — Verseifung der Acetate mit sd. wss.-methylalkoh. NaOH. Die *β-Alkylallylalkohole* riechen viel schwächer als Allylalkohol selbst. Ihre Mol.-Refrr. sind nur wenig erhöht. Bemerkenswert ist, daß sämtliche isomeren Vinylalkylcarbinole Depressionen aufweisen. *Naphthylurethan des β-Propylallylalkohols*, F. 76°. *β-Isopropylallylalkohol* oder *4-Methylpenten-(2)-ol-(1)*, $C_6H_{12}O$, Kp. 150°, D.^{21} 0,8348, n_D^{21} = 1,4357, E M = +0,33. — *β-Isobutylallylalkohol* oder *5-Methylhexen-(2)-ol-(1)*, $C_7H_{14}O$, Kp. 169° (korr.), D.^{20} 0,8355, n_D^{20} = 1,4390, E M = +0,31.

Darst. der *Alkylglycerintribromhydrine* aus obigen Bromiden u. Br ohne Lösungsm. bei 0°. Die Rohprodd. sind zur weiteren Verarbeitung rein genug. *Isopropylglycerintribromhydrin* oder *1,2,3-Tribrom-4-methylpentan*, $C_6H_{11}Br_3$, Kp.$_{18}$ 131—132°, Krystalle, F. 35°, D.^{25} 1,9139, n_D^{25} = 1,5470, E M = +0,32. *Isobutylglycerintribromhydrin* oder *1,2,3-Tribrom-5-methylhexan*, $C_7H_{13}Br_3$, Kp.$_{12}$ 134—135°, D.^{21} 1,8116, n_D^{21} = 1,5380, E M = +0,37. — Zur Darst. der *Alkylglycerinepidibromhydrine* gibt man die vorigen Verbb. auf einmal zu grobkörnigem 75—80%ig. KOH (50% Überschuß) u. erhitzt am absteigenden Kühler, zuletzt im mäßigen Vakuum. Die vom W. getrennten Rohprodd. können weiter verarbeitet werden. Die Konst. der Verbb. folgt schon aus ihren niedrigen Kpp., welche primär. Br ausschließen, sodann aus der Überführung in Allene u. schließlich daraus, daß sie mit alkoh. KOH echte Acetylene liefern. Sie riechen stechend u. sind ziemlich beständig. Ihre Mol.-Refrr. sind fast n., weil sich Br in der Doppelbindung befindet. *Isopropylglycerinepidibromhydrin* oder *2,3-Dibrom-4-methylpenten-(1)*, $C_6H_{10}Br_2$, Kp.$_{14}$ 81°, D.^{24} 1,6035, n_D^{24} = 1,5180, E M = +0,76. *Isobutylglycerinepidibromhydrin* oder *2,3-Dibrom-5-methylhexen-(1)*, $C_7H_{12}Br_2$, Kp.$_{12}$ 100—101°, D.^{20} 1,5493, n_D^{20} = 1,5155, E M = +0,28. — Darst. der Alkylallene durch Eintropfen der vorigen Verbb. in Suspension von Zinkstaub (doppelte berechnete Menge) in sd. A., sodaß das Rk.-Gemisch ohne Erwärmung weiter kocht. Schließlich wird noch kurz erhitzt, A. u. KW-stoff abdest. u. in viel W. gegossen. Die Allene riechen knoblauchartig, geben mit ammoniakal. CuCl-Lsg. keine, mit $HgCl_2$-Lsg. weiße Ndd. Die Kpp. liegen zwischen denen der isomeren echten u. disubstituierten Acetylene. Die E Σ-Werte der Mol.-Refrr. sind mäßig hoch, wachsen mit dem Mol.-Gew. u. sind bei verzweigten Radikalen höher als bei unverzweigten. Die Mol.-Dispersionen sind fast n. Zwei gehäufte Doppelbindungen sind also opt. viel weniger wirksam als 2 konjugierte. *Äthylallen*, E Σ für D = +0,51, für β—α = —3,4%. *Propylallen*, E Σ für D = +0,55, für β—α = +3%. *Isopropylallen* oder *4-Methylpentadien-(1,2)*, C_6H_{10}, Kp. 70°, D.^{22} 0,7061, n_D^{22} = 1,4232, E Σ für D = +0,74, für β—α = —1,5%. *Butylallen*, Kp. 106° (korr.), D.^{21} 0,7374, n_D^{21} = 1,4360, E Σ für D = +0,47, für β—α = —1,4%. *Isobutylallen* oder *5-Methylhexadien-(1,2)*, C_7H_{12}, Kp. 96° (korr.), D.^{19} 0,7225, n_D^{19} = 1,4282, E Σ für D = +0,64, für β—α = —2,7%. — *Cinnamylbromid*, Kp.$_{14}$ 127—128°, F. 29°, D.^{30} 1,3428, n_D^{30} = 1,6157, E M = +3,75.

Um Vinylphenylcarbinol u. Zimtalkohol zu dehydratisieren, wurden dieselben über auf 350° erhitztes Al_2O_3 geleitet. Aus dem Rk.-Prod. wurde eine Fraktion von Kp.$_{12}$ 63—65°, D.^{21} 0,9181, n_D^{21} = 1,5493 isoliert, welche wahrscheinlich das gesuchte *Phenylallen* enthielt, aber nicht rein war. Sie gab ein *Dibromid*, Nadeln aus CH_3OH, F. 64°, von der Zus. $C_9H_8Br_2$. — Die Alkylallene addieren in CCl_4 zunächst 1 Br_2. Wie am Propylderiv. ermittelt wurde, entstehen als Hauptprodd. die 2,3-Dibromide, d. h. obige Epidibromhydine, u. in geringer Menge wahrscheinlich die 1,2-Dibromide. —Hydratisierung des Äthylallens: In konz. H_2SO_4 von —10° eingetragen, in W. ge-

gossen, mit Alkalicarbonat neutralisiert, ausgeäthert. Erhalten *Methylpropylketon*, Kp. 102°, D.^{20} 0,8042, n_D^{20} = 1,3925; Semicarbazon, F. 109°. Ein isomeres Prod. entstand nicht, wogegen die Acetylene im allgemeinen 2 Ketone liefern. Die anderen Allene verhalten sich wahrscheinlich ebenso. — Erhitzt man die Alkylallene nach dem Verf. von Bourguel (C. **1925**. II. 715) mit NH_2Na in Petroleum (Kp. über 180°) bis auf 140°, so erfolgt in längstens 2 Stdn. fast quantitative Umwandlung in die isomeren *echten Acetylene*. Man dest. einen Teil der Fl. ab, gießt auf Eis u. säuert mit HCl an. Äthyl-, Butyl- u. Isobutylallen wurden so in *Propyl-*, *Amyl-* u. *Isoamylacetylen* übergeführt. (Ann. Chim. [10] **9**. 402—65. Paris, École Norm. Super.) Lindenbaum.

J. Böeseken und **R. Cohen**, *Über die Konfiguration der Butandiole-(2,3)*. Ein auf biochem. Wege gewonnenes Präparat (I) von *Butandiol-(2,3)* zeigte Kp. 177 bis 180°, α^{20} = +2,42° (l = 2) u. lieferte durch Fraktionieren eine Hauptfraktion von F. 25°, α^{20} = +0,18°. Es schien also ein Gemisch von viel inakt. (rac. oder anti) u. wenig akt. Glykol vorzuliegen. — Ausgehend vom Methyläthylketon, wurde das Glykol auf 2 Wegen synthetisiert. Das erste Verf. entspricht folgendem Schema: $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OAc) \cdot CH(OAc) \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Äth. Lsg. des Ketons mit W. geschüttelt, unter Eiskühlung Na eingetragen. Hauptprod. ist Butanol-(2), Kp. 96—102°. Daneben entsteht ziemlich viel Pinakon, Kp. 200 bis 205°, F. 31°. Butanol-(2) mit H_3PO_4 (D. 1,7) auf ca. 210° erhitzt, Gase nach Waschen mit NaOH in stark gekühltem Chlf. absorbiert. Buten-(2) in das Dibromid (Kp.$_{20}$ 56°, Kp.$_{760}$ 154—158°), dieses mit frisch gefälltem Ag-Acetat in das Diacetat (Kp. 190—191°) übergeführt, letzteres mit alkoh. NaOH verseift zum Glykol (II), Kp. 177 bis 180°, nicht erstarrend. — Schema des zweiten Verf.: $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OAc) \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Darst. der erforderlichen Peressigsäure: 10 g Acetanhydrid u. 5,6 ccm 60%ig. Perhydrol bei 0° mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzen, nach lebhafter Rk. noch 5,6 ccm Perhydrol zugeben, einige Stdn. stehen lassen. In dem gebildeten Gleichgewicht von H_2O_2, Peressigsäure u. wenig Acetylperoxyd wird das auf ungesätt. Verbb. nicht wirkende H_2O_2 mit $KMnO_4$, die Peressigsäure mit KJ u. $Na_2S_2O_3$ titriert. In Lsg. von Buten-(2) in Chlf. unter starkem Kühlen u. Schütteln überschüssige Peressigsäure eintropfen, ca. 100 Stdn. schütteln, mit konz. KOH alkalisieren, 24 Stdn. mit Chlf. extrahieren. Ausbeute an Glykol (III) 54%. Kp. 177—180°, nicht krystallisierend. Dieses Verf. ist dem ersteren weit überlegen.

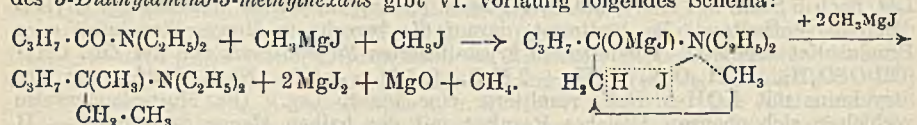
Die verschiedenen Glykolpräparate wurden in die opt. Antipoden zu zerlegen versucht. Dazu wurden 9 g in 40 g stark gekühlte konz. H_2SO_4 eingetragen, viscose Lsg. nach 5 Stdn. auf Eis + $BaCO_3$ gegossen, erhitzt, im Filtrat (Ba-Salz des Glykoldisulfates enthaltend) Ba bestimmt, darauf die berechnete Menge Strychnin- oder Brucinsulfat zugesetzt. I lieferte ein krystallisiertes *Strychninsalz* von der Zus. $CH_3 \cdot [CH(OSO_3H), C_{21}H_{22}O_2N_2]_2 \cdot CH_3 + 2\,H_2O$, $[\alpha]_D^{20}$ = —32°. Nach Entfernung des Strychnins mit KOH u. Chlf. resultierte eine inakt. Lsg. Die Mutterlaugensalze verhielten sich ebenso. Gleiches Resultat mit der halben Menge Strychnin. — II lieferte ein Strychninsalz von gleichen Eigg. — Die viel leichter l. *Brucinsalze* lassen stärkere Konzz. zu. Hier resultierten aus I schließlich schwach linksdrehende Lsgg. mit $[\alpha]_D$ = höchstens —2°. Es handelt sich aber nicht um opt. Zerlegung des Hauptprod., sondern um einen geringen Geh. an racem. Glykol u. Mitfällung des einen Brucinsalzes. Verseift man die K-Salzlsgg. mit sd. verd. H_2SO_4, so resultieren nach 24-std. Kochen inakt. Lsgg. (Racemisierung), nach 10-std. Kochen schwach rechtsdrehende Lsgg.; das Glykol dreht also entgegengesetzt dem K-Salz des Sulfats. — Ferner wurde I durch Erhitzen mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid auf 145° in das *3-Nitrophthalat*, $CH_3 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)(CO_2H)]_2 \cdot CH_3$, übergeführt, Krystalle aus verd. A., F. 217°. Dasselbe lieferte in Aceton ein *Brucinsalz*, gelbe Krystalle, F. 217°, u. dieses nach Zerlegung wieder eine inakt. Lsg. — Aus den Verss. folgt, daß I wesentlich aus dem *Antiglykol* besteht u. ein wenig *rac.* bzw. *opt.-akt. Glykol* enthält. Das krystallisierte Prod. von F. 25° ist reines Antiglykol. — Nun wurde III in das Disulfat u. dessen Brucinsalz übergeführt. Die erste Fraktion des letzteren zeigte $[\alpha]_D$ = —30°, lieferte ein K-Salz von $[\alpha]_D$ = —3,2° u. dieses mit sd. verd. H_2SO_4 ein Glykol von $[\alpha]_D$ = +5°. Die Brucinsalz-Mutterlauge, bei Raumtemp. über P_2O_5 eingeengt, weil sonst Verseifung erfolgt, lieferte ein K-Salz von $[\alpha]_D$ = +0,6° (zu schwache Drehung infolge teilweiser Racemisierung) u. dieses ein Glykol von $[\alpha]_D$ = —2°. III ist folglich das *rac. Glykol*. — I u. II erhöhen die elektr. Leitfähigkeit der Borsäure sehr schwach, III erniedrigt

sie schwach, aber deutlich. — Eine frühere Unters. (Böeseken, C. **1928**. II. 145) hat gezeigt, daß aus rein aliphat. ungesätt. KW-stoffen mit Persäuren immer trans-Diole entstehen. Da nun obiges *Buten-(2)* mit Peressigsäure rac. Glykol liefert, so muß es die *cis-Verb.* sein, u. da es mit H_3PO_4 bei hoher Temp. erhalten wurde, dürfte es das stabilere Isomere sein. Die CH_3 scheinen also einander anzuziehen. In den Glykolen herrscht aber die Abstoßung der OH vor, da diese, wie aus der Wrkg. auf die Leitfähigkeit der Borsäure zu schließen, in beiden Isomeren ungünstig zueinander stehen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 839—48. Delft, Techn. Hochsch.) Lindenb.

R. Lespieau, *Über die linearen Acetylenglycerine mit C_5.* (Vgl. C. **1928**. I. 1946.) Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1923**. III. 116. **1926**. I. 2321, ferner aus dem Ref. C. **1925**. I. 947 die Angaben über das *Acetylenglycerindichlorhydrin*, $CH:C\cdot(CHOH)\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$. Nachzutragen ist: Letztere Verb. wird aus $^1/_4$ g-Mol. $BrMgC:CMgBr$ u. 50 g Acroleindichlorid in viel Ä. (24 Stdn.) dargestellt. — Das *Acetylenglycerinmonochlorhydrin* erstarrt teilweise u. liefert aus Bzl. beim Verdunsten Nädelchen, F. 41—42°. — *Acetylenglycerin*, $CH:C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$. Voriges mit wss. $Ca(OH)_2$-Lsg. 20 Stdn. auf 90° erhitzen, aus dem Filtrat das Ca als Oxalat fällen, Filtrat im Vakuum einengen, mit absol. A. aufnehmen. Dicke Fl., $Kp._4$ 156—159°, $D.^{25}$ 1,217, $n_D^{25} = 1,489$. Gibt mit ammoniakal. CuCl keinen Nd., mit feuchtem CuCl Gelbfärbung, mit alkoh. $AgNO_3$ Nd., welcher sich schnell unter Ag-Bldg. zers. *Triphenylurethan*, Nadeln aus A. + W., F. 204—206°. — Aus dem Rückstand von der Dest. obigen Dichlorhydrins wurden bei einem Vers. 2 *Tetrachlorhydrine* $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ isoliert. Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl., dann Chlf. Das wl. Hauptprod. bildete Prismen aus Eg., F. 139—139,5°. Die Mutterlaugen lieferten ll. Krystalle von F. 98—104° u. schließlich eine geringe Menge von F. 96,5—97,5°. Wahrscheinlich waren mehr als 2 von den 6 möglichen Isomeren vorhanden. — Das *Dimethylin* $CH_2(OCH_3)\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH_2(OCH_3)$ wird besser durch 10-std. Kochen des *Epimethylins* $O\cdot CH_2\cdot CH\cdot C:C\cdot CH_2(OCH_3)$ mit CH_3OH + einigen Tropfen H_2SO_4 u. Ausfällen der letzteren mit $BaCO_3$ dargestellt. $Kp._{10}$ 115°. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 657—62.) Lb.

Th. van Hove, *Über die direkte Einführung von Substituenten in aromatische Mercaptane. Nachtrag.* Vf. weist auf eine Arbeit von A. Abraham hin, welche denselben Gegenstand behandelt. (Vgl. C. **1928**. I. 491. 2710.) (Bull. Soc. chim. Belg. **37**. 240. Gand, Univ.) Winkelmann.

Marthe Montagne, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf einige fette Dialkylamide.* (Vgl. C. **1928**. I. 2594.) Für die Bldg. des *3-Diäthylamino-3-methylhexans* gibt Vf. vorläufig folgendes Schema:



Die Rk. ist nicht auf CH_3J beschränkt. Läßt man z. B. n-$C_4H_9Br(J)$ auf ein Gemisch von N-Diäthylbutyramid u. CH_3MgJ einwirken, so erhält man außer dem früher beschriebenen 2-Diäthylamino-2-methylpentan die neue tert. Base *4-Diäthylamino-4-methylnonan*, $C_3H_7\cdot C(CH_3)(C_5H_{11})\cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{20}$ 128—129°. *Pikrat*, F. 78 bis 79°. *Chloroaurat*, F. 54°. — Mit Benzylchlorid entsteht analog *3-Diäthylamino-1-phenyl-3-methylhexan*, $C_3H_7\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{10}$ 163°. *Pikrat*, F. 99°. *Chloroaurat*, F. 101°. — Die Konst. dieser Basen wurde aus den Analysen u. der l. c. bewiesenen Konst. des 3-Diäthylamino-3-methylhexans abgeleitet. Außerdem zerfällt das Hydrochlorid des 4-Diäthylamino-4-methylnonans beim Erhitzen in $NH(C_2H_5)_2$, HCl u. einen *KW-stoff* $C_{10}H_{20}$, Kp. 161—164°, welchem die Konst. $C_3H_7\cdot C(CH_3):CH\cdot C_4H_9$ oder $C_2H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_5H_{11}$ zukommen kann. — Diese bisher unbekannte Rk. ist gleichsam eine Friedel-Craftssche Synthese in der Fettreihe u. kann zur allgemeinen Darst. von tert. Aminen mit verzweigter Kette u. einem asymm. C dienen. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 128—31.) Lindenbaum.

Gabriel Bertrand und **Georges Nitzberg**, *Über die Darstellung eines neuen reduzierenden Zuckers mit 7 Kohlenstoffatomen mittels des Sorbosebakteriums.* Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences (vgl. C. **1928**. I. 2594, teilweise auch C. **1928**. I. 3051). Die Darst. der *α-Glykoheptulose* wird ausführlicher beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 663—67.) Lindenbaum.

John L. Parsons, *Neuere Arbeiten über die Oxydation der Cellulose.* Zusammenfassende Übersicht u. Kritik über die Arbeiten auf dem Gebiet der „Oxycellulose", als deren Benennung Vf. „oxydierte Cellulose" vorschlägt. (Ind. engin. Chem. **20.** 491—93. Hammermill Paper Co., Erie.) Micheel.

Kurt Hess und **Noah Ljubitsch**, *Über die Acetylierung von Cellulose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid.* Cellulose wurde unter Bedingungen acetyliert, bei denen der hydrolyt. Einfluß auf ein Minimum beschränkt ist oder ganz fortfällt. Die wie üblich gereinigte Cellulosefaser wird bei Naturfaser in 4-n., bei Kunstfaser in 2-n. Natronlauge bei Raumtemp. 1 Stde. bzw. 30 Min. zur Quellung u. Entfernung von Fremdstoffen eingelegt u. nach dem Waschen mit W. in überschüssiges trocknes Pyridin eingelegt. Die vom Pyridin abgepreßte Faser wird mit einem Gemisch von 10 Tln. Essigsäureanhydrid u. 16 Tln. Pyridin behandelt, 24 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt u. zur Rk. in ein Bad von 40—45° gebracht. Bei Viscose- u. Kupferseide ist die Acetylierung nach 30 bezw. 34 Tagen beendet (62,7% Essigsäure). Linters nehmen nach 43 Tagen 54,5%, bei einem anderen Versuch in der gleichen Zeit die theoret. Menge Essigsäure auf, während Zellstoff nach 52 Tagen fast vollständig acetyliert ist. Die Faserstruktur der gelblich gefärbten Ansätze ist erhalten. Die Triacetylcelluloseprodd. sind in allen organ. Lösungsmm. unl., sie quellen begrenzt in Tetrachloräthan, Chlf. u. Pyridin. Diese neue Form der Triacetylcellulose stimmt chem. mit den früher beschriebenen Formen überein, die Unlöslichkeit liegt wohl darin, daß der micellare Aufbau der natürlichen Cellulosefaser darin erhalten geblieben ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61.** 1460—62. Berlin-Dahlem.) Micheel.

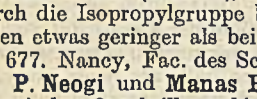
Margaret Helena O'Dwyer, *Vorläufige Untersuchungen über die Konstitution der Hemicellulosen der Faser.* (Vgl. C. **1926.** I. 416.) Vf. untersucht Hemicellulose A des Buchenholzes u. der amerikan. weißen Eiche. Die Natur der Hemicellulose hängt vom Alter des Holzes ab. Bei einem 80-jährigen Buchenholz wurden 80% der Hemicellulose A vollständig acetyliert, während nur 20% derselben Substanz einer noch älteren Buche u. eines Eichenkernholzes in derselben Weise reagierten. Die Hemicellulosen beider Holzarten enthalten eine gewisse Menge Methoxyl, von dem die Hälfte als Ester auftritt; der Rest läßt sich auch mit energ. Methoden nicht verseifen. Bei der Methylierung der Acetylierungsrückstände von Eichenholz nimmt der Methoxylgeh. zu, was auf freie Hydroxylgruppen schließen läßt. Nach der Wiederveresterung der Substanz war jedoch der Aschengeh. viel höher, da sich eine Na-Verb. gebildet hatte. (Biochemical Journ. **22.** 381—90. St. Andrews, Univ.) Micheel.

Cécile Noir und **Tchéng-Datchang**, *Über die Darstellung des Cyans auf nassem Wege.* Ricca (C. **1926.** I. 3138) will gefunden haben, daß das nach Jacquemin aus Lsgg. von KCN u. $CuSO_4$ erhaltene *Cyan* viel mehr CO_2 enthält, als jener Forscher angibt. Das von Ricca angewendete analyt. Verf. ist jedoch ungenau; auch kann der Luftgeh. durch einen vollkommenen App. ganz unterdrückt werden. Das CO_2 darf nicht durch Differenz, sondern muß direkt bestimmt werden. 3 Voll. angesäuerte gesätt. NaCl-Lsg., von Ricca als Sperrfl. benutzt, absorbieren bei 16° unter at-Druck 2 Voll. Cyan; daher ist Hg unerläßlich. Absorption von Cyan durch NaOH ergibt mit der Konz. der Lauge wechselnde Mengen NaCN, u. die Best. des letzteren nach dem Liebig-Verf. ist ungenau. — Vff. benutzen zur Best. des Cyans 0,5-n. NaOH, geben nach Rhodes überschüssiges $AgNO_3$ zu, säuern mit verd. HNO_3 an, filtrieren u. bestimmen im Filtrat das überschüssige $AgNO_3$ mit Rhodanid. Best. des CO_2: Bekanntes Vol. Gas durch Barytwasser leiten, $BaCO_3$ schnell abfiltrieren u. titrieren. Best. des HCN: Bekanntes Vol. Gas durch titrierte $AgNO_3$-Lsg. leiten, im Filtrat vom AgCN überschüssiges $AgNO_3$ titrieren. So wurden gefunden: 78% $(CN)_2$, 20% CO_2, 1—2% HCN. Verwendet man HCN statt KCN, so entsteht fast CO_2-freies Cyan. — Viel empfehlenswerter ist folgendes Verf., beruhend auf einer Beobachtung Jacquemins, daß CuCN durch $FeCl_3$ zu Cyan oxydiert wird: Man läßt KCN auf eine durch $NaHSO_3$ reduzierte $CuSO_4$-Lsg. wirken, filtriert das CuCN ab u. oxydiert es mit $FeCl_3$, schließlich unter Erhitzen. Ausbeute an CO_2-freiem Cyan fast quantitativ. (Compt. rend. Acad. Sciences **187.** 126—28.) Lindenbaum.

G. Vavon und **A. Apchié**, *cis-trans-Isomerie und sterische Hinderung.* VII. *Untersuchung der α-Isopropylcyclopentanole.* (VI. vgl. C. **1928.** I. 1181.) Als Ausgangsmaterial diente *Cyclopentanon.* Verbesserte Darst.: 300 g Adipinsäure mit 35 g BaO bei ca. 300° dest., Fl.-Niveau durch weiteren Zusatz von Adipinsäure (im ganzen 2100 g) konstant halten, Destillat mit steigenden Mengen verd. NaOH bis zur alkal. Rk. schnell waschen.

Dauer 16 Stdn. Ausbeute 87%. Kp. 129°. — *Isopropylidencyclopentanon.* Darst. nach Wallach (Liebigs Ann. **394** [1912]. 370) verbessert: Gemisch von 50 g des vorigen u. 400 g Aceton bei —10° mit 700 g $NaOCH_3$-Lsg. (= 18 g Na) versetzen, nach 24 u. 48 Stdn. noch je 50 g Cyclopentanon zugeben, 4 Tage bei Raumtemp. stehen lassen, im Vakuum halb einengen, W. zusetzen, ausäthern, mit Dampf dest. Ausbeute 39%. Kp.$_{10}$ 78—79°. *Oxim,* F. 83°. — Nebenprodd.: 1. Reichlich *α-Cyclopentylidencyclopentanon,* Kp.$_{10}$ 115—118°; Oxim, F. 122°. 2. *Diisopropylidencyclopentanon,* $C_{11}H_{16}O$, Kp.$_{11}$ 130—140° (Rohprod.), aus A., F. 41°. 3. *Isopropylidencyclopentylidencyclopentanon,* $C_{13}H_{18}O$, Kp.$_{11}$ 167—175° (Rohprod.), aus A., F. 37°. Die beiden letzten Ketone sind wenig haltbar. — *α-Isopropylcyclopentanon.* Durch Hydrierung obigen Isopropylidenketons in A. (+ Pt). Kp. 174°, Kp.$_{15}$ 67°. *Semicarbazon,* F. 202° (korr.) auf Hg-Bad. *Oxim,* $C_8H_{15}ON$, Kp.$_{19}$ 121°, F. 43°. — *trans-α-Isopropylcyclopentanol,* $C_8H_{16}O$. Aus vorigem mit Na in sd. A. Nach Reinigung über das saure Phthalat Kp.$_{27}$ 93—94°, D.$^{11}_4$ 0,910, n_D^{11} = 1,4583. — *Saures Phthalat,* $C_{16}H_{20}O_4$. Aus dem Na-Deriv. des Rohprod. mit Phthalsäureanhydrid. Aus PAe. u. verd. Essigsäure, F. 69°. — *Saures Succinat,* $C_{12}H_{20}O_4$, viscos, D.$^{11}_4$ 1,073, n_D^{11} = 1,463. — *Phenylurethan,* $C_{15}H_{21}O_2N$, aus PAe., F. 63°. — *cis-α-Isopropylcyclopentanol,* $C_8H_{16}O$. Durch Hydrierung obigen Ketons in 10% wss. HCl enthaltendem Eg. (+ Pt). Verläuft ziemlich langsam; ohne HCl entsteht weniger cis-Alkohol (vgl. 5. Mitt.). Gebildetes Acetat verseifen, rohen Alkohol in das saure Phthalatgemisch überführen, dieses aus PAe., dann verd. Essigsäure fraktioniert krystallisieren bis zum F. 103°. Mutterlaugensubstanz liefert nach partieller Verseifung weitere Mengen. Der Alkohol zeigt Kp.$_{20}$ 84—85°, D.$^{11}_4$ 0,9145, n_D^{11} = 1,4578. Erhitzt man das Na-Deriv. in N-at 6 Stdn. auf 180—190°, so bildet sich reichlich trans-Isomeres. — *Saures Phthalat,* $C_{16}H_{20}O_4$, F. 105°, weniger l. als die trans-Verb. — *Saures Succinat,* $C_{12}H_{20}O_4$. Aus dem rohen Alkohol in sd. Toluol. Aus PAe. u. verd. Essigsäure, F. 48—49°. — *Phenylurethan,* $C_{15}H_{21}O_2N$, aus PAe., F. 103°. — Die Veresterungsgeschwindigkeit der Alkohole u. die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurden wie in der 4. Mitt. bestimmt. In Ggw. von H_2SO_4 verestert sich der cis-Alkohol etwa 3-mal langsamer als der trans-Alkohol; ohne H_2SO_4 ist der Unterschied kaum merkbar. Das trans-Phthalat wird — je nach den Bedingungen — 4,5- bis 16-mal, das trans-Succinat 10- bis 19-mal schneller verseift als der cis-Ester. Der Unterschied ist bei tiefer Temp. u. in W. größer als bei hoher Temp. u. in verd. A. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei diesen Estern größer als bei den o-Isopropylcyclohexanolen (4. Mitt.), aber die Quotienten $K_{trans}:K_{cis}$ sind hier kleiner. Die durch die Isopropylgruppe bewirkte ster. Hinderung ist demnach bei den Cyclopentanolen etwas geringer als bei den Cyclohexanolen. (Bull. Soc. chim. France [4] **43**. 667 bis 677. Nancy, Fac. des Sc.) Lindenbaum.

P. Neogi und **Manas Prasun Chatterji,** *Eine neue Methode zur Darstellung von organischen Quecksilberverbindungen aus Phenol, Phenoläthern und aromatischen Aminen.* Die von P. Neogi u. S. Neogi (C. **1927**. I. 1917) beobachtete Erscheinung, daß $HgCl_2$ u. $NaHCO_3$ vor allem in Ggw. von Glycerin sehr langsam unter Bldg. von Mercurioxychloriden reagieren, läßt sich zur Einführung von HgCl in aromat. Verbb. verwerten. Phenol wird hierbei im Kern mercuriert, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Guajacol u. Phloroglucin liefern neue Verbb., die die Gruppe R·O·HgCl enthalten. Anilin u. Methylanilin liefern analog $C_6H_5\cdot NH\cdot HgCl$ u. $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot HgCl$, Dimethylanilin gibt die Verb. I von Pesci (Gazz. chim. Ital. **23**. II [1894]. 521). —



I

p-Oxyphenylquecksilberchlorid, C_6H_5OClHg = HO·C_6H_4·HgCl. 10 g Phenol werden in W. gel., dazu 10 ccm Glycerin u. eine wss. Lsg. von 6 g $HgCl_2$; auf Zusatz von $NaHCO_3$-Lsg. fällt ein gelblichweißer Nd. aus. Man kann auch Natriumphenolatlsg. mit $HgCl_2$ u. $NaHCO_3$ versetzen. Krystalle aus A. F. 219°. Daneben *o-Oxyphenylquecksilberchlorid,* F. 133°. — *o-Phenylendioxydimercuridichlorid,* $C_6H_4O_2Cl_2Hg_2$ = $C_6H_4(O\cdot HgCl)_2$. Aus Brenzcatechin in W. mit Glycerin, $HgCl_2$ u. $NaHCO_3$. Grüner Nd. Zers. sich bei 150°. Unl. in A., Chlf., verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4 (grün). Wird durch Alkali zers. — *m-Phenylendioxydimercuridichlorid,* $C_6H_4O_2Cl_2Hg_2$. Aus Resorcin, Glycerin, $HgCl_2$ u. $NaHCO_3$ in W. Weißer Nd. Zers. sich bei 210°, ohne zu schm., unl. in A., Aceton, Ä., Chlf. — *p-Phenylendioxydimercuridichlorid,* aus Hydrochinon, $HgCl_2$, $NaHCO_3$ u. Glycerin, wurde nicht rein erhalten, unl. in A., Chlf., verd. Säuren, zers. sich bei ca. 160°, ohne zu schm. Wird durch Alkali leicht zers. — *Bischlormercurideriv. des Orcins,* $C_7H_6O_2Cl_2Hg_2$ = $CH_3^{(1)}\cdot C_6H_3(O\cdot HgCl)_2^{3,5}$. Aus Orcin, $HgCl_2$, $NaHCO_3$

u. Glycerin. Zers. sich bei 210°, ohne zu schm. Unl. in organ. Mitteln, l. in h. verd. HNO_3 u. h. Eg. Wird durch NaOH zers. — *o-Methoxyphenyloxymercurichlorid*, $C_7H_7O_2ClHg = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot HgCl$. Aus Guajacol in A. mit Glycerin, $NaHCO_3$ u. $HgCl_2$. Tiefgelb. Zers. sich bei 130°, ohne zu schm. Unl. in A., Chlf., Aceton, Bzl., l. in konz. HCl u. w. konz. HNO_3. — *Anilinomercurichlorid*, $C_6H_6NClHg = C_6H_5 \cdot NH \cdot HgCl$. Aus 3 g Anilin in A. mit $NaHCO_3$-Lsg. (3 g) u. einer h. wss. Lsg. von 9 g $HgCl_2$. Gelber Nd. Unl. in A., Ä., Chlf., l. in verd. Säuren. — *Methylanilinomercurichlorid*, $C_7H_8NClHg = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot HgCl$. Aus 1 g Methylanilin, $NaHCO_3$-Lsg. (1 g) u. alkoh. $HgCl_2$-Lsg. (3 g). Gelbes, amorphes Pulver. Zers. sich von 108° an. Wird am Licht grünlich. Unl. in W. u. A. — *Verb.* $C_{16}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$ (I). Aus Dimethylanilin in verd. A. mit $NaHCO_3$-Lsg. in alkoh. $HgCl_2$-Lsg. Krystalle aus A. Wird bei 195° blau, bei ca. 215° tiefbraun. L. in sd. Bzl., A., W. (Journ. Indian chem. Soc. **5**. 221—29. Kalkutta, Presidency Coll.) Ostertag.

Marius Séon, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf die Ester organischer Säuren bei gewöhnlichem Druck.* Vf. hat die Spaltung von Estern durch HBr-Gas unter at-Druck untersucht, welche, wenn überhaupt, stets nach der Gleichung verläuft: $R \cdot CO_2R' + HBr = R \cdot CO_2H + R'Br$. — *Ameisensäureamylester.* 6 Stdn. gekocht. Erhalten: *Ameisensäure* u. *Amylbromid.* Ausbeute 14%. — *Salicylsäureamylester.* 5 Stdn. gekocht. Erhalten: *Phenol*, CO_2 u. *Amylbromid.* Ausbeute 8%. — *Essigsäurebenzylester.* 12 Stdn. in der Kälte. Erhalten: *Essigsäure* u. *Benzylbromid.* Ausbeute 100%. — *Benzoesäurebenzylester.* 4 Stdn. in der Kälte. Erhalten: *Benzoesäure* u. *Benzylbromid.* Ausbeute 100%. — *Essigsäureallylester.* 15 Stdn. in der Kälte. Erhalten: *Essigsäure*, 27% *Trimethylenbromid* (identifiziert als Glutarsäure) u. 73% *Propylenbromid* (identifiziert als Propylenglykol). — *Acetessigsäureäthylester.* 2 Stdn. in der Kälte. Erhalten: 12% *Äthylbromid*, *Aceton* (aus Acetessigsäure) u. ein Kondensationsprod. des Acetessigesters vom Kp. gegen 265°, F. 47° (teilweise), welches durch alkoh. KOH in 4,6-Dimethyl-α-pyron-5-carbonsäureester u. die zugehörige Säure übergeht. — *Essigsäure-* u. *Benzoesäurephenylester* u. wahrscheinlich alle Phenylester werden durch HBr-Gas nicht gespalten. — *Essigsäurecyclohexylester.* 8 Stdn. gekocht. Erhalten: *Essigsäure* u. *Cyclohexylbromid.* Ausbeute 27%. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 131—33.) Lindenbaum.

Karl Josephson, *Einfluß von Substituenten im Benzolkern auf die Reaktionsweise der Silbersalze von o-Oxycarbonsäuren mit Acetobromglucose.* (Vgl. C. **1927**. I. 1444.) Nach Karrer u. Mitarbeitern (C. **1921**. III. 878 u. frühere Arbeiten) bilden sich aus den Ag-Salzen aromat. Oxycarbonsäuren u. Acetobromglucose neben den Tetraacetylglucoseestern nur dann auch Tetraacetylglykosidooxycarbonsäuren, wenn OH die o-Stellung zum CO_2H einnimmt, weil nur in diesem Falle die Bindung des Ag auch an das OH erfolgen kann. Sodann fand Vf. (l. c.), daß auch Natur u. Stellung anderer Substituenten im Benzolkern von Bedeutung ist, denn das Ag-Salz der p-Kresotinsäure liefert neben dem Ester auch das Glykosid, das der o-Kresotinsäure dagegen nur Ester. Im letzteren Falle macht das zum OH o-ständige CH_3 das Ag-Salz unfähig, nach 2 tautomeren Formen zu reagieren. — Vf. fand nun weiter, daß das Ag-Salz der *m-Kresotinsäure*, $C_6H_3(CO_2H)^1(OH)^2(CH_3)^4$, neben dem Ester auch Glykosid (ca. 1/3 der Rk.-Prodd.) liefert. Dagegen wurden aus den Ag-Salzen der *3-* u. *5-Nitrosalicylsäure* nur Ester erhalten. Wegen der stark acidifizierenden Wrkg. des NO_2 auf das OH läßt sich das übliche Verf. des Ausschüttelns der Xylollsg. mit verd. NH_4OH hier nicht anwenden. Daher wurden die Rk.-Prodd. erst acetyliert u. dann mit NH_4OH behandelt, welches allerdings nichts oder nur Spuren aufnahm. NO_2 in 3 oder 5 verhindert also die innere Komplexbldg. der Ag-Salze ebenfalls. — Weiteres Beispiel: Ag-Salz der 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure liefert ein Glykosid (Karrer), das der 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzoesäure keines (Vf., l. c.).

Versuche. *m-Kresotinsäuretetraacetylglucoseester*, $C_{22}H_{26}O_{12}$. Inniges Gemisch von Ag-Salz (aus NH_4-Salz u. $AgNO_3$) u. Acetobromglucose mit Xylol bis zum Sieden erhitzen, 2 Min. kochen, h. absaugen, in Eiswasser kühlen, mit verd. NH_4OH (1 : 50) erschöpfend ausschütteln, Xylollsg. mit W. waschen, im Vakuum einengen, mit PAc. fällen. Aus A., F. 151° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -46{,}5°$ in Chlf. — *Tetraacetylglykosido-m-kresotinsäure*, $C_{22}H_{26}O_{12}$. Aus den ammoniakal. Auszügen mit HCl. Aus A. + W., F. 145° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -28{,}3°$ in Chlf. — *β-Glykosido-m-kresotinsäure*, $C_{14}H_{18}O_8$. Aus vorigem mit n. $Ba(OH)_2$ (Raumtemp., 24 Stdn.), Ba mit H_2SO_4 genau ausfällen, im Vakuum eindunsten, Prod. absaugen, mit Ä. auskochen. Krystalle aus W. beim Eindunsten im Vakuum, F. 142°, $[\alpha]_D^{20} = -56{,}2°$ in W. — *3-Nitrosalicylsäure-*

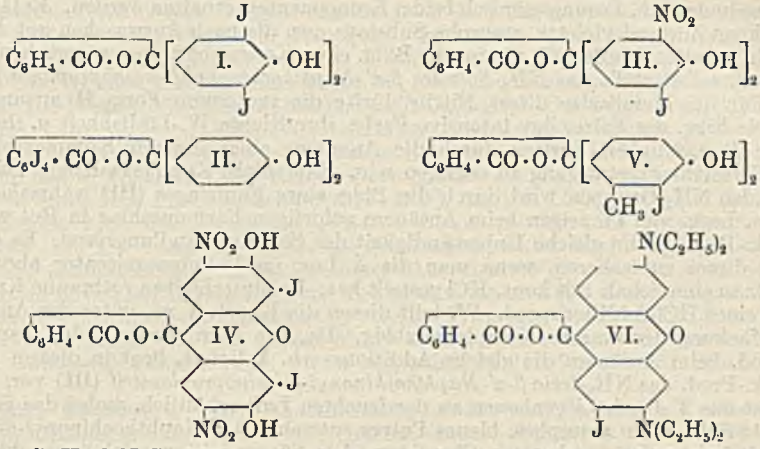
tetraacetylglucoseester, $C_{21}H_{23}O_{14}N$. Wie oben. Ausschütteln mit NH_4OH unnötig; dabei bildet sich das rötlichgelbe NH_4-Salz des Esters, welches teils in die wss. Schicht übergeht, teils ausfällt. Aus A. gelblich, F. 140°, $[\alpha]_D^{20}$ = —42,8° in Chlf. — *Acetylderiv.*, $C_{23}H_{25}O_{15}N$. Mit Acetanhydrid u. Pyridin (Raumtemp., 20 Stdn., dann schwach erhitzen), in W. gießen. Lsg. des Prod. in Chlf. gibt an NH_4OH nichts ab. Aus A.-W., dann A., F. 145°, $[\alpha]_D^{20}$ = —73,4° in Chlf. — *5-Nitrosalicylsäuretetraacetylglucoseester*, $C_{21}H_{23}O_{14}N$, gelbliche Nadeln aus A., F. 174° (korr.), wl. in k. Xylol, $[\alpha]_D^{20}$ = —47,2° in Chlf. NH_4-Salz gelb. — *Acetylderiv.*, $C_{23}H_{25}O_{15}N$, aus A., F. 166° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = —44,3° in Chlf. (Liebigs Ann. **464**. 227—36. Stockholm, Univ.) Lb.

Guido Guastalla, *Über die Einwirkung des Salpeter-Schwefelsäuregemisches auf den Äthylester der p-Nitrozimtsäure.* Bei der Nitrierung von Zimtsäureäthylester mit rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei 25—30° entsteht ein bei 70—77° schmelzendes Gemisch von *o-* u. *p-Nitrozimtsäureäthylester*, aus dem letzterer durch Abkühlen der Lsg. in sd. A. in langen Nadeln vom F. 135° erhalten wird. Mit einem Gemisch von 40 g 92%ig. H_2SO_4 u. 20 g 98%ig. HNO_3 bei 25° behandelt, entsteht aus dem p-Nitrozimtsäureester *p-Nitrobenzaldehyd* (*Phenylhydrazon*, F. 157°; *Semicarbazon*, Nadeln aus W., F. 214°; *p-Nitrobenzal-α-naphthylamin*, F. 161—162°; *p-Nitrobenzal-p-toluidin*, F. 124 bis 124,5°). — Die therm. Analyse des Systems Zimtsäure-p-Nitrozimtsäureäthylester ergab das Fehlen eines Additionsprod., aber das Vorhandensein eines *eutekt. Gemisches* vom F. 103° mit ca. 53% Zimtsäure u. 47% p-Nitrozimtsäureester. (Atti R. Accad. Scienze Torino **63**. 128—32.) Radt.

Fritz Sigmund, *Über die katalytische Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Acetale.* I. *Hexahydrophenylacetaldehyddimethylacetal.* (Vgl. C. **1927**. II. 1813.) Nach Anführung der bisherigen Literatur über die Hydrierung von Aldehyden u. von Vorverss. mit *Phenylacetaldehyddiäthylacetal* wird die Kernhydrierung des in der Aldehydgruppe durch Acetalisierung (vgl. Wohl u. Mylo, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 340) geschützten *Phenylacetaldehyddimethylacetals* (Darst. nach E. Fischer u. Hoffa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 1990), dem nach Wohl u. Mylo (l. c.) die letzten störenden Spuren von Aldehyd durch 2—3-std. Kochen im Vakuum über Pottasche entzogen worden waren, beschrieben. Es wurde in möglichst W.-freiem Eg. — die Hydrierung in neutralen Solvenzien war nicht gelungen — mit einem wesentlich nach Willstätter u. Waldschmidt-Leitz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **54** [1921]. 122) mit einer Beschränkung der Alkalimenge nach Willstätter u. Löw (Ber. Dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 1472) bereiteten Pt-Katalysator gearbeitet, von dem nach u. nach ca. 28—35% vom Gewichte des Acetals zugefügt wurden. Bei einer durchschnittlichen Absorption von 100—150 ccm in 15 Min. wurde die Hydrierung bis zum Stillstand weitergeführt, der nach einem ca. 15%ig. Überschuß über das zur Kernhydrierung benötigte Vol. H eintrat. Das Rk.-Prod. wurde unter Kühlung mit 2-n. NaOH in geringem Überschuß versetzt, das abgeschiedene Öl mit dem Ä.-Auszug der alkal. Fl. vereinigt u. nach Trocknen über K_2CO_3 u. Entfernung des Ä. fraktioniert. Die 3. W.-klare Fraktion von süßlichem Geruch, Kp. 204,5—206°, stellt das *Hexahydrophenylacetaldehyddimethylacetal*, $C_6H_{11}CH_2CH\cdot[OCH_3]_2$, vor (Ausbeute 81%). — *Hexahydrophenylacetaldehyd*, $C_8H_{14}O$. Kochen vorst. Verb. in überschüssiger 2-n. H_2SO_4 u. etwas Eg. unter Rückfluß im CO_2-Strom. Trocknen des Ä.-Auszuges mit $CaCl_2$ u. Dest. im CO_2-Strom, Kp. 179—181,5°, Ausbeute 80%. Die Verb. scheint der Polymerisation zu unterliegen. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$. Weiße Krystalle, F. 162° (gegen 153° bei Skita, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 2. 1694). (Monatsh. Chem. **49**. 271—82. Wien, Univ.) Herzog.

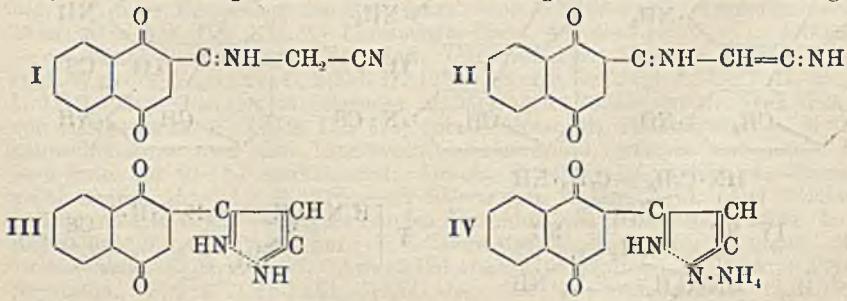
Frederick R. Greenbaum, *Neue Jodderivate von Phthaleinen.* Die halogenierten Phenolphthaleine besitzen seit den Unterss. von E. A. Graham Interesse für die Cholecystographie. Vff. hat eine Anzahl neuer Jodderivv. dargestellt. — *α-Tetrajodphenolphthalein* (I.). Darst. nach Classen u. Loeb (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28** [1895]. 1610). Amorph, Zers. bei 220°, l. außer in W. u. verd. Säuren. Lsgg. in verd. Alkalien blau, in starken Alkalien farblos. — *β-Tetrajodphenolphthalein* (II.). Darst. des erforderlichen Tetrajodphthalsäureanhydrids nach D. R. P. 50 177 durch Jodieren von Phthalsäureanhydrid in 15%ig. Oleum bei 90 bis 100°, schließlich 180°. Gelbe Prismen aus Eg., F. 134°. 1 Mol. desselben mit je 2 Moll. Phenol u. $SnCl_4$ mehrere Stdn. auf 140° erhitzen, dunkelrote Schmelze mit h. W. extrahieren, Rückstand 2-mal aus NaOH + HCl umfällen. Analysiert wurde das *Na-Salz*, $C_{20}H_8O_4J_4Na_2$. Freies II. ist amorph, unl. außer in Alkalien, in verd.

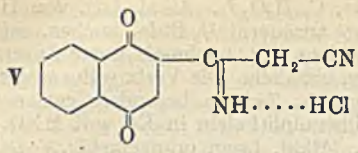
hellrot, in starken farblos. — *Octajodphenolphthalein*, $C_{20}H_6O_4J_8$. Alkal. Lsg. von II. mit Lsg. von J in 20%ig. NaOH kochen, mit Eg. ansäuern, ½ Stde. kochen, mit NaOH neutralisieren, mit HCl schnell ansäuern, kochen, Nd. nochmals unter Zusatz von Bisulfit umfällen. Gelb, krystallin. Alkal. Lsgg. grünlich. Die Verb. sollte wegen ihres hohen Mol.-Gew. u. J-Geh. für cholecystograph. Zwecke besonders geeignet sein. — *Dinitrophenolphthalein*, $C_{20}H_{12}O_8N_2$. Aus Phenolphthalein in Eg. mit HNO_3-H_2SO_4 bei 20°. Aus Eg. gelb, krystallin., F. 196°. Alkal. Lsgg. orangefarbig. —*Di-*



jodderiv., $C_{20}H_{10}O_8N_2J_2$ (III.). Lsgg. des vorigen u. von J in verd. NaOH mischen, unter Rühren Eg. zusetzen, ½ Stde. kochen, mit NaOH neutralisieren, mit HCl schnell ansäuern, kochen, Nd. wiederholt aus NaOH + HCl, event. unter Zusatz von Bisulfit, umfällen. Hellgelb, amorph, F. 249—250°, meist unl. Alkal. Lsgg. orangefarbig. — *Dinitrofluorescein*, $C_{20}H_{10}O_6N_2$. Aus Fluorescein in konz. H_2SO_4 mit rauchender HNO_3 bei 0°. Orangegelbes Pulver aus CH_3OH + W., unl. Alkal. Lsgg. rötlichblau. — *Dijodderiv.*, $C_{20}H_8O_9N_2J_2$ (IV.). Darst. wie oben. Orangerot, amorph. Alkal. Lsgg. blau. — *m-Kresolphthalein*. Darst. wie üblich. Alkal. Lsgg. purpurfarbig. H_2SO_4-Lsg. bräunlich. — *Dijodderiv.*, $C_{22}H_{16}O_4J_2$ (V.). Lsg. des vorigen in NaOH mit J-KJ-Lsg. 2 Stdn. rühren, mit HCl fällen, wiederholt aus NaOH + HCl umfällen. Braun, amorph, F. 214°, swl. in verd. NaOH, beim Erhitzen dunkelbraune Lsg. — *Monojodrhodamin B*, $C_{28}H_{29}O_3N_2J$ (VI.). Aus alkal. Lsg. von Rhodamin B mit J-KJ-Lsg. — *Dijodrhodamin B*, $C_{28}H_{28}O_3N_2J_2$. Wss. Lsg. von Rhodamin B mit Lsg. von JCl_3 in verd. HCl versetzen. Rotbraunes Pulver, unl. in verd. Alkalien u. Säuren, ll. in Ä., A. — *Monojodthymolphthalein*, $C_{28}H_{27}O_3J$. Mit J in sd. NaOH, nach Zusatz von Eg. kochen, mit NaOH neutralisieren, mit HCl ansäuern, kochen. Braun, amorph. Alkal. Lsgg. blau. (Amer. Journ. Pharmac. **100**. 374—85.) Lb.

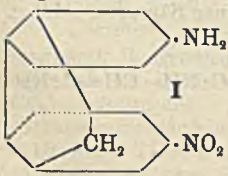
W. Kesting, *Über die Reaktion von Malonitril mit α-Naphthochinon.* Vf. untersucht die Einzelheiten des Verlaufs der Rk. zwischen *Malonitril* u. *α-Naphthochinon* (vgl. C. **1928**. I. 2632). Gibt man Malonitril u. α-Naphthochinon in wss. Lsg. zusammen, so tritt eine intensive Blaufärbung der Lsg. ein; die Rk. tritt auch in alkoh. Lsg. ein, nicht jedoch in äth. Lsg. Versetzt man die blaue Lsg. mit einer Säure, so schlägt die



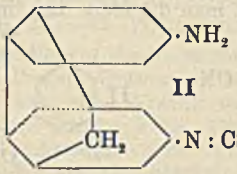


Farbe in Rot um, u. es scheidet sich ein roter Nd. aus, der sich in Ä. mit roter Farbe löst. Beim Unterschichten der äth. Lsg. mit W. geht die Substanz allmählich mit blauer Farbe in das W. Verss., die gefärbten Verbb. der wss. Lsg. zu isolieren, blieben erfolglos. Ein wohldefiniertes Rk.-Prod. konnte dagegen durch Einleiten von NH_3-Gas in das äth. Lösungsgemisch beider Komponenten erhalten werden. Es fällt eine im trocknen Zustand violette, amorphe Substanz aus, die nach Auswaschen mit Ä. analysenrein erhalten wurde. Vf. nimmt die Bldg. einer Ketiminogruppe entsprechend I an. Das Prod. selbst stellt das *NH_4-Salz des β-α'-Naphthochinonyl-β-iminopropionitrils* dar (IV). Für die Metallsalze dieses Nitrils dürfte die tautomere Form II anzunehmen sein. Die Eigg. der Salze, ihre intensive Farbe, ihre leichte W.-Löslichkeit u. ihre auffallende Beständigkeit dürften durch die Annahme einer inneren Komplexsalzbldg. durch Nebenvalenzbetätigung zu erklären sein. Eine solche Komplexsalzbldg. zwischen den beiden NH_1-Gruppen wird durch die Bldg. eines Fünfringes (III) wahrscheinlich. Die wss. Lsgg. von IV zeigen beim Ansäuern sofortigen Farbumschlag in Rot wie das wss. Rk.-Prod. u. die gleiche Unbeständigkeit des Säureumwandlungsprod. Es gelingt jedoch, dieses zu isolieren, wenn man die Ä.-Lsg. im Vakuumexsiccator abdunstet, in den man eine Schale mit konz. HCl gestellt hat. Es hinterbleiben rotbraune Krystallnadeln eines HCl-Additionsprod. Vf. teilt diesen die Konst. V zu, unter der Annahme der Aufhebung der inneren Komplexsalzbldg. Da, wie oben erwähnt, das blaue wss. Rk.-Prod. beim Ansäuern die gleiche Additionsverb. V liefert, liegt in diesem blauen wss. Rk.-Prod. das NH_3-freie *β-α'-Naphthochinonyl-β-iminopropionitril* (III) vor. Diese Verb. ist aus V durch Liegenlassen an der feuchten Luft erhältlich, wobei das gesamte HCl entweicht u. ein amorphes, blaues Pulver entsteht. β-α'-Naphthochinonyl-β-iminopropionitril hat also amphoteren Charakter. Die Säureaddition erfolgt ausschließlich durch Residualvalenzbindung; es liegt echte Halochromieerscheinung vor. — *β-α'-Naphthochinonyl-β-iminopropionitril*, $C_{13}H_8O_2N_2$ (III), aus dem Chlorhydrat beim Stehen an der feuchten Luft, bis es rein blaue Farbe angenommen hat u. von Ä. nicht mehr rot aufgenommen wird; schmilzt schwer, über 250° unter Zers. — *Ag-Salz*, $C_{13}H_7O_2N_2Ag$, braunschwarzes Pulver, ll. in NH_4OH. — *NH_4-Salz*, $C_{13}H_{11}O_2N_3$ (IV), aus äquimolekularen Mengen Malonitril u. α-Naphthochinon durch Lösen in Ä. u. Einleiten von trocknem NH_3-Gas. In W. u. A. mit blauer Farbe l. — *Chlorhydrat*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ (V), aus Ä. in Ggw. von konz. HCl rotbraune, schuppige Masse. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 745—48. Barmen, Labor. d. ARTI-A.-G.) SIEBERT.

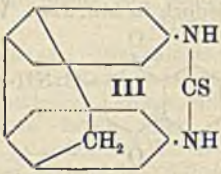
Luis Guglialmelli, Armando Novelli, Celestino Ruiz und **Camilo Anastasi**, *Darstellung und Konstitution einiger Thioharnstoffderivate des Fluorens.* Die Tatsache, daß *2-Aminofluoren* u. andere Aminofluorene sich wie substituierte aromat. Amine schwer oder gar nicht mit CS_2 nach HOFMANN in Thioharnstoffe verwandeln lassen, auch nicht in Ggw. von Katalysatoren (vgl. GUGLIALMELLI u. NOVELLI, C. **1928**. I. 2823), wurde damit erklärt, daß die CH_2-Gruppe sich wie eine substituierende, elektronegative Gruppe analog NO_2, CO_2H etc. verhalte. Nimmt man beim 7-Nitro-2-aminofluoren nach der Theorie von KAUFLER eine biplanare Konstitutionsformel (I) an, so kann man in diesem Fall die Schwierigkeit der Thioharnstoffbldg. durch ster. Hinderung seitens der nun nahegerückten NO_2-Gruppe erklären. Eine wesentliche Unterstützung erfährt diese Annahme durch die Beobachtung, daß sich 2,7-Diaminofluoren



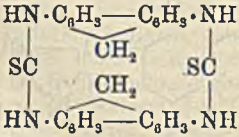
I



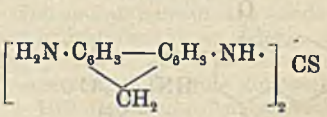
II



III



IV



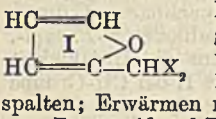
V

wie ein o-Diamin benimmt, d. h. bei der Umsetzung mit $CSCl_2$, wahrscheinlich über das Senföl II, die Verb. III bzw. IV neben dem symm. Thioharnstoff V liefert.

Versuche. Bei der Darst. von *$CSCl_2$* aus $CCl_3 \cdot SCl$ (dieses aus 2 Moll. CS_2 u. 5 Moll. Cl unter Ausschluß von W. in Ggw. von Jod; Ausbeute 60%) läßt man dieses in 30%ig. HCl, die mit $SnCl_2$ versetzt ist, tropfen, fraktioniert u. wiederholt die Red. mit der höchsten Fraktion; die Ausbeute erreicht niemals 80%, wie von anderen Autoren angegeben wird. — *2,7-Dinitrofluoren.* Zersetzt sich bei 210°. Reinigung durch h. A. *2,7-Diaminofluoren.* Aus vorigem mit $SnCl_2$ u. HCl (D. 1,19) beim Erwärmen. Ausbeute 55%. F. 162°. 4 g in h. Toluol gel., geben mit 8 ccm einer 20%ig. Lsg. von $CSCl_2$ in Toluol beim Kochen den *cycl. Thioharnstoff*, $C_{14}H_{16}N_2S$ (III) bzw. $C_{28}H_{20}N_4S_2$ (IV). Unl. in allen Lösungsmm.; bleibt bis 300° unverändert. Daneben entsteht der *symm. Bis-[7-aminofluorenyl-2]-thioharnstoff*, $C_{27}H_{22}N_4S$ [im Original $C_{27}H_{20}N_4S$] (V); Nadeln; l. in W. — *1-Nitro-2-aminofluoren.* 2-Acetylaminofluoren, nitriert u. mit alkoh. HCl verseift, gibt 1-Nitro-2-aminofluoren (swl. in konz. HCl) u. 7-Nitro-2-aminofluoren, das in konz. HCl gel. bleibt. Rote Nadeln aus Eg. F. 203°. Gibt mit $SnCl_2$ in A. u. konz. HCl *1,2-Diaminofluoren* (F. 191°), das mit $CSCl_2$ in Toluol den III entsprechenden *cycl. Thioharnstoff $C_{14}H_{10}N_2S$* liefert (Nadeln aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 300°). — *Symm. Bis-[1-nitrofluorenyl-2]-thioharnstoff*, $C_{27}H_{18}O_4N_4S$. Aus 1-Nitro-2-aminofluoren u. $CSCl_2$ in Toluol (Ausbeute 80%) oder aus dem Nitroamin u. Pyridin in CS_2 auf Zusatz von Jod. Schmilzt nicht bis 330°. Unl. in organ. Lösungsmitteln. — *7-Nitro-2-aminofluoren* (I). Gelbe Prismen. F. 229—232° (korr.). Gibt mit $CSCl_2$ in Toluol eine sehr geringe Menge eines braunen unl. Prod., das sich bis 330° nicht verändert. (Anales Asoc. quim. Argentina **15** [1927]. 337—62. Buenos Aires, Univ.) Radt.

Karl Beaucourt, *Über Kondensationsprodukte von Furfurol mit Säureamiden.* Die Kondensation von *Furfurol* mit Amiden einbas. aliphat. u. aromat. Säuren läßt sich leicht durch Erhitzen der im Verhältnis von 1 Mol. Aldehyd zu 2 Moll. Amid gemengten Komponenten im Wasserbad bei gewöhnlichem Druck bewerkstelligen. Mit *Formamid* entstand eine harzartige Schmiere. Bei der Kondensation mit *Acetamid* wurde durch bloßes Erhitzen der Komponenten eine Ausbeute von 40% d. Th. erzielt, während die Verwendung von verd. HCl als Kondensationsmittel (Nenki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7** [1874]. 150) nur 25% d. Th. ergab u. durch Erhitzen in alkoh. Lsg. (Jacobsen, Liebigs Ann. **157** [1871]. 245) keine Kondensation erzielt werden konnte. Um das Furfurol vor weitgehender Oxydation u. Verharzung zu schützen, wurde die Kondensation im getrockneten CO_2-Strom vorgenommen.

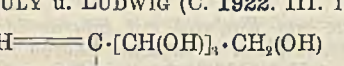
Versuche. *Furfurylidendiacetamid*, $C_9H_{12}O_3N_2$ (I, X = NH·CO·CH_3), aus 1 Mol. frisch dest. *Furfurol* mit 2 Moll. wasserfreiem *Acetamid* durch $3^1/_2$—4-std. Erhitzen auf dem Wasserbad; Nadeln, aus A., frei von Furfurolgeruch, wl. in k. W., bräunen sich bei 170° u. schm. bei 197° unter Zers. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 oder durch k. $12^1/_2$%ig. HCl wird die Substanz unter Bldg. von Furfurol gespalten; Erwärmen mit verd. Lauge bewirkt Abspaltung von NH_3. — Bei der Einw. von *Formamid* auf Furfurol wurde nur ein dunkelgefärbtes Harz von kakaoähnlichem Geruch erhalten, aus dem sich keine krystallisierbare Substanz isolieren ließ. — *Furfurylidendipropionamid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2$ (I, X = NH·CO·CH_2·CH_3), farblose Nädelchen, F. 195° (Zers.). — *Furfurylidendi-n-butyramid*, $C_{13}H_{20}O_3N_2$ (I, X = NH·CO·CH_2·CH_2·CH_3), Nädelchen, aus h. A., F. 181° (Zers.). — *Furfurylidendibenzamid*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$ (I, X = NH·CO·C_6H_5), schwach gelb gefärbte Nädelchen, wl. in w. A., zersetzt sich bei 185° unter Entgasung, der Rest schm. dann bei 188—189°. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. **137**. 1—7; Monatsh. Chem. **49**. 1—7.) Hillger.



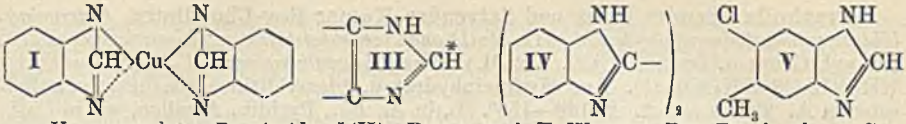
A. Wahl und **Georges Féricean**, *Untersuchungen über die Chlorisoindigotine.* (Vgl. Wahl u. Faivret, C. **1926**. II. 1278.) Kurze Reff. vgl. C. **1927**. II. 75. **1928**. I. 1772. Experimentell ist folgendes nachzutragen: *7-Chlorisatin.* Nach dem Verf. von Sandmeyer (C. **1919**. III. 491) aus o-Chloranilin, Chloralhydrat u. Hydroxylaminsulfonsäure über das Isonitrosoacet-o-chloranilid, welches mit konz. H_2SO_4 5—6 Stdn. auf 80—85° erhitzt wird. Aus A., F. 248°. — *5-Chlorisatin.* Ebenso mit p-Chloranilin. Aus A., F. 242°. — *7-Chlorisatyd*, $C_{16}H_{11}O_4N_2Cl$. Aus 7-Chlorisatin u. Dioxindol in h. A. + einigen Tropfen Piperidin (vgl. Hansen, C. **1924**. I. 2697). Krystallin., F. gegen 238°, swl. — *5-Chlorisatyd*, $C_{16}H_{11}O_4N_2Cl$, F. gegen 255°. — *7-Chlorisatan*, $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl$. Aus 7-Chlorisatin u. Oxindol in h. A. + Piperidin. Krystallin., F. 182° (Hg-Bad). H_2SO_4-Lsg. rot. — *5-Chlorisatan*, $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl$,

krystallin., F. 207°. — *7-Chlorisoindigotin*, $C_{16}H_9O_2N_2Cl$. Aus denselben Komponenten in Eg. + einigen Tropfen konz. HCl (W.-Bad). Dunkles krystallin. Pulver aus h. Pyridin + sd. A. oder Eg. — *Leukoderiv.*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$. Mit Zinkstaub in h. Eg., dann in W. gießen. Weißes Pulver, wl., l. in verd. Alkalien. — *5-Chlorisoindigotin*, $C_{16}H_9O_2N_2Cl$, rote Krystalle, leichter l. — *Leukoderiv.*, $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, mkr. Krystalle, F. 251°. — *Na-Salz der 7-Chlorisoindigotinsulfonsäure*, $C_{16}H_8O_5N_2ClSNa + H_2O$. Mit 10 Teilen konz. H_2SO_4 (W.-Bad) bis zur völligen W.-Löslichkeit, dann NaCl zugeben. Mkr. rote Krystalle, l. in W. — *Na-Salz der 5-Chlorisoindigotinsulfonsäure*, $C_{16}H_8O_5N_2ClSNa + 4\,H_2O$, rot aus W. u. A. Färbt Wolle rot. *K-Salz*, $C_{16}H_8O_5N_2ClSK + 3\,H_2O$, mikrokrystallin. *Ba-Salz*, $(C_{16}H_8O_5N_2ClS)_2Ba + 4\,H_2O$, dunkelrote mkr. Krystalle. — Bei dem neuen Verf. zur Darst. des *Disulfisatyds* (kurzes Ref.) muß völlig trockener CH_3OH u. H_2S verwendet werden. Das Prod. kann aus schwach w. Phenol + Eg. oder Bzl., aus Ameisensäure oder A.-Bzl. umkrystallisiert werden. — Nach diesem Verf. wurden auch *7,7'-* u. *5,5'-Dimethyldisulfisatyd* dargestellt, u. zwar aus 5 g 7-Methylisatin in 150 u. 10 g 5-Methylisatin in 100 ccm trockenem CH_3OH, wobei man die mit H_2S gesätt. Lsgg. 10 Tage stehen ließ. Ausbeuten mindestens 80%. — Das Mol.-Gew. des *5,5'-Dichlordisulfisatyds* wurde kryoskop. in Phenol zu 385 gefunden. — *7-* u. *5-Chloroxindol*, C_8H_6ONCl, aus W. krystallin., FF. 215 u. 192—195°. — *5,5'-Dichlorisoindigotindisulfonsäure*. Mit 10 Teilen konz. H_2SO_4 (W.-Bad, 15—20 Min.). Daraus mit NaCl u. KCl: *Na-Salz*, $C_{16}H_6O_8N_2Cl_2S_2Na_2 + 6\,H_2O$, aus W. *K-Salz*, $C_{16}H_6O_8N_2Cl_2S_2K_2 + 4\,H_2O$, mkr. Krystalle. *Ba-Salz*, $C_{16}H_6O_8N_2Cl_2S_2Ba$, rotbraun. (Ann. Chim. [10] **9**. 277—315.) LINDENBAUM.

K. Ishifuku, *Kondensation von Glucosaminhydrochlorid mit Rhodanammonium.* PAULY u. LUDWIG (C. **1922**. III. 1192) wollen aus Glykosaminhydrochlorid u. KSCN *Thiolglucimidazol*, $C_7H_{12}O_4N_2S + H_2O$ (nebenst.), vom Zers.-Punkt 168° erhalten haben. Nach derselben Vorschrift erhielt Vf. jedoch die gleiche Verb. ohne Krystallwasser vom Zers.-Punkt 210°. Entschwefelung mittels H_2O_2 lieferte Glucimidazol (Hydrochlorid, F. 162°; l. c.). Außerdem fand Vf., daß bei Verwendung von NH_4SCN die Ausbeute an Thiolglucimidazol bedeutend besser ist. (Journ. pharmac. Soc. Japan **48**. 81—82.) LINDENBAUM.



Fritz Feigl und **Hugo Gleich**, *Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität.* 7. Mitt. *Über das Salzbildungsvermögen von Imidazolderivaten.* (6. Mitt. vgl. C. **1927**. II. 2664.) Im Zuge der Unterss. über den Zusammenhang zwischen Atomgruppierung u. spezif. Affinität wurden zum Zwecke der Konst.-Aufklärung die *Hg-*, *Cu-* (I), *Cd-*, *Co-* u. *Zn-Salze* des *Benzimidazols* (II) dargestellt. Die Rk.-Fähigkeit seines Imid-H bleibt aber nur gegenüber Ag-Salzen erhalten (Ag-spezif. Wrkg. der NH-Gruppe) bei Ersatz des H am benachbarten C durch organ. Radikale. Da bei Substitution des Imid-H durch solche Radikale (*N-Phenyl-*, *Benzyl-* u. *Methylimidazol*) Salzbldg. nicht mehr eintritt, erscheint die Unfähigkeit der CH-Gruppe zur Bindung von Metallatomen erwiesen. Ersatz des H der CH-Gruppe durch die Reste solcher Säuren (*Methoxy-*, *Äthoxy-* u. *Phenoxyessigsäure*), die ungefähr die gleiche Dissoziationskonstante besitzen wie die HCO_2H, deren Gerüst im Imidazol vorliegt, bzw. durch den Rest des Benzimidazols selbst (*Anhydroxanilid* IV), schränkt das Salzbildungsvermögen auf die Bldg. von Ag-Salzen u. Hg-Amidoverbb., bzw. Ag- u. Hg-Salzen ein, woraus sich der Einfluß der Gruppe CH auf die Beweglichkeit des Imid-H ergibt; bei Substitution des H der CH-Gruppe durch stark negative Gruppen (OH: *o-Phenylenharnstoff* u. Cl: *Chlorbenzimidazol*) geht das Salzbildungsvermögen völlig verloren. Auch in den ähnlich konstituierten Ringgebilden des *Amarins* u. *Lophins* bleibt nur die Ag-Salzbldg. erhalten. In den durch Sprengung des Glyoxalinringes hervorgehenden Derivv. des o-Phenylendiamins (z. B. *o-Amidobenzylanilin*) ist die Umsetzungsfähigkeit mit Metallsalzen völlig verloren — es wird nur mehr ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert —, ebenso im Gegensatz zu E. BAMBERGER (LIEBIGS Ann. **273** [1893]. 300) beim *Diphenyläthanamidin*. Die im Bzl.-Kern substituierten Derivv. von II, wie das *m-Tolimidazol* (vgl. E. BAMBERGER u. BERLÉ, l. c.) u. *2-Chlortolimidazol* (V), verhalten sich in Darst. u. analyt. Eigg. wie II — lediglich die Cu- u. Co-Salze sind tiefer gefärbt —, während beim *1,2-Naphthimidazol* nur mehr die Ag-Spezifität erhalten bleibt. Das *Imidazol* selbst liefert nur Co- u. Zn-Salze. Hieraus ergibt sich eine besondere Salzbildungsfähigkeit der Atomgruppierung III mit Co-, Cu-, Cd- u. Zn-Salzen u. deren Abhängigkeit von den anschließenden Ringen u. Atomgruppen, ohne daß sich eine bestimmte Regelmäßigkeit erkennen läßt.



Versuche. *Benzimidazol* (II). Darst. nach E. Wundt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11** [1878]. 826. — *Hg-Salz*, $C_7H_5N_2HgCl$. Fällung der Lsg. von II in A. + etwas konz. Na-Acetatlsg. mit konz. $HgCl_2$-Lsg. u. Aufkochen. Trocknen des Salzes bei 120—130° (Analysenvorschrift). — *Cu-Salz*, $4\,C_{14}H_{10}N_4Cu \cdot NH_3 \cdot H_2O$ (I), Einfließenlassen überschüssiger alkoh. Lsg. von II in ammoniakal. Cu-Lsg., Aufkochen, nach 24 Stdn. filtrieren, Waschen mit h. W. + etwas NH_3 u. Trocknen. — *Cd-Salz*, $C_{14}H_{10}N_4Cd$. Fällung einer wss., stark ammoniakal. $Cd(NO_3)_2$-Lsg. mit der Lsg. von II u. Kochen unter NH_3-Zusatz u. Rühren. Weitere Aufarbeitung wie beim Cu-Salz. Best. als $CdSO_4$. — *Co-Salz*, $C_{14}H_{10}N_4Co$. Fällung der wss., mit etwas NH_4Cl u. viel NH_3 versetzten Co-Salzlsg., Aufkochen unter NH_3-Zusatz u. Rühren. Weitere Aufarbeitung wie beim Cu-Salz. Best. als CoO. — *Zn-Salz*, $4\,C_{14}H_{10}N_4Zn \cdot NH_3 \cdot H_2O$. Fällung der stark ammoniakal. Zn-Salzlsg. mit einem Überschuß von II u. Aufkochen unter Zusatz von viel NH_4Cl-Lsg. unter Rühren. Aufarbeitung wie vorhin. Best. als ZnO. — *Äthenyl-o-phenylendiamin* (Ersatz von H* in III durch CH_3). Darst. nach Ladenburg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8** [1875]. 677. — *Ag-Salz*, $C_8H_7N_2Ag$. Fällung einer wss. ammoniakal., mit dem doppelten Vol. A. versetzten $AgNO_3$-Lsg. mit 5%ig. alkoh. Lsg. der Base in der Kälte. Nach Aufkochen u. Erkalten wird der weiße, krystallin. Nd. mit h. A. u. h. W. gewaschen u. getrocknet. — *Hg-Salz*, $C_8H_7N_2HgCl$. Darst. u. Eigg. wie beim Ag-Salz. — *Phenylbenzimidazol* (Ersatz von H* in III durch C_6H_5). Darst. nach Bamberger u. Berlé (l. c.). — *Ag-Salz*, $C_{13}H_9N_2Ag$. Fällung einer konz. ammoniakal., mit dem doppelten Vol. A. versetzten $AgNO_3$-Lsg., wiederholtes Waschen des gallertigen Nd. nach längerem Stehen. — *Hg-Salz*, $C_{13}H_9N_2HgCl$. — *N-Benzylbenzimidazol*, $C_{14}H_{12}N_2$. 5-std. Kochen von *Benzyl-o-phenylendiamin* (Darst. nach Kehrmann, Liebigs Ann. **290** [1896]. 293) mit überschüssiger 100%ig. HCO_2H unter Rückfluß, Fällung der wss. Lsg. nach Dest. der unverbrauchten Säure mit NH_3, Reinigung in sd. A. mit Tierkohle u. vorsichtige Fällung des k. Filtrats mit W. Weiße Nadeln aus h. W. oder verd. A. F. 105°. — *Phenoxymethylenbenzimidazol*, $C_{14}H_{12}ON_2$ (Ersatz von H* in III durch $CH_2OC_6H_5$). 1-std. Erhitzen von 2 g *o-Phenylendiamin* mit 5 g *Phenoxyessigsäure* im Ölbad auf 130—140°, Eingießen der grünen Schmelze in W., Aufkochen nach NH_3-Zusatz, Waschen des Nd. mit W. + etwas NH_3 nach längerem Stehen, Reinigung in sd. A. mit Tierkohle u. wiederholte, vorsichtige Fällung aus A. mit W. Asbestartiger Körper, F. 162°. — *Ag-Salz*, $C_{14}H_{11}ON_2Ag$. — *Hg-Salz*, $C_{14}H_{11}ON_2HgCl$. — *Äthoxymethylenbenzimidazol*, $C_{10}H_{12}ON_2$. Darst. analog aus o-Phenylendiamin u. *Äthoxyessigsäure*, weiße Nädelchen aus h. W. mit Tierkohle, F. 152°. — *Ag-Salz*, $C_{10}H_{11}ON_2Ag$. — *Hg-Salz*, $C_{10}H_{11}ON_2HgCl$. — *Methoxymethylenbenzimidazol*, $C_9H_{10}ON_2$. Die wss. ammoniakal. Lsg. der Schmelze ergibt nach starkem Einengen gelbe Nadeln, F. aus h. W. u. Tierkohle 137°. Die *Ag-* u. *Hg-Salze* sind den bisher beschriebenen ähnlich, desgleichen die *Hg-* u. *Ag-Salze* des *Anhydroxanilids* (IV) (Darst. nach Hübner, Liebigs Ann. **209** [1881]. 370). — *Ag-Salz* des *Lophins*, $C_{21}H_{15}N_2Ag$. Einleiten von trockenem NH_3 in ein Lösungsgemisch der Base in A. mit wss. konz. $AgNO_3$. Der gallertige Nd. wird nach Aufkochen nach einigen Stdn. durch Schwarzbandfilter filtriert, mit h. A. gewaschen u. bei 106—110° getrocknet (Analysenvorschrift). Ein Hg-Salz war nicht erhältlich. — *2-Chlortolimidazol*, $C_8H_7N_2Cl$ (V). 4-std. Kochen von gereinigtem trockenem *2-Chlor-4,5-diamido-1-toluol* mit 100%ig. HCO_2H unter Rückfluß, nach Dest. der unverbrauchten Säure wird in A. mit Tierkohle gekocht u. aus dem Filtrat die Verb. unter Rühren mit W. unter NH_3-Zusatz gefällt. Weißer, asbestähnlicher Körper aus W., F. 191°. — *1,2-Naphthimidazol*, Darst. nach O. Fischer u. H. Wreszinsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** [1892]. 2714. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_7N_2Ag$. — *Hg-Salz*, $C_{11}H_7N_2HgCl$. — *Imidazol* (*Glyoxalin*). Darst. nach O. Wallach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 645. — *Co-Salz*, $C_6H_6N_4Co$. Aus der neutralen Lsg. des Co-Salzes mit der alkal. Lsg. der Base im Überschuß; nach Zusatz von NH_3 Kochen u. 48 Stdn. stehen lassen. Der mit h. W. gewaschene, schleimige, rotviolette, nicht völlig rein zu erhaltende Nd. wird bei 120° getrocknet. — *Zn-Salz*, $C_6H_6N_4Zn$. Fällung der wss. ammoniakal. Lsg. von $Zn(NO_3)_2$ mit der alkal. Lsg. der Base u. Weiterbehandlung nach Aufkochen wie beim Co-Salz. Das Zn-Salz ist weiß. (Monatsh. Chem. **49**. 385—400. Wien, Univ.) Herzog.

Praphulla Chandra Guha und **Satyendra Kumar Roy-Choudhury**, *Heteroringbildungen mit Thiocarbohydrazid.* III. *Reaktionen von substituierten Thiocarbohydraziden.* (II. vgl. Guha u. Dey, C. **1926**. I. 2691.) *Phenylthiocarbohydrazid*, $C_7H_{10}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (I). Aus Hydrazinhydrat u. Phenyldithiocarbazinsäuremethylester in A. Tafeln aus A. F. 149—150°. L. in A., Eg., Pyridin, Alkalien, wl. in Chlf., Aceton, Bzl., HCl. $C_7H_{10}N_4S + HCl$. Tafeln, F. 181°. — *m-Tolyldithiocarbazinsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. Aus m-Tolylhydrazin mit CS_2, KOH u. Äthylbromid in A. Tafeln aus A. F. 99°. Liefert mit Hydrazinhydrat in absol. A. *m-Tolylthiocarbohydrazid*, $C_8H_{12}N_4S$, schwach bräunliche Tafeln aus A., F. 163—164° (Zers.). L. in Alkali. — *1,1-Methylphenyldithiocarbazinsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot SC_2H_5$. Analog der m-Tolylverb. dargestellt, wird durch Dest. im Vakuum gereinigt. Gibt mit Hydrazinhydrat in absol. A. *1,1-Methylphenylthiocarbohydrazid*, $C_8H_{12}N_4S$, Tafeln aus A., F. 228—229° (Zers.). — *Benzaldehydphenylthiocarbohydrazon*, $C_{14}H_{14}N_4S$. Aus I u. Benzaldehyd. Tafeln aus Essigsäure. F. 185°. — *p-Nitrobenzaldehydphenylthiocarbohydrazon*, $C_{14}H_{13}O_2N_5S$. Tafeln aus Essigsäure. F. 192° unter Rotfärbung. — *Zimtaldehydphenylthiocarbohydrazon*, $C_{16}H_{16}N_4S$. Hellgelbe Tafeln aus Essigsäure. F. 167—198° (so im Original. D. Ref.). — *Salicylaldehydphenylthiocarbohydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_4S$. Nadeln aus A. F. 206° (Zers.). — *p-Nitrobenzaldehyd-m-tolylthiocarbohydrazon*, $C_{15}H_{15}O_2N_5S$. Hellgelbe Tafeln aus Essigsäure. F. 165—166°. — *Acetonphenylthiocarbohydrazon*, $C_{10}H_{14}N_4S$. Tafeln aus Aceton. F. 162°. — *2-Phenyl-5-phenylhydrazino-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{12}N_4S$. Aus Benzaldehydphenylthiocarbohydrazon durch Kochen mit überschüssiger $FeCl_3$-Lsg. Orangefarbige Nadeln aus A. F. 172°. Unl. in Säuren u. Alkalien. — *2-Cinnamyl-5-phenylhydrazino-1,3,4-thiodiazol*, $C_{16}H_{14}N_4S$. Analog aus Zimtaldehydphenylthiocarbohydrazon. Dunkelrote Tafeln aus A. F. 173°. — *2-p-Nitrophenyl-5-phenylhydrazino-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_5S$. Goldgelbe Tafeln aus Essigsäure. F. 263—264°. — *2-Phenylhydrazino-6,7-benzo-1,3,4-thioheptadiazin*, $C_{14}H_{12}N_4S$. Aus I u. o-Chlorbenzaldehyd in A. Schwach gelbe Tafeln aus Essigsäure. F. 195°. — *Phenylhydrazon des 2,3-Phenanthro-6-keto-1,4,5-oxdiazins*, $C_{21}H_{14}ON_4$. Aus Phenanthrenchinon u. I in Essigsäure. Tafeln aus Nitrobenzol. F. > 300°. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung. — *m-Tolylhydrazon*, $C_{22}H_{16}ON_4$. Analog aus m-Tolylthiocarbohydrazid. Tafeln aus Nitrobenzol. F. > 295°. — *Phenylhydrazon des 2,3-Acenaphtha-6-keto-1,4,5-oxdiazins*, $C_{16}H_{12}ON_4$. Aus Acenaphthenchinon u. I. Schwarze Nadeln aus Pyridin. F. > 300°. — *Phenylhydrazon des 3,4-Phenanthro-7-keto-1,2,5,6-heptaoxtriazins*, $C_{21}H_{15}ON_5$. Aus Phenanthrenchinonmonoxim u. I in Essigsäure. Tafeln aus Nitrobenzol. F. > 300°. — *Phenylhydrazon des 2,3-Isatino-6-keto-1,4,5-thiodiazins*, $C_{15}H_{11}N_5S$. Aus Isatin u. I. Rote Krystalle aus Essigsäure. Wird von 260° an braun, schm. nicht bis 300°. — *Acetessigesterphenylthiocarbohydrazon*, $C_{13}H_{18}O_2N_4S$. Aus Acetessigester u. I in sd. A. Tafeln aus A. F. 115—116°. — *1-Carbothiophenylhydrazido-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{12}ON_4S$. Aus dem Hydrazon oder dessen Komponenten in absol. A. bei Ggw. von $NaOC_2H_5$. Tafeln aus Bzl. F. 142° (Zers.). — *2-Phenylhydrazino-5,8-dimethyl-1,3,4-octathiodiazin*, $C_{13}H_{16}N_4S$. Aus Acetonylaceton u. I. Tafeln aus Essigsäure. F. 230° (Zers.). — *2-Phenylhydrazino-5-phenyl-1,3,4-thiodiazol*, $C_{15}H_{14}N_4S$. Aus I u. ω-Bromacetophenon. Tafeln aus A. F. 199°. — *Hydrazon des 2,5-Diketo-4-phenyltetrahydro-1,3,4-thiodiazins*, $C_9H_{10}ON_4S$. Aus I u. Chloressigester. Hellbraune Tafeln aus verd. A. F. 152—153°. Ll. in HCl. — *Benzalderivat*, $C_{16}H_{14}ON_4S$. Gelbe Nadeln aus A. F. 158°. — *2-Salicylaldehydhydrazon*, $C_{16}H_{14}O_2N_4S$. Aus Chloressigester u. Salicylaldehydphenylthiocarbohydrazon in A. Tafeln aus A. + Pyridin. F. 220°. Gibt beim Kochen mit mäßig starker HCl das *Hydrazon* $C_9H_{10}ON_4S$, Krystalle aus W., F. 247—248° (Zers.). *Benzalhydrazon*, $C_{16}H_{14}ON_4S$. (Die beiden letzten Verbb. sollten nach den im Original angegebenen Formeln mit obigem Hydrazon u. Benzalderivat ident. sein. D. Ref.) Aus Benzaldehydphenylthiocarbohydrazon. Tafeln aus A. F. 189° (Zers.). — *Salicylaldehydhydrazon des 2-Keto-4,5-diphenyl-dihydro-1,3,4-thiodiazins*, $C_{22}H_{18}ON_4S$. Aus Salicylaldehydphenylthiocarbohydrazon u. ω-Bromacetophenon. Schokoladenbraune Nadeln aus Essigsäure. F. 221°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 149—61.) Ostertag.

Praphulla Chandra Guha und **Satyendra Kumar Roy-Choudhury**, *Heteroringbildungen mit Thiocarbohydrazid.* IV. *Reaktionen des 1-Phenylthiocarbohydrazids* (III. vgl. vorst. Ref.). *2-Phenylhydrazino-1,3,4-thiodiazol*, $C_8H_8N_4S$. Aus I (vgl. vorst. Ref.) u. 100%ig. HCO_2H. Tafeln. F. 220° (Zers.). — *1-Phenyl-5-acetylthiocarbohydrazon*, $C_9H_{12}ON_4S$. Aus I u. k. Acetanhydrid. Tafeln aus A. F. 172—173° (Zers.). —

2-Phenylhydrazino-5-thio-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol, $C_8H_8N_4S_2$. Aus CS_2 u. I mit alkoh. KOH. Krystalle aus HCl. F. 127° (Zers.). *Disulfid*, $C_{16}H_{14}N_8S_4$. Bldg. mit $FeCl_3$. Rote Nadeln aus A. F. 237° (Zers.). — Einw. von $COCl_2$, Acetylchlorid u. Benzoylchlorid auf I liefert das Hydrochlorid der Base. — *2-Phenylhydrazino-5-oxy-6,7-benzo-8-keto-1,3,4-octathiodiazin*, $C_{15}H_{12}O_2N_4S$. Aus Phthalylchlorid u. I in sd. Bzl. Tafeln aus Essigsäure. F. 206° (Zers.). — *2-Phenylhydrazino-5-oxy-7-keto-6,7-dihydro-1,3,4-heptathiodiazin*, $C_{10}H_{10}O_2N_4S$. Aus Malonylchlorid u. I. F. 202° (Zers.). Fast unl. in organ. Mitteln. — *2-Phenylhydrazino-5-sulfoxy-1,5,4,3-dithiobiazol*, $C_7H_8ON_4S_2$ (II). Aus Thionylchlorid u. I. Wird aus sd. Bzl. amorph erhalten, unl. in anderen Lösungsmm. F. 220° (Zers.). — *2-Benzalhydrazon des 4-Phenyl-5-ketotetrahydro-1,3,4-thiodiazols*, $C_{15}H_{12}ON_4S$. Aus Benzaldehydphenylthiocarbohydrazon in Bzl. mit Phosgen. Tafeln aus Bzl. F. 204—205°. — *2-Nitrobenzalhydrazon des 4-Phenyl-5-ketotetrahydro-1,3,4-thiodiazols*, $C_{15}H_{11}O_3N_5S$. Gelbe Tafeln aus A. + Pyridin. F. 258°. — *Phenylthiocarbohydrazidcarbophenylamid*, $C_{14}H_{15}ON_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (III). Aus I u. Phenylisocyanat in A. (1 Min. kochen). Tafeln aus Essigsäure. F. 209° (Zers.). — *Phenylthiocarbohydrazidcarbothiophenylamid*, $C_{14}H_{15}N_5S_2$ (IV). Analog mit Phenylsenföl. F. 173—174° (aus A.). — *Phenylmethylthiocarbohydrazidcarbothiophenylamid*, $C_{15}H_{17}N_5S_2$. Aus Phenylmethylthiocarbohydrazid u. Phenylsenföl. Tafeln aus verd. Pyridin. F. 219—220° (Zers.). — *m-Tolylthiocarbohydrazidcarbothiophenylamid*, $C_{15}H_{17}N_5S_2$. Tafeln aus Essigsäure. F. 160° (Zers.). — *1-Phenyl-2-phenylhydrazino-5-keto-4,5-dihydro-1,3,4-triazol*, $C_{14}H_{15}ON_5$. Aus III beim Kochen mit 20%ig. KOH. Nadeln aus verd. A. F. 244—245°. — *2-Phenylhydrazino-5-anilino-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{13}N_5S$. Aus IV beim Kochen mit 20%ig. KOH. Tafeln aus W. F. 199°. Ll. in HCl. Daneben entsteht *2-Phenylhydrazino-5-thiol-1,3,4-thiodiazol*, $C_8H_8N_4S_2$, Tafeln aus A., F. 258—259°; das entsprechende *Disulfid*, $C_{16}H_{14}N_8S_4$. (Sollte mit obigem Disulfid vom F. 237° Zers. ident. sein. D. Ref.), ist unl. in organ. Mitteln, unkrystallisierbar, F. 205° (Zers.), die *Triacetylverb.*, $C_{14}H_{14} \cdot O_3N_4S_2$, ist krystallin., F. 206 bis 207°. — *2,5-Diketotetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_2H_2O_2N_2S$. Aus IV durch Erhitzen mit starker HCl. Nadeln aus A. F. 222°. — *Verb.* $C_{28}H_{23}N_{10}O_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot S—]_2$. Aus III mit $FeCl_3$. Rote Nadeln aus Essigsäure. F. 198—199°. — *2-Anilino-5-phenylazo-1,3,4-thiodiazol*, $C_{14}H_{11}N_5S$. Aus IV u. $FeCl_3$ oder aus 2-Phenylhydrazino-5-anilino-1,3,4-thiodiazol u. H_2O_2. Rote Nadeln aus A. + Pyridin. F. 256—257°. — *2-Phenylhydrazino-4,5-dihydro-1,3-thiazol*, $C_9H_{11}N_3S$. Aus Phenyldithiocarbazinsäuremethylester u. Äthylendiamin. Krystalle aus Pyridin. F. 223°. — *1-Phenyl-2,3-benzo-5-thioldihydro-1,4,6-triazin*, $C_{13}H_{11}N_3S$. Analog mit o-Phenylendiamin bei 130—140°. Krystalle aus Essigsäure. F. 292—293°. *Acetylverb.*, $C_{15}H_{13}ON_3S$. F. 203—204°. *Disulfid*, $C_{26}H_{20}N_6S_2$. Gelb, sintert bei 230°, schm. nicht bis 300°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 163—74. Dacca, Univ.) Ostertag.

II $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot \overset{\overset{N}{\|}}{C} \cdot \overset{\overset{NH}{|}}{S} \cdot SO$

Anton Kailan und **Yehia Mohammed Diab**, *Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monoaminobenzoesäuren und der 1- und 2-Pyridincarbonsäuren in Glykol und Glycerin.* Vff. haben die Veresterungsgeschwindigkeiten der 3 *Monoaminobenzoesäuren* sowie der *1-* u. *2-Pyridincarbonsäuren* mit HCl als Katalysator bei 25° in absol. u. W.-haltigem *Glykol* wie in W.-freiem *Glycerin*, die der m- u. p-Aminobenzoesäuren u. der 2-Pyridincarbonsäure auch in W.-haltigem Glycerin gemessen (Titration mit Barytlauge u. Phenolphthalein). Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten vom W.-Geh. (w) des Mittels u. dem Überschuß der Konz. der HCl über die der organ. Säure bzw. ihres Esters (C'), die sogenannte „freie" HCl, wurde für die 3 letztangeführten Säuren durch die Formel:

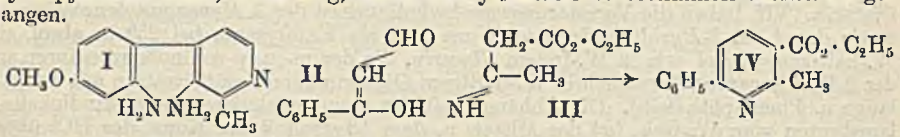
$$\frac{1}{k} = \alpha + \frac{\beta}{C'} + \frac{\gamma}{C'^2} + \left(\delta + \frac{\varepsilon}{C'} + \frac{\zeta}{C'^2}\right) w$$

(α, β, γ, δ, ε, ζ zahlenmäßig angeführte Konstanten) in gegebenem Gültigkeitsbereich dargestellt. Diese Geschwindigkeitskonstanten nehmen durchwegs sowohl in absol. als W.-haltigem Glykol u. Glycerin rascher zu als die Konzz. der gesamten u. „freien" HCl. Für den Wert von $C' = 1/3$ sind bei $w = 0{,}03$ die Geschwindigkeitskonstanten der m- u. p-Aminobenzoesäuren, sowie der 2-Pyridincarbonsäure in A. um 20—30%, die der Anthranilsäure um 70%, die der 1-Pyridincarbonsäure um 130% größer als in Glykol, bei $w = 0{,}7$ hingegen die der 3 ersteren Säuren um 35—50% kleiner. Bei der Anthranilsäure u. den Pyridincarbonsäuren sind die Konstanten in Glykol kleiner

als in Glycerin, bei den übrigen Säuren aber größer. Der ster. Einfluß der Aminogruppe in o-Stellung ist in Glykol größer, in Glycerin kleiner als in A. Unter gleichen Bedingungen sind die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten bei der 2-Pyridincarbonsäure in Glykol u. Glycerin ca. 4-mal, in A. nur etwa 2-mal größer als die der 1-Pyridincarbonsäure. Bei Verwendung W.-freier Medien muß auch die Chlorhydrinbldg. berücksichtigt werden, für die indes nur die „freie" Säure maßgebend ist u. deren Ausmaß argentometr. ermittelt wurde. (Tabellen.) (Monatsh. Chem. **49**. 316—46.) Herz.

Anton Kailan und **Emil Krakauer**, *Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoesäuren in Äthylenglykol und der Naphthoesäuren in Glycerin.* In Anlehnung an die in früheren Arbeiten (vgl. C. **1927**. II. 2661 u. vorst. Ref.) geübte Methodik wurden die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der durch HCl katalysierten Veresterung der 3 *Nitrobenzoesäuren* in *Glykol* u. der α- u. *β-Naphthoesäure* in *Glycerin* bei 25° ermittelt u. durch Intrapolationsformeln als Funktionen der W.- (*w*) u. HCl-Konz. (*c*) dargestellt. In W.-armem Glycerin u. Glykol, sowie in W.-reicherem Glycerin nehmen diese Konstanten proportional der HCl-Konz. zu, rascher noch in Übereinstimmung mit früheren Befunden in W.-reicherem Glykol. Für die Werte $c = {}^1/_6$ u. $w = 0{,}065$ ist das Verhältnis der monomolekularen Konstanten der *Benzoesäure* zu jenen der o-, m- u. p-Nitrobenzoesäuren u. der α- u. β-Naphthoesäure für A. 1 : 0,054 : 0,57 : 0,70 : 0,39 : 1,00, in Glykol für die 3 erstgenannten Säuren 1 : 0,038 : 0,69 : 0,79, in Glycerin 1 : 0,068 : 0,63 : 0,80 : 0,61 : 0,93. Somit ist die ster. Hinderung durch o-Substitution bei Glycerin kleiner, in Glykol größer als in A. Es wird daher entgegen dem sonstigen Verh. die o-Nitrobenzoesäure in Glycerin rascher verestert als in Glykol. Die Veresterungsgeschwindigkeiten sind bei geringem W.-Geh. in beiden Medien kleiner als in A., bei größerem W.-Geh. hingegen größer wegen der besonders stark verzögernden Wrkg. des W. in A. Bei der unter den Versuchsbedingungen prakt. vollkommenen Veresterung ist die Wiederverseifung nicht zu berücksichtigen. Bei den Naphthoesäuren in Glycerin verläuft bei 183° die Selbstveresterung wie bei den bisher geprüften Säuren als „sesquimolekulare" Rk. Die Konstanten in ca. 2 Moll. W. im Liter enthaltenden Glycerin sind um rund 20% kleiner als in absol. Glycerin. In letzterem sind die Konstanten bei der α-Naphthoesäure 9-mal, bei der β-Naphthoesäure 11-mal kleiner als bei der Benzoesäure. Daraus wird geschlossen, daß letztere in Glycerin von 183° stärker als die α- u. β-Naphthoesäure dissoziiert ist, sofern es sich bei der Selbstveresterung wesentlich um eine $H^{\cdot}$-Katalyse handelt. Die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbldg. in Glycerin u. Glykol bei 25° erfolgt gemäß den Befunden von Kailan u. Goitein (l. c.). (Tabellen.) (Monatsh. Chem. **49**. 347—84. Wien, Univ.) Herz.

Ernst Späth und **Georg Burger**, *Über eine Synthese von Pyridinderivaten.* Zwecks Synthese des Alkaloids *Harmin* aus seinem Vorprod. (I) wurde *Benzoylacetaldehyd* (II) mit *Aminocrotonsäureester* (III) kondensiert. Statt des erwarteten 2-Methyl-4-phenylpyridin-3-carbonsäureäthylesters wurde jedoch der *2-Methyl-6-phenylpyridin-3-carbonsäureäthylester* (IV) erhalten, dessen Abbau- u. Oxydationsprodd. beschrieben werden. Diese Synthese weist im Gegensatz zu der von Hantzsch, die stets zu Dihydropyridinen führt, einen Weg, direkt zu Pyridinderivv. bestimmter Konst. zu gelangen.



Versuche. *2-Methyl-6-phenylpyridin-3-carbonsäureäthylester,* $C_{15}H_{15}O_2N$ (IV). Kondensation von II (aus dem nach Claisen u. Meyerowitz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** [1889]. 3274, erhaltenen Na-Salz von II durch Zers. mit HCl in Eiswasser u. Ausätherung) mit III (Darst. nach Michaelis, Liebigs Ann. **366** [1909]. 337) in absol. A., Krystalle aus verd. A., F. 46—46,5°. — *Pt-Doppelsalz,* $(C_{15}H_{15}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. F. aus A. 201—203°. — *2-Methyl-6-phenylpyridin-3-carbonsäure,* $C_{13}H_{11}O_2N$. Verseifung von IV mit h. 10%ig. KOH u. Eindampfen der mit HCl angesäuerten Lsg., F. 196°. — *Chlorhydrat,* $C_{13}H_{12}O_2NCl$. F. 288° (Zers.), sublimiert bei 10 mm u. 180°. — Identifizierung von IV durch Überführung von IV bzw. seines Chlorhydrats in *2-Methyl-6-phenylpyridin* (vgl. Scholtz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28** [1895]. 1726) durch Dest. mit CaO. Das erhaltene Öl (Kp.$_{10}$ 130—150°) gibt in A. ein *Pikrat,* F. aus A. 136—137°. — *Pt-Doppelsalz,* $(C_{12}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. F. aus A. 200—201°. — *Au-Doppelsalz,* F. 150 bis 151°. — *6-Phenylpyridin-2,3-dicarbonsäure,* $C_{13}H_{15}O_4N$, durch Oxydation von IV

in sehr verd. KOH mit 3%ig. $KMnO_4$-Lsg., Krystalle aus Ä., F. 148—150°. Spaltet bei weiterem Erhitzen leicht CO_2 ab unter Bldg. von IV. Bei der trockenen Dest. mit CaO ergibt sich in der Fraktion über 300° *α-Phenylpyridin*, identifiziert durch sein *Pikrat*, F. 169—170°. (Monatsh. Chem. **49**. 265—70. Wien, Univ.) Herzog.

T. Ukai und **H. Akiya**, *Oxydation von bromierten Chinolinen mittels Kaliumpermanganat.* (Vgl. C. **1928**. II. 53.) *6- u. 8-Bromchinolin, 8-Methyl-5-bromchinolin u. 8-Methyl-7-bromchinolin* werden durch $KMnO_4$ zu *Chinolinsäure* oxydiert. Allerdings sind diese Verbb. resistenter als die nicht kernbromierten. Beim 6-Bromchinolin wurde außerdem eine noch nicht bei 300° schm. N-freie Säure erhalten. (Journ. pharmac. Soc. Japan **48**. 82.) Lindenbaum.

Shin-ichiro Fujise, *Untersuchung der Dekahydrochinolinderivate.* II. *Über den Hofmannschen Abbau des Dekahydrochinolins.* (I. vgl. C. **1928**. II. 667.) Für die durch Hofmannschen Abbau des 8-Oxydekahydrochinolins entstandene Base wurden l. c. 2 mögliche Formeln angegeben, je nachdem der N-Rest am Cyclohexankern oder an der Seitenkette haften geblieben ist. Um diese Konst.-Frage zu lösen, hat Vf. den Hofmannschen Abbau der beiden *Dekahydrochinoline* selbst untersucht. Bleibt der N-Rest am Kern haften, so sind 2 stereoisomere Basen I. zu erwarten. Bleibt der N-Rest jedoch an der Seitenkette haften, so müssen cis- u. trans-Dekahydrochinolin dieselbe Base (II. oder III.) liefern. Da in Wirklichkeit verschiedene Basen entstehen, so verläuft der Abbau sehr wahrscheinlich unter Bldg. von I. Diese Auffassung wird auch dadurch gestützt, daß durch Hydrierung dieser Basen wieder verschiedene Prodd. erhalten werden. Da bei der Hydrierung der rohen Basen weniger als 1 H_2 aufgenommen wird, ist anzunehmen, daß beim Hofmannschen Abbau ein Teil der quart. Basen in CH_3OH u. N-Methyldekahydrochinolin zerfällt. — Von den beiden hydrierten Basen, nach obigem *o-Dimethylaminopropylcyclohexane*, wurde die trans-Verb. wieder dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Dem erhaltenen KW-stoff C_9H_{16} sollte Formel IV. oder V. zukommen. V. ist bekannt, wurde zum Vergleich dargestellt u. erwies sich als völlig verschieden von dem Abbau-KW-stoff. VI., aus dem Hydrierungsprod. von II. oder III. zu erwarten, ist ebenfalls bekannt u. besitzt andere Eigg. Für den Abbau-KW-stoff würde demnach Formel IV. verbleiben.

I. $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_2 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array}$

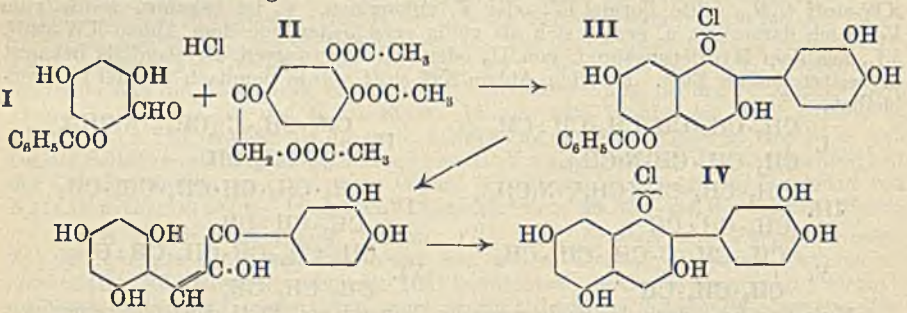
III. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH:CH \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH:CH \end{array}$

V. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$

Versuche. Bzgl. der Hydrierung des Chinolins mit Pt (1. Mitt.) ist bemerkenswert, daß die H-Absorption im Verlauf der Rk. merklich schneller wird. — *trans-N-Methyldekahydrochinolinjodmethylat.* Mit CH_3J u. Alkali. F. 276°. — Das daraus mit AgCl dargestellte *Chlormethylat* lieferte ein *Chloroplatinat*, aus W., F. 255—256°, u. ein *Chloroaurat*, F. 172—173°. — *Base* $C_{11}H_{21}N$ (I.). Voriges Jodmethylat in W. oder 50%ig. A. mit Ag_2O schütteln, Filtrat durch Vakuumdest. von W. u. A. befreien, Rückstand unter at-Druck dest., ausäthern usw. Kp. 204—205°, nach Reinigung über das Pikrat 206°. Absorbiert Br in Eg., reduziert $AuCl_3$. *Pikrat*, $C_{17}H_{24}O_7N_4$, Rechtecke aus verd. A. oder Aceton, F. 101—102°. — *trans-o-Dimethylamino-n-propylcyclohexan*, $C_{11}H_{23}N$. Durch Hydrierung von I. (Rohprod.) in Ä. (+ Pt oder Pd). Es wurden nur ca. 76% des berechneten H aufgenommen. Nach Reinigung über das Pikrat Kp. 207°, $D.^{20}_4$ 0,8551, $n_D^{20} = 1,46036$. *Pikrat*, $C_{17}H_{26}O_7N_4$, Blätter aus A., F. 114,5—115,5°. *Chloroaurat*, $(C_{11}H_{24}N)AuCl_4$, rechteckige Krystalle aus verd. A., F. 146—147°. *Jodmethylat*, $C_{12}H_{26}NJ$, dargestellt in Aceton (schließlich bei 50°), Krystalle aus Aceton-Essigester, F. 185°. Das *Chlormethylat* lieferte ein *Chloroaurat*, $(C_{12}H_{26}N)AuCl_4$, Tafeln aus A., F. 94—95°. — *KW-stoff* C_9H_{16} (IV.). Aus vorigem Jodmethylat u. Ag_2O wie oben, Destillat mit verd. HCl behandeln, ausäthern, Prod. schließlich über Na dest. Kp. 154,5—155,5°, $D.^{19}_4$ 0,8162, $n_D^{19} = 1,4541$. Gibt auch mit Äthylnitrit u. HCl kein Nitrosochlorid. — Aus der HCl-Lsg. wurden $(CH_3)_3N$ als Chloroaurat u. o-Dimethylaminopropylcyclohexan als Pikrat isoliert. — *Δ^1-n-Propylcyclohexen* (V.). Cyclohexanon mit C_3H_7MgBr in 1-Oxy-1-propylcyclohexan übergeführt, dieses dehydratisiert. Kp. 155—156°, $D.^{19}_4$ 0,8240, $n_D^{19} = 1,4564$. Gibt

mit Äthylnitrit u. HCl leicht ein *Nitrosochlorid*, aus Essigester, F. 104°, u. dieses mit Piperidin ein *Nitrolpiperidid*, $C_{14}H_{26}ON_2$, aus CH_3OH, F. 128°. — *cis-N-Methyldekahydrochinolinjodmethylat*, $C_{11}H_{22}NJ$. Aus dem über das Hydrobromid u. Benzoylderiv. (dieses mit konz. HCl im Rohr auf 150° erhitzen) gereinigten cis-Dekahydrochinolin mit CH_3J u. Alkali. Rechteckige Krystalle mit 1 H_2O aus W., wasserfrei aus absol. A., F. 260°. — Das *Chlormethylat* lieferte ein *Chloroaurat*, $(C_{11}H_{22}N)AuCl_4$, federartige Krystalle aus verd. A., F. 223°, u. *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{22}N)_2PtCl_6$, Nadeln, F. 254°. — Abbau vorigen Jodmethylats ergab eine Base (I.) vom Kp. 213—214°. *Pikrat*, $C_{17}H_{24}O_7N_4$, Würfel aus verd. A., F. 135—138°. — *cis-o-Dimethylamino-n-propylcyclohexan*. Wie oben. Hier wurden nur ca. 60% des berechneten H aufgenommen. Kp. 214—216°. *Pikrat*, $C_{17}H_{26}O_7N_4$, kalkspatförmige Krystalle aus A., F. 173°. *Chloroaurat*, $(C_{11}H_{24}N)AuCl_4$, aus verd. A., F. 132°. *Jodmethylat*, $C_{12}H_{26}NJ$, Blätter aus Aceton, F. 186°. Das *Chlormethylat* lieferte ein *Chloroaurat*, $(C_{12}H_{26}N)AuCl_4$, Blätter aus W. oder verd. A., F. 130° (Zers.). (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 185—95.) Lindenbaum.

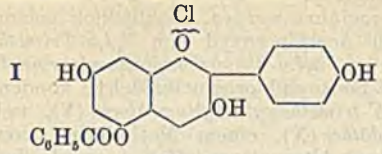
Alexander Robertson und **Robert Robinson**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus. XV. Die Synthese des Cyanidinchlorids mit Hilfe von O-Benzoylphloroglucinaldehyd.* (XIV. vgl. C. **1928**. I. 350.) Im Gegensatz zur Synthese von Anthocyanidinen aus ihren Methyläthern mit HJ-Phenol, wobei leicht unreine Prodd. entstehen, verläuft die Rk. mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd überaus glatt. So liefert dieser z. B. mit den acetylierten Derivv. substituierter ω-Oxyacetophenone in Essigester oder Essigester-A. mit HCl unter Verlust der Acetylgruppen während der Kondensation oder Krystallisation benzoylierte Anthocyanidine. Die Benzoyloxygruppe lät sich durch wss.-alkoh. NaOH verseifen, u. durch Nachbehandlung mit HCl entsteht das Anthocyanidin. Die weiter unten beschriebene Synthese des *Cyanidinchlorids* verläuft nach folgendem Schema:

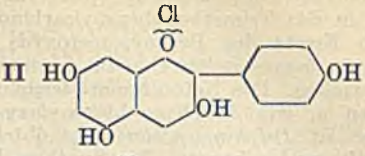


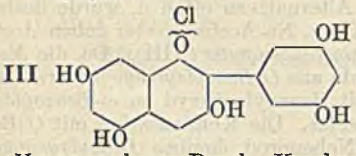
Versuche. Aus ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon mit K-Acetat u. Acetanhydrid hergestelltes *ω,3,4-Triacetoxyacetophenon*, $C_{14}H_{14}O_7$ (II), aus Methylalkohol, F. 95°, liefert mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd (I) in Essigester-A., durch HCl kondensiert, *5-O-Benzoylcyanidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_7Cl$, $1^1/_2$ H_2O (III), dunkelrote, biegsame Nadeln, löst sich in A. zu einer rotblauen Lsg., welche beim Verdünnen nicht violett wird. (Unterschied von Benzoylpelargonidin, -paeonidin u. -malvidin.) Das Chlorid gibt mit 8% wss.-alkoh. NaOH unter Luftausschluß verseift, *Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl,H_2O$ (IV), dünne, braune Nadeln. Ein Vergleich mit einem Präparat natürlicher Herkunft erbrachte vollkommene Übereinstimmung des synthet Prod. Anschließend verteidigen Vff ihre Cyanidinchloridformel gegen Angriffe von Malkin u. Nierenstein (C. **1928**. I. 2399), welche die Formulierung als 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavyliumchlorid abgelehnt haben. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 1526—32.) Taube.

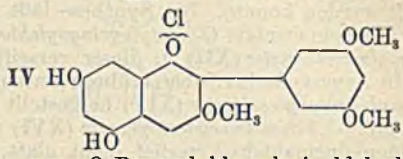
Alexander Robertson, Robert Robinson und **Iro Sugiura**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus. XVI. Die Synthese des Pelargonidinchlorids mit Hilfe von O-Benzoylphloroglucinaldehyd.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von O-Benzoylphloroglucinaldehyd u. ω-4-Diacetoxyacetophenon in Essigester mit HCl führt zu *3,7,4′-Trioxy-5-benzoyloxyflavyliumchlorid* (*5-O-Benzoylpelargonidinchlorid*) (I) u. weiter durch Verseifung zu *Pelargonidinchlorid* (II). Die Farbrkk. von I entsprechen denjenigen von Pelargonenin u. Pelargonin u. deuten an, daß Pelargonenin ein 5- oder 7-Glucosid ist. Nach den bekannten Methoden konnte IV leicht synthetisiert werden. Entmethylierung mit HJ führte nicht zu dem gesuchten III,

welches wegen der Klarstellung der Funktionen des 4'-Hydroxyls bei den Rkk. des Delphinidins von Interesse wäre.



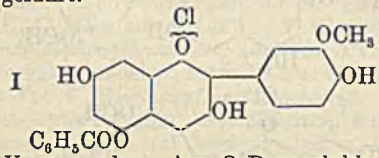


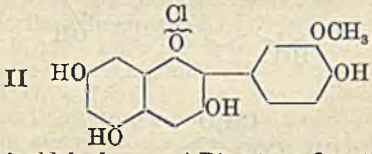




Versuche. Durch Kondensation von O-Benzoylphloroglucinaldehyd mit ω,4-Diacetoxyacetophenon bei Zimmertemp. *5-O-Benzoylpelargonidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_6Cl$, $1^1/_2$ H_2O (I), rechteckige Platten mit blauem Oberflächenglanz, in A. violette Lsg. Die Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH unter Luftausschluß liefert *Pelargonidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_5Cl$, H_2O (II), aus 3% HCl prismat. Nadeln, aus Methylalkohol-HCl fast rechteckige, längliche Prismen. Aus Orcin durch Methylierung mit Dimethylsulfat oder aus Na-α,γ-Dimethoxyacetessigester u. 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid *ω,3,5-Trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_4$. Kp.$_{751}$ 227—228°, aus PAe., F. 42°, *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_4N_3$ aus A., F. 149—149,5°. Hieraus mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd *7-Oxy-5-benzoyloxy-3,3',5'-trimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{25}H_{21}O_7Cl$, 2 H_2O, u. mit O-Triacetylphloroglucinaldehyd *5,7-Dioxy-3,3',5'-trimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{18}H_{17}O_6Cl$, $^1/_2H_2O$ (IV), braunviolette flache Prismen. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 1533 bis 1537.) TAUBE.

Shinzo Murakami und **Robert Robinson**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus.* XVII. *Die Synthese des Paeonidinchlorids mit Hilfe von O-Benzoylphloroglucinaldehyd.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von O-Benzoylphloroglucinaldehyd mit ω,4-Diacetoxy-3-methoxyacetophenon wurde *5-O-Benzoylpaeonidinchlorid* (I) gewonnen u. durch Verseifung in *Paeonidinchlorid* (II) übergeführt.

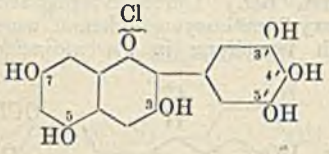


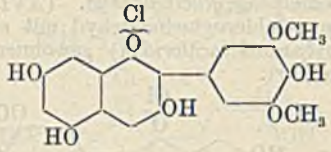


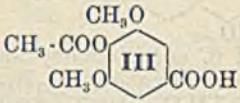
Versuche. Aus O-Benzoylphloroglucinaldehyd u. ω,4-Diacetoxy-3-methoxyacetophenon in Essigester mit HCl *5-O-Benzoylpaeonidinchlorid*, $C_{23}H_{17}O_7Cl$ (I), scharlachrote Nadeln mit $^1/_2$ H_2O u. grüne Prismen mit 3 H_2O. Durch Verseifung mit wss.-alkoh. 8% NaOH *3,5,7,4'-Tetraoxy-3'-methoxyflavyliumchlorid* (*Paeonidinchlorid*), $C_{16}H_{13}O_6Cl$ (II), braune, prismat. Nadeln mit 1 H_2O, aus 1% HCl braune Krystalle u. aus A. mit HCl gelbbraune Rhomboeder mit $1^1/_2$ H_2O. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 1537—41.) TAUBE.

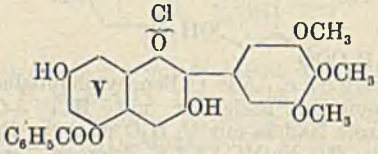
William Bradley und **Robert Robinson**, *Eine Synthese von Pyryliumsalzen des Anthocyanidintypus.* XVIII. *Eine Synthese des Malvidinchlorids.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) GATEWOOD u. ROBINSON (X. Mitt.) haben für das *Malvidinchlorid* die Formel II vorgeschlagen, aufzufassen als Dimethyläther des Delphinidinchlorids I. ANDERSON u. NABENHAUER (C. **1927**. I. 616) haben aus Isabellatrauben ein Pigment isoliert, welches sie für ident. mit WILLSTÄTTER u. ZOLLINGERS Oenin hielten, u. welches sie zur O-Acetylsyringasäure (III) abbauen konnten Dies ist mit Formel II nur dann zu vereinbaren, wenn das Oenidin malvidinhaltig ist. Dieses ist von KARRER u. WIDMER (C. **1927**. I. 1601) auch bestätigt worden, u. für den 3',5'-Dimethyläther des Delphinidins der Name Syringidin vorgeschlagen worden. Vff. konnten durch Synthese die Identität dieser Verb. mit WILLSTÄTTERS Malvidin erbringen, u. behalten aus dem Grunde die alte Bezeichnung bei. Die Synthese wurde wie folgt in Angriff genommen: Benzoylessigester u. Benzoylperoxyd gaben *Benzoylbenzoyloxyessigester* (VI), die Überführung in Benzoylcarbinol verlief jedoch mangelhaft. Ebenso

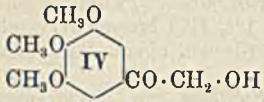
konnte der *3,4,5-Trimethoxybenzoylbenzoyloxyessigester* (VII) u. *ω-Benzoyloxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon* (VIII) weder mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd kondensiert, noch in das Trimethoxybenzoylcarbinol übergeführt werden. Schließlich gelang es, durch Ersatz des Benzoylsuperoxyds durch Acetylperoxyd den *3,4,5-Trimethoxybenzoylacetoxyessigester* (IX) zu gewinnen u. zu *3,4,5-Trimethoxybenzoylcarbinol* (IV) zu verseifen. Das Keton konnte leicht mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd kondensiert werden u. gab *3,7-Dioxy-5-benzoyloxy-3',4',5'-trimethoxyflavyliumchlorid* (V), welches weiter zu *Delphinidinchlorid-3',4',5'-trimethyläther* (X), einem Methyläther von II, verseift werden konnte. Die Synthese läßt zwei Alternativen offen u. wurde deshalb durch folgende ersetzt: *O-Acetylsyringoylchlorid* (XI) u. Na-Acetessigester geben *Acetylsyringoylacetessigester* (XII) u. dieser verseift *Syringoylessigester* (XIII). Da die Ester nicht in Acyloxyderivv. überzuführen waren, wurde aus *O-Benzylsyringoylchlorid* (XV) *O-Benzylsyringoylessigester* (XIV) hergestellt u. mit Benzoylperoxyd zu *ω-Benzoyloxy-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon* (XVI) umgesetzt. Die Kondensation mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd verlief nicht glatt, als Nebenprod. konnte *Benzylsyringoylcarbinol* (XVII) isoliert werden. Die Oxydation mit Pb-Tetraacetat gab *Di-(benzylsyringoyl)-bernsteinsäureäthylester* (XVIII). Die Umsetzung von Diazomethan u. XV gab *ω-Diazo-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon* (XIX) u. dieses unter N_2-Entw. *ω-Acetoxy-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon* (XX). Dieses konnte mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd zu *Benzoylmalvidinchlorid* (XXI) kondensiert werden u. schließlich zum *Malvidinchlorid* (II) verseift werden, welches in seinen Eigg. mit dem Prod. von Willstätter u. Mieg ident. war. Die Rkk. einiger ähnlich gebauter Flavyliumsalze zeigen, daß das Malvin ein Malvidin-5- oder -7-diglucosid ist. — XIV konnte zu *4-Benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon* (XXII) verseift werden u. dieses wie oben in *5,7,4'-Trioxy-3',5'-dimethoxyflavyliumchlorid* (XXIII) übergeführt werden. Schließlich aus O-Acetylsyringoylchlorid u. Na-α,γ-Dimethoxyacetessigester *4-Oxy-ω,3,5-trimethoxyacetophenon* (XXIV) u. weiter wie oben *7,4'-Dioxy-5-benzoyloxy-3,3',5'-trimethoxyflavyliumchlorid* u. *5,7,4'-Trioxy-3,3',5'-trimethoxyflavyliumchlorid* (XXV). Dieses, ein Malvidin-3-methyläther, ist ident. mit Hirsutidin aus Primula hirsuta von Karrer u. Widmer.

I 

II 





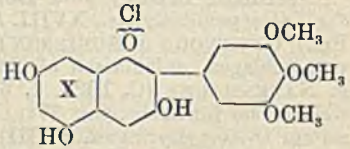


VI $C_6H_5CO\cdot CH(C_6H_5COO)\cdot COOC_2H_5$

VII $C_6H_2(OCH_3)_3\cdot CO\cdot CH(OOC\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$

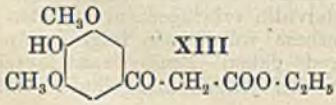
VIII $C_6H_2(OCH_3)_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot COC_6H_5$

IX $C_6H_2(OCH_3)_3\cdot CO\cdot CH(OOC\cdot CH_3)\cdot COOC_2H_5$

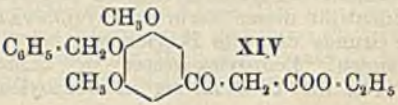


$C_6H_2(OOC\cdot CH_3)(OCH_3)_2\cdot COCl$ XI

$C_6H_2(OOC\cdot CH_3)(OCH_3)_2\cdot CO\cdot CH(OC\cdot CH_3)\cdot COOC_2H_5$ XII



XIII



XIV

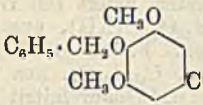
XV $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot COCl$

XVI $C_6H_5 \cdot CH_2OC_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

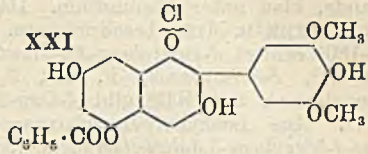
XVII $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$

XVIII $[C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(COO \cdot C_2H_5) \cdot]_2$

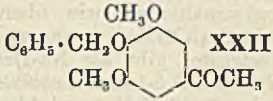
XIX $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CHN_2$



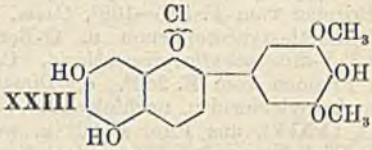
XX



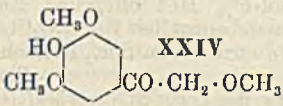
XXI



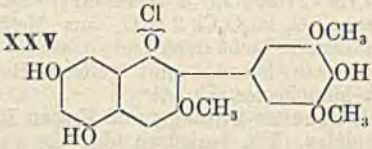
XXII



XXIII



XXIV



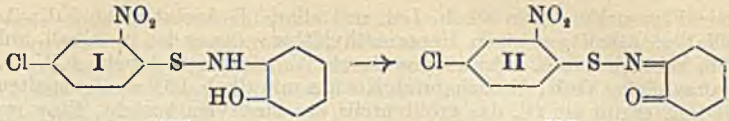
XXV

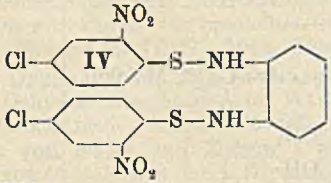
Versuche. Aus Benzoylperoxyd u. Na-Benzoylessigester *Benzoylbenzoyloxyessigester*, $C_{18}H_{16}O_5$ (VI), aus PAe. F. 61°. *3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester*, aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid u. Acetessigester hergestellt, gibt als K-Deriv. mit Benzoylperoxyd *3,4,5-Trimethoxybenzoylbenzoyloxyessigester*, $C_{21}H_{22}O_8$ (VII), aus Methylalkohol, F. 107°, u. dieser mit W. auf 200° erhitzt, *ω-Benzoyloxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{18}H_{18}O_6$ (VIII), aus Methylalkohol, F. 98—100°. Aus 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester u. Acetylperoxyd *Trimethoxybenzoylacetoxyessigester*, $C_{16}H_{20}O_8$ (IX), aus Methylalkohol, F. 88°. Hieraus mit h. 10%ig. H_2SO_4 *ω-Oxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_5$ (IV), aus Bzl.-PAe., F. 87—88°, mit Phenylhydrazin *3,4,5-Trimethoxyphenylglyoxaldiphenylhydrazon*, aus wss. Pyridin, F. 137—138°. IV liefert mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd in Ä.-HCl u. nachfolgender Verseifung mit 10% NaOH *3,5,7-Trioxy-3',4',5'-trimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{18}H_{17}O_7Cl, H_2O$ (X), aus wss. alkoh. HCl dunkelrote Prismen. Syringasäure, aus 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure u. 98% H_2SO_4 hergestellt, gibt mit Acetanhydrid u. Pyridin acetyliert, die *Acetylverb.* $C_{11}H_{12}O_6$, aus Bzl., F. 187°, u. weiter mit PCl_5 *O-Acetylsyringoylchlorid*, $C_{11}H_{11}O_5Cl$ (XI), aus Bzl.-PAe. F. 126°. Aus dem Chlorid u. Na-Acetessigester *O-Acetylsyringoylacetessigester*, $C_{17}H_{20}O_8$, (XII), aus Methylalkohol, F. 114°, u. weiter mit wss. NH_3-NH_4Cl *Syringoylessigester*, $C_{13}H_{16}O_6$ (XIII), aus Methylalkohol, F. 92°, in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine leuchtend grüne Färbung, welche über Oliv nach Rotbraun umschlägt. Aus Syringasäuremethylester u. Benzylchlorid in methylalkoh. KOH *4-Benzyloxy-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester* (*O-Benzylsyringaester*), $C_{17}H_{18}O_5$, aus 95% A., F. 71°. Aus der Säure u. Benzylchlorid *O-Benzylsyringasäure*, $C_{16}H_{16}O_6$, aus W. oder verd. A., F. 157°, u. hieraus mit PCl_5 *O-Benzylsyringoylchlorid*, $C_{16}H_{15}O_4Cl$ (XV), aus PAe., F. 45°, *Amid*, $C_{16}H_{17}O_4N$, aus A., F. 152°. Aus dem Chlorid u. Na-Acetessigester *O-Benzylsyringoylacetessigester*, $C_{22}H_{24}O_7$, aus Methylalkohol, F. 97—102°, u. weiter mit NH_3-NH_4Cl *O-Benzylsyringoylessigester*, $C_{20}H_{22}O_6$ (XIV), aus Methylalkohol, F. 67°. *Cu-Deriv.*, $C_{40}H_{42}O_{12}Cu$, aus Bzl. grüne Nadeln vom F. 212°. Aus dem K-Deriv. des O-Benzylsyringoylacetats mit Benzoylperoxyd u. nachfolgender Verseifung mit W. bei 160—170° *ω-Benzoyloxy-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{24}H_{22}O_6$ (XVI), aus Methylalkohol, F. 105°. Benzylsyringoylessigester gibt mit Pb-Tetracetat in Eg. *Di-(O-benzylsyringoyl)-bernsteinsäureäthylester*, $C_{40}H_{40}O_{12}$ ($C_{40}H_{38}O_{12}$?) (XVIII), aus Methylalkohol, F. 173 bis 176°. Aus Benzylsyringoylchlorid u. Diazomethan in Ä. *ω-Diazo-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (XIX), aus Bzl.-PAe., citronengelbe Tafeln vom F. 122—123° (Zers.); sd. verd. wss.-alkohol. H_2SO_4 gibt *O-Benzylsyringoylcarbinol* (XVII), aus Bzl. F. 85—86°, *Diphenylhydrazon*, F. 131°, Sintern bei 110°. Das Diazo-

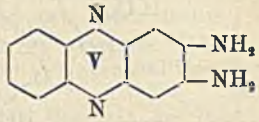
keton liefert mit Eg. auf 60—70° erhitzt *ω-Acetoxy-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{19}H_{20}O_6$ (XX), aus PAe. F. 60,5—61°. Hieraus mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd in Essigester-HCl *5-Benzoylmalvidinchlorid*, $C_{24}H_{19}O_8Cl$, $2^1/_2$ H_2O (XXI), aus Methylalkohol-10% HCl olivgrüne Prismen mit goldenem Reflex. Durch Verseifung mit 10% NaOH unter Luftausschluß *Malvidinchlorid*, $C_{17}H_{15}O_7Cl$, H_2O (II), flache, rhomb. Prismen oder Tafeln, rot im durchfallenden Licht, grüner Reflex in trockenem Zustande, blau unter Lösungsmm. Das Prod. erwies sich als ident. mit dem von Willstätter u. Mieg beschriebenen. Benzylsyringoylessigester, liefert mit W. auf 175—180° erhitzt *4-Benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{17}H_{18}O_4$ (XXII), aus PAe. F. 60—61°, *Semicarbazon*, F. 166°, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 192—193°. Die Debenzylierung mit HBr gibt *4-Oxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{10}H_{12}O_4$, aus PAe. F. 117°. Aus Benzyloxydimethoxyacetophenon, $NaOC_2H_5$ u. Isoamylnitrit *Isonitroso-4-benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon*, $C_{17}H_{17}O_5N$, aus PAe. u. wenig Chlf. gelbe Prismen vom F. 107—108°, *Oxim*, aus verd. A. F. 141—142°. Aus 4-Benzyloxy-3,5-dimethoxyacetophenon u. O-Benzoylphloroglucinaldehyd wie oben *5,7,4'-Trioxy-3',5'-dimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{17}H_{15}O_6Cl$, H_2O (XXIII), hexagonale, rotbraune Prismen vom F. 280°. *α,γ*-Dimethoxyacetessigester gibt als Na-Deriv. mit Acetylsyringoylchlorid u. nachfolgender Verseifung *4-Oxy-ω,3,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_5$ (XXIV), aus PAe. F. 90° u. weiter wie oben mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd *5,7,4'-Trioxy-3,3',5'-trimethoxyflavyliumchlorid* (*Malvidinchlorid-3-methyläther*), *Benzoylderiv.*, $C_{25}H_{21}O_8Cl$, $2\ H_2O$, aus Methylalkohol-8% HCl olivgrüne Rhomben, im durchfallenden Licht dunkelrot, u. weiter wie oben debenzoyliert $C_{18}H_{17}O_7Cl$, $^1/_2$ H_2O (XXV), violette Prismen mit gelbem Reflex. (Journ. chem. Soc., London **1928**. 1541—69. Manchester, Univ.) Taube.

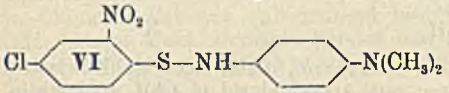
Erich Gebauer-Fülnegg und **Eugen Rieß**, *Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden.* Vff. berichten über die aus *Chlornitrophenylschwefelchlorid* einerseits u. *o-Aminophenol*, *o-* u. *p-Phenylendiamin* u. *asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin* andererseits gebildeten Schwefelanilide u. ihr Verh. bei der Oxydation. *4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-oxyanilid* (I) läßt sich in analoger Weise wie das p-Isomere zu einer um 2 H-Atome ärmeren Verb., dem *Chlornitrophenyl-o-chinonschwefelimin* (II), oxydieren. Mit p-Phenylendiamin wurde das Dianilid III erhalten, das durch Einw. von Oxydationsmitteln sowie auch beim längeren Kochen mit Eg. oder Aceton in ein swl. rotgefärbtes Prod. überging. Sehr langes Kochen mit Eg. lieferte außerdem noch ein violett gefärbtes, tiefer schm. Prod. Beim Chlorieren der roten Verb. wurden *Chlornitrobenzolsulfochlorid* u. NH_4Cl erhalten. Sowohl für das rote als auch für das violette Prod. wird von Formulierungen vorläufig Abstand genommen. Einw. von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf *o-Phenylendiamin* führt außer zu dem Dianilid IV zum *2,3-Diaminophenazin* (V), das in Form seines salzsauren Salzes gewonnen wurde. IV geht durch Oxydation bzw. beim längeren Kochen mit Eg. ebenfalls in ein rotes, bisher noch nicht formuliertes Prod. über. Aus Chlornitrophenylschwefelchlorid u. *asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin* entstand das Anilid VI, das je nach der Art des angewandten Oxydationsmittels verschiedene Prodd. ergab. Einw. von konz. HNO_3 auf VI liefert das salpetersaure Salz VII (X = NO_3), rote Nadeln, aus verd. HNO_3; es zeigte die Eigg. eines bas. Farbstoffs, färbt Schafwolle u. gebeizte Baumwolle. Die auf der Faser erzeugte Färbung wird jedoch durch sd. W. leicht wieder zers. Aus der alkoh. Lsg. des roten Farbstoffs konnte mit NH_3 ein amorpher brauner Körper abgeschieden werden, in dem die freie Base (VII, X = OH) vorliegt. Das so gewonnene Prod. ist ident. mit der beim Kochen des salpetersauren Salzes oder bei der Oxydation von VI mit H_2O_2 gefaßten Verb. Mit HCl, *Weinsäure* oder *Oxalsäure* werden Farbsalze zurückgebildet, die jedoch nicht isoliert werden konnten, sondern nur durch Farbumschläge festzustellen waren. Einw. von wss. CrO_3 auf die Lsg. des Anilids VI in Aceton ließ einen rotbraun gefärbten, chromhaltigen Körper entstehen, der sich mit HNO_3 in das salpetersaure Salz VII (X = NO_3) umwandeln ließ u. beim Kochen mit W. oder beim Behandeln mit Alkalien die freie Base VII (X = OH) ergab. Letztere Verb. bildete sich auch bei der Oxydation von VI in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7$.

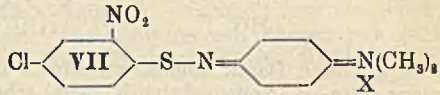
Versuche. (Mitbearbeitet von **O. Strakosch**.) *4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-oxyanilid*, $C_{12}H_9O_3N_2ClS$ (I), beim Kochen einer äth. Lsg. von *4-Chlor-2-nitrophenylschwfelchlorid* mit *o-Aminophenol*; rotbraune Krystalle, aus Chlf., F. 143°. Die Lsg. von I in h. Eg. liefert bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ einen roten, amorphen Nd., der nach dem Reinigen mit CS_2 bei 134—135° schm., ll. in Eg., Ä., Aceton u. Chlf., fast unl. in Bzn. u. Bzl. Mit Perhydrol in alkal. Lsg. bildet sich dasselbe Oxydations-







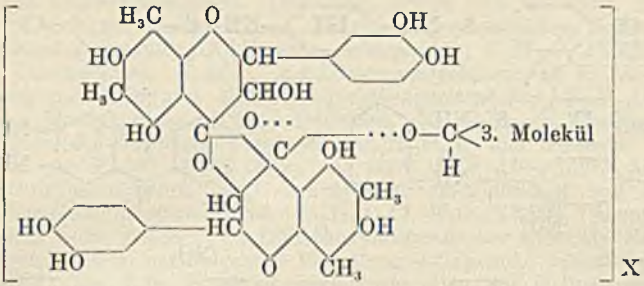




prod., das sich aus der mit W. stark verdünnten Lsg. durch Ausschütteln mit Ä. gewinnen ließ u. bei der Analyse gut stimmende Werte für das *4-Chlor-2-nitrophenyl-o-chinonschwefelimin*, $C_{12}H_7O_3N_2ClS$ (II), ergab. — *Symm. Bis-[4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl]-1,4-diaminobenzol*, $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2S_2$ (III), aus dem Schwefelchlorid mit *p-Phenylendiamin*, Krystalle, aus Aceton u. Essigsäureäthylester, F. 212°. Bei der Oxydation von III in Aceton mit einer Lsg. von $Na_2Cr_2O_7$ in konz. HCl, oder mit Perhydrol in Aceton bzw. Eg. erhielten Vff. einen hellrot gefärbten, amorphen Körper, der unter Zers. bei 264—270° schm. u. auch beim 1-std. Kochen von III mit überschüssigem Eg., Aceton, alkoh. KOH oder mit starken Säuren beobachtet wurde. Dagegen konnte beim längeren Kochen im offenen Becherglas ein dunkelvioletter, aus Eg. in Warzen krystallisierender Körper vom F. 212° (Zers.) erhalten werden. Das rote Oxydationsprod. wird durch Chlor in *4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid* (Nadeln, aus PAe., F. 75°) u. NH_4Cl gespalten. — *Symm. Bis-[4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl]-1,2-diaminobenzol*, $C_{18}H_{12}O_4N_4Cl_2S_2$ (IV) aus dem Schwefelchlorid u. *o-Phenylendiamin*, rote Nadeln, aus Ä., F. 181°. Mit höher sd. Lösungsmm., z. B. Bzl. entstanden Umwandlungsprodd. von IV, deren Konst. noch aufgeklärt werden muß. Neben den Nadeln vom F. 181° wurde ein in Ä. unl. gelber Nd. erhalten, der nach dem Auskochen mit W. beim längeren Stehen rubinrot gefärbte Nadeln abschied, die sich über 340° zersetzten. Sie wurden als das *salzsaure Salz des 2,3-Diaminophenazins* erkannt. Kochen mit Alkali überführt in das in gelben Nadeln krystallisierende *2,3-Diaminophenazin*, $C_{12}H_{10}N_4$ (V). Bei der Oxydation von IV in Eg. mit $Na_2Cr_2O_7$ entstehen rotgelbe Krystalldrusen aus Tetrachloräthan, F. 172°. Dasselbe Prod. bildet sich beim längeren Kochen mit Eg. — *1-Dimethylamino-4-[4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl]-aminobenzol*, $C_{14}H_{14}O_2N_3ClS$ (VI), aus dem Schwefelchlorid mit *asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin* in Bzn., braunrote Nadeln, aus Ä., F. 152°. Mit konz. HNO_3 entstehen feine rote Nadeln, aus verd. HNO_3, F. 102°. Die Analyse ergab Werte, die mit denen für die Formel $C_{14}H_{13}O_5N_4ClS$ (VII, X = NO_3) in guter Übereinstimmung standen. Die *freie Base* $C_{14}H_{14}O_3N_3ClS$ (VII, X = OH) konnte dargestellt werden aus der alkoh. Lsg. des salpetersauren Salzes mit NH_3, oder durch Kochen mit W., bzw. Alkalien, ferner durch Oxydation des Anilids VI mit H_2O_2 in saurer Lsg.; braune Krystalle, aus Bzl., Zers. bei 186°. Die Lsg. des Anilids in Aceton lieferte mit einer wss. Lsg. von überschüssiger, freier CrO_3 einen roten, in fast allen organ. Lösungsmm. unl. Nd., der beim Erwärmen mit HNO_3 wieder in das salpetersaure Salz (VII, X = NO_3) überging; im sauren Filtrat konnte das Chrom als $Cr(OH)_3$ nachgewiesen werden. Kochen mit W. oder Zusatz von Alkali bewirkt Abscheidung der Base (VII, X = OH); letztere bildete sich ferner beim Versetzen einer Lsg. des Anilids VI mit $Na_2Cr_2O_7$. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II b 137. 31—40. Monatsh. Chem. 49. 31—40.) Hillger.

A. Heiduschka und **B. Bienert**, *Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes.* II. (I. vgl. C. 1928. I. 431.) Für das *Kakaorot*, $[C_{34}H_{21}O_{13}]_x$, schlagen die Vff. jetzt nachstehende Formel vor. Als Deriv. des 3',4',3,5,7-Pentaoxy-6,8-dimethyl-2,3-dihydroflavons gibt

es folgende Flavonrkk.: 1. in alkoh. Lsg. mit alkoh. K-Acetat einen Nd.; 2. mit Dimethylsulfat u. Alkali nur einen Heptamethyläther; dieser ist in Alkali unl., liefert aber wahrscheinlich mit K-Äthylat eine durch W. leicht zersetzliche K-Verb.; 3. mit Phenylhydrazin eine Verb., die sich durch Kochen mit alkoh. HCl wieder spalten läßt. — Zinkstaubdest. ergibt ein Öl, das größtenteils aus Mesitylen besteht, Einw. von H_2O_2 einen gelbbraunen, bei 170—180° sich zersetzenden Körper. Gestützt wird obige



Formel durch Darst. folgender Derivv.: 1. der *Acetylverb.*, deren Acetylzahl zwischen einer Octa- u. Nonaacetylverb. liegt, erhalten mit Acetylchlorid u. Chlf. u. Pyridin, amorphes, schwach bräunlichgelbes Pulver, das sich bei 210—215° zers., 2. der *Benzoylverb.*, einem schwach gelblichen, leichten Pulver vom Zers.-Punkt 219—220° — beide Derivv. von erheblicher Löslichkeit —, 3. der *Methyläther.* Von diesen fällt der Heptamethyläther (I), hellbraunes Pulver vom Zers.-Punkt 213—216°, bei der Darst. aus. Der aus der Mutterlauge von I beim Ansäuern ausfallende Nd. enthält ein in Aceton ll. braunes Methylderiv. (II) vom Zers.-Punkt 215°, vermutlich ein Gemisch eines Trimethyläthers mit einem Pentamethyläther, u. ein in Aceton wl. dunkelbraunes Methylderiv. (III), das noch schwächer methyliert ist. (Journ. prakt. Chem. [2] **119.** 199—208.) Bloch.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Braecke, *Die Verwendung der hydrolysierenden Fermente zur Auffindung und zum Studium von Glucosiden.* Zusammenfassender Vortrag vor der Pharmazeutischen Gesellschaft. (Journ. Pharmac. Belg. **10.** 463—66. 479—82. 495—98.) Ohle.

Arao Itano und **Satiyo Arakawa**, *Untersuchungen über Bakterienkatalase.* Auf Cellulose wurde kräftige Katalase bei 65° beobachtet; bei Glucose als Nährboden trat bei 56° keine Wrkg. ein. Die [H⁺] stieg in 48 Stdn. bei 65° von p_H 6,75 auf p_H 4,98. Bei 23° waren die Veränderungen sehr klein. Die O_2-Entw. ist nach 3—4 Min. am lebhaftesten u. wird nach 10 Min. konstant. Bei p_H 8,64 wurde das Optimum der O_2-Entw. erzielt. Saure Rk. hat eine größere Depression zur Folge als alkal. 72 Stdn. alte Kulturen waren am wirksamsten. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. **3.** 505—28.) Trénel.

Zoltán I. Kertész, *Über die Entwicklung der Mutasewirkung in keimender Gerste.* Die an einer auf $p_H = 6,4$ gepufferten *Acetaldehyd*lsg. gemessene Mutasewrkg. von Hefe erwies sich den verwendeten Hefemengen proportional; eine Rk.-Konstante konnte nicht berechnet werden. Anhaltspunkte für die Schützschen Regeln ließen sich nicht ermitteln. In keimender Gerste nimmt die Mutasewrkg. proportional der Keimungsdauer zu. Die in ruhender Gerste ermittelte Mutation scheint auf nicht enzymat. Rkk. zurückzuführen zu sein. Während die Mutasewrkg. vom 12. bis zum 18. Tage in den Wurzeln stark abnahm, wurde in den Blattkeimlingen in derselben Zeit eine erhebliche Zunahme der Mutase konstatiert. (Ztschr. physiol. Chem. **176.** 144—50. Stockholm, Univ.) Guggenheim.

Rudolf Weidenhagen und **Biman Bihari Dey**, *Zur Kenntnis der Takasaccharase.* II. (2. Mitt. *über Takafermente.*) (I. vgl. C. **1928.** II. 455.) Es wird ein neuer Beitrag zur Saccharasespezifität durch Gegenüberstellung von Takasaccharase mit einer Saccharase aus obergäriger Bierhefe gegeben. Die Unterss. erstrecken sich zunächst auf die Rohrzuckerspaltung durch Takasaccharase u. durch Hefesaccharase

im Vergleich zum monomolekularen Verlaufe, auf die Raffinosespaltung durch die gleichen Enzyme u. auf Hemmungserscheinungen. Es ergibt sich, daß ein Beweis für das Vork. einer reinen Glucosaccharase bisher sicher nicht erbracht ist u. daß Takasaccharase nennenswert nur durch α-Glucose gehemmt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1928**. 242—61.) RÜHLE.

E. Lagrange, *Vitellase und das Milieu von Besredka.* Die Koagulation von Eigelb durch verschiedene Vibrionen nach DERKATSCH kann nicht zur Unterscheidung derselben dienen. Es handelt sich um eine Veränderung der p_H-Konz.; sowie diese $p_H = 7$ überschreitet, tritt Koagulation ein. Die von BESREDKA beschriebene Eigelbkoagulation wird durch eine besondere Diastase, die *Vitellase*, hervorgerufen. (Compt. rend. Soc. Biologie **97** [1927]. 1044. Alexandrie [Egypte], Labor. bacter.) REWALD.

Carl Oppenheimer, *Das Atmungsferment und der oxydative Abbau.* Überblick über die Dehydrierungstheorie von WIELAND u. die Schwermetalltheorie von WARBURG. (Münch. med. Wchschr. **75**. 981—86. Berlin.) LOHMANN.

Hans von Euler und **Zoltán I. Kertécz**, *Zur Kenntnis der Peptidasen.* Die Spaltung von *Glycylglycin* durch Glycerinextrakt aus Schweinsdarm wird durch Chinin- u. Chinidinsulfat nur unbedeutend beeinflußt. Anilin u. Glykokoll hemmen stark, NH_3 hemmt nicht, Borsäure hemmt sehr stark. Die Spaltung von *Alanylglycin* wird durch Glykokoll wie durch α-Alanin gehemmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**. 1525—29. Stockholm, Univ.) HESSE.

E_2. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und **D. J. Perietzeanu**, *Über die Mengenverhältnisse von Kalium und Natrium in den Pflanzen.* (Vgl. C. **1927**. I. 1156. **1928**. I. 80.) Das Verhältnis K/Na schwankt in den untersuchten Pflanzen zwischen 3—1000. Vf. glaubt, daß K/Na bei Landpflanzen stets größer als 1 ist. (Ann. Science agronom. Française **45**. 86—88.) TRÉNEL.

P. Bourcet und **A. Fourton**, *Über die chemische Natur der Digitalissäure.* (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1577—78. — C. **1928**. II. 793.) GUGGENHEIM.

J. R. Hosking und **W. F. Short**, *Über das ätherische Öl von Podocarpus ferrugineus.* (Vgl. HOSKING, C. **1928**. I. 2668.) Aus teils im Herbst, teils im Frühjahr gesammelten Blättern u. Endzweigen genannter, in Neuseeland heim. Conifere („Mirofichte") wurde durch Dampfdest. das äth. Öl gewonnen. Das gelbliche Herbstöl (Ausbeute 0,09%) zeigte $D._4^{25}$ 0,9602, $n_D^{25} = 1,4922$, $[\alpha]_{5461}^{25} = +32,97^0$, SZ. 1,3, EZ. 1,7, nach Acetylierung 17,6. Durch fraktionierte Dest. wurden isoliert: 1. *d-α-Pinen*, Kp.$_{763}$ 156 bis 157°, $D._4^{15}$ 0,8620, $n_D^{15} = 1,4663$, $[\alpha]_{5461}^{15} = +47,48^0$. 2. *Limonen + Dipenten*, Kp. 174—176°, $n_D^{14} = 1,4771$, $[\alpha]_{5461}^{15} = +38,42^0$. 3. *Cineol*, Kp.$_{754}$ 175,5—176°, $n_D^{20} = 1,4582$. 4. *d-Cadinen*, Kp.$_{10}$ 129—131°, $D._4^{15}$ 0,9193, $n_D^{15} = 1,5065$, $[\alpha]_{5461}^{15} = +11,68^0$. 5. Ein Diterpen $C_{20}H_{32}$, welches Vff. *Miren* nennen, Kp.$_{0,6}$ 151—152°, Krystalle aus Ä.-A., F. 102—104°, $[\alpha]_{5461}^{15} = +27,15^0$ in Chlf. (3%ig.), $D._4^{121,1}$ 0,9199, $n_D^{121,1} = 1,4890$. Gibt mit HCl-Gas in Ä.-Eg. ein *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{33}Cl$, Nadeln aus Lg., F. 97—98°, opt.-inakt., aus welchem mit sd. alkoh. KOH opt.-inakt. Miren regeneriert wird. In den Mutterlaugen des Hydrochlorids wurde kein isomeres Diterpen aufgefunden. Ungefähre Zus. des Herbstöls in %: 36 d-α-Pinen, 27 Miren, 12 Cadinen, 5 Limonen + Dipenten, 2 Cineol, 5 Harze, 13 unbestimmt u. Verlust. — Während der Dampfdest. des Herbstöls ging wenig eines festen, amorphen Prod. über, beständig gegen alle Agenzien, nur l. in h. NaOH, daraus mit Säuren anscheinend unverändert fällbar. In dem wss. Destillat wurden *Essig-* u. *Isovaleriansäure* nachgewiesen. — Das Frühlingsöl (Ausbeute 0,14%) enthielt ca. 24% *d-α-Pinen*, 6% *d-Cadinen* u. 47% *Miren*. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**. 834—38. Auckland [Neuseeland], Univ.) LB.

L. F. Hawley, **L. C. Fleck** und **C. A. Richards**, *Die Wirkung des Zerfalls auf die chemische Zusammensetzung des Holzes.* Beim Zerfall von Splintholz von zwei harten u. zwei weichen Hölzern durch eine Weiß- u. eine Braunfäule werden die Pentosane des Holzes zuerst angegriffen u. schneller fortgeschafft als die Hexosane. Die hydrolysierten Anteile der Cellulose werden dabei schneller angegriffen als die ursprünglichen Bestandteile. — Man nahm an, daß die die Weißfäule verursachenden Pilze vorzugsweise Lignin angreifen, jedoch greift *Polystictus hirsutus* Cellulose ebenso an wie die Pilze der Braunfäule. Die beiden Weichhölzer enthalten mehr Cellulose als die Harthölzer, die dagegen mehr Pentosane aufweisen. (Ind. engin. Chem. **20**. 504—07. Madison.) MICHEEL.

E₅. Tierphysiologie.

Archibald Garrod, *Der Platz der Biochemie in der Medizin.* Kurze geschichtliche Übersicht über die Entw. der Biochemie, Bedeutung der Biochemie für die Diagnose u. Behandlung der Krankheiten, Bedeutung der biochem. Instst. für die Forschung. (Brit. med. Journ. **1928**. I. 1099—1101. London, Middlesex Hosp.) MEIER.

Hanns Baur, *Über die Wirkung des synthetischen Thyroxins beim Menschen mit gesteigerter Schilddrüsenfunktion.* (Vgl. C. **1928**. II. 64.) Verss. an n. u. hyperthyreot. Menschen mit synthet. *Thyroxin* (HOFFMANN-LA ROCHE). Normale Menschen zeigten eine deutliche Rk. hinsichtlich des Grundumsatzes u. eine leichte Allgemeinrk. (Pulssteigerung, subjektive Beschwerden). Der Grundumsatz der hyperthyreot. Menschen zeigte nach Thyroxin in ungefähr $^1/_3$ der Fälle eine Erhöhung in der Größenordnung der Befunde bei Normalen, jedoch mit zeitlich verändertem Ablauf. In $^2/_3$ aller Fälle blieb der Grundumsatz völlig unbeeinflußt, oder es kamen Senkungen von eigenartigem Verlauf zum Teil bis auf n. Werte zur Beobachtung. Es konnte allgemein keine Überempfindlichkeit hyperthyreot. Menschen gegen synthet. Tyroxin festgestellt werden. Verss. mit J-Mengen, welche den im angewandten Thyroxin enthaltenen entsprachen, ergaben an denselben Patienten die bekannte vorübergehende Senkung des Grundumsatzes u. aller übrigen Symptome. Dijodthyroxin verhielt sich wie Jodstearin, auch hinsichtlich der J-Wrkg. war kein prinzipieller Unterschied zwischen genuinen u. durch J hervorgerufenen Thyreotoxikosen. Die Thyroxinwrkg. bei Hyperthyreose ist bestimmt nicht als reine J-Wrkg. aufzufassen, das im Thyroxin enthaltene J kann jedoch an dem Fehlen der Grundumsatzerhöhung bzw. an dem Auftreten von Grundumsatzerniedrigung nach Thyroxin beteiligt sein. Verstärkte Empfindlichkeit gegenüber synthet. Thyroxin fand sich bei einer Reihe von Fettsüchtigen, sowie besonders bei Kranken mit vegetativer Labilität. Die Gewichtskontrollen an hyperthyreot. Kranken lassen auf beträchtliche Verschiebungen im Wasserhaushalt unter Thyroxin- u. unter J-Verbrauch schließen. (Dtsch. Arch. klin. Med. **160**. 212—32. München, Univ.) FRANK.

Igino Spadolini, *Über die physiopathologischen Bedingungen, die die Symptome beim Fehlen der Nebenschilddrüsen auslösen.* Vf. diskutiert die Theorien, die aufgestellt worden sind, um die Krankheitserscheinungen nach der Entfernung der Nebenschilddrüsen zu erklären u. widerlegt die Hypothese von PATON, daß es sich um eine Vergiftung mit Guanidin handele. Vf. weist nach, daß eine degenerative Veränderung sowohl der Darmschleimhaut als auch des Pankreas u. der Leber vorliegt. — Vf. erörtert dann, woher die großen Mengen Guanidin stammen können, die sich nach der Herausnahme der Nebenschilddrüsen in Blut u. Harn finden. Es kann 1. aus der Nahrung stammen, 2. durch eine bakterielle CO_2-Abspaltung aus dem Kreatin der Muskeln entstanden sein, 3. kann Cholin mit Harnstoff Guanidin ergeben, wie REISSER abgeleitet hat, 4. kann es aus Arginin (neben α-Amino-δ-oxyvaleriansäure) entstanden sein, 5. könnte durch verschiedene fermentative Spaltungen des Arginins ebenfalls Guanidin entstehen; endlich könnte das Guanidin durch Autolyse der Nucleoproteide bei den oben erwähnten degenerativen Veränderungen der Organe entstehen. (Archivio di Fisiologia **23** [1926]. 450—72. Sep. Florenz, Physiolog. Inst.) WILLSTAEDT.

Igino Spadolini, *Die adsorbierende Wirkung von Bariumsulfat gegenüber Darmtoxinen. Beobachtungen über die Pathogenese nach Entfernung der Nebenschilddrüsen.* Vf. bemerkte bei röntgenolog. Unterss. an Tieren, denen die Nebenschilddrüsen entfernt waren, daß der $BaSO_4$-Brei die charakterist. Symptome milderte. Es gelang, heftige Anfälle von Tetanie zu unterbrechen. Vf. führt diese Wrkg. auf die Adsorption der bei Parathyreoidektomie im Darm vorhandenen Toxine an das $BaSO_4$ zurück. — Er empfiehlt $BaSO_4$ zu klin. Verwendung bei partieller Insuffizienz der Nebenschilddrüse. (Bolletino della Societa Italiana di Biologia sperimentale **2** [1927]. 597—601. Sep. Cagliari, Physiolog. Laborat.) WILLSTAEDT.

E. Flatow und **M. Morimoto**, *Über den gefäßerweiternden Einfluß von kleinen Adrenalindosen, Wasser, hypotonischen Kochsalzlösungen sowie von Blut beim Hunde.* Kleine Adrenalindosen, dest. W. u. hypoton. NaCl-Lsg. erweitern die Gefäße der Hundeextremität. Hyperton. NaCl-Lsg. bewirkt geringe Kontraktion mit nachfolgender Dilatation. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 152—58. Berlin, Pharmakol. Inst.) MEIER.

E. Grafe und **F. Meythaler**, *Beiträge zur Kenntnis der Regulation der Insulinproduktion.* II. Mitt. *Die Wirkung von Kohlenhydraten (außer Traubenzucker) auf die Insulinabgabe.* (I. vgl. C. **1928.** I. 217.) In die Arteria pancreatico duodenal. injizierte Saccharide, Galaktose, Mannose, Lävulose, Maltose, Lactose, Saccharose, Dextrine, l. Stärke, bewirken, wie früher für Glucose gefunden, eine Hypoglykämie oder eine geringere Hyperglykämie als bei Injektion in die Arteria femoral., was als spezif. Reizwrkg. der Saccharide auf den Inselapp. des Pankreas aufgefaßt wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131.** 80—91. Würzburg, Med. u. Nervenklinik.) MEIER.

Leopold G. Dittel, *Über das Hypophysenpräparat Pituigan. Pituigan* erwies sich als leicht dosierbares Mittel von voller Wirksamkeit, Zuverlässigkeit u. Konstanz. (Wien. klin. Wchschr. **41.** 1057—58. Wien, Univ.) FRANK.

Meyer Bodansky und **Olie G. Dressler**, *Die Verteilung von Wasser und Cholesterin im Blut bei experimenteller Anämie.* Bei Hunden, die durch Phenylhydrazin oder Acetylphenylhydrazin anäm. gemacht sind, ist das Vol. der roten Blutkörperchen vermehrt, der Geh. an W. vermehrt, der Geh. an Cholesterin meist erhöht, der Geh. an Lecithin unregelmäßig geändert. (Quarterly Journ. of experimental Physiology **17** [1927]. 157—160. Sep. California, Stanford Univ. Dep. of Chem.) MEIER.

Frank P. Underhill und **Alice Dimick**, *Das Auftreten von Hyperglykämie nach subcutaner Injektion von Natriumarsenit beim Kaninchen.* Injektionen von As_2O_3 rufen beim Kaninchen bedeutende Blutzuckererhöhung ohne Glykosurie hervor. Die Leber solcher Tiere enthält nach Injektion sehr geringe Mengen Glykogen. (Journ. biol. Chemistry **76.** 163—70. New Haven, Yale Univ., Dep. of Pharmacol.) MEIER.

A. H. Andres, *Verschiebung des isoelektrischen Punktes der Erythrocyten in Zusammenhang mit ihrem Alter.* Wenn man den isoelektr. Punkt der Erythrocyten weißer Ratten in gepufferter 8%ig. Rohrzuckerlsg. bestimmt, so liegt er zwischen $p_H = 4{,}4—4{,}8$. Die p_H, bei der schon äußerlich sichtbare Agglutination eintritt, ist je nach dem Alter der Erythrocyten verschieden. Bei jungen Erythrocyten verschiebt sie sich nach der alkal. Seite. (Journ. für experimentelle Biologie u. Medizin 1927. Nr. **17.** 285—300. Sep. [russ.].) F. MÜLLER.

Hans Kleinmann, *Über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben.* I. Mitt. *Die Zustandsform des Calciums in Geweben und Gewebssäften.* Die Möglichkeiten der Zustandsform des Serumcalciums werden unter eingehender Besprechung der Literatur dargestellt. Das Ca kann als Ion in gesätt. u. übersätt. Lsg., als Komplexsalz, als Kolloid u. als Eiweißverb. vorliegen. Das Vorhandensein einer kolloiden Ca-, PO_4- oder CO_3-Verb. wird auf Grund von Kompensationsdialysen abgelehnt, bei denen sich alles PO_4 u. CO_3 als dialysabel erwies. Die von GASSMANN angenommene komplexe Ca-Verb. $\left[Ca\left(\begin{matrix}OPO_3Ca\\ \| \\ OPO_3Ca\end{matrix}\right)3\right]CO_3$ ist nicht bewiesen, da die zu der Annahme führenden Resultate auch bei Unters. „künstlicher Aschen", die eine solche Verb. nicht enthalten können, erhalten wurden. Bei Zusatz von $Ca_3(PO_4)_2$ als Bodenkörper findet eine Ausfällung von Ca statt. Genaue Analyse dieses Vorganges führt zu dem Schluß, daß diese Ausfällung als eine Animpfung einer übersätt. Calciumphosphatlsg. aufzufassen ist. Sekundär erfolgt eine Austauschabsorption mit CO_3 der Lsg., wodurch es zu einer weiteren Ausfällung von Ca kommt. Aus diesen Verss. wird geschlossen, daß die Verkalkung von zugrundegehenden Organen auf einem gleichen, durch die Bldg. von Krystallkeimen eingeleiteten Ausfällungsprozeß beruht. (Biochem. Ztschr. **196.** 98—143. Berlin, Chem. Abt. Pathol. Inst.) MEIER.

Hans Kleinmann und **I. Remesow**, *Über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben.* II. Mitt. *Untersuchung über die Acidität des Gewebes bei der dystrophischen Verkalkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die $[H^+]$ in von der Zirkulation ausgeschlossenen Nieren wird nach eintretender Nekrose u. Verkalkung im Verhältnis zur gesunden Niere alkal. Ob diese Rk.-Änderung auf primärer Alkalinisierung oder auf Fehlen der postmortalen Säuerung beruht, ist unentschieden. Die Bedeutung für die Bldg. von Krystallkeimen ist nicht ganz durchsichtig. (Biochem. Ztschr. **196.** 146—60.) MEIER.

Hans Kleinmann, *Über die Bedingungen der Kalkablagerung in tierischen Geweben.* III. Mitt. *Experimentelle Verkalkung durch Zuführung von Kalksalzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Zufuhr von $Ca^{\cdot\cdot}$ u. PO_4''' kommt es dann bei Kaninchen zu starken Verkalkungen der Niere, des Herzens, der Lunge, wenn abwechselnd saures oder alkal. Phosphatgemisch gefüttert oder injiziert wird. Säurezufuhr steigert Aus-

scheidung von $Ca^{\cdot\cdot}$ u. PO_4''', Alkaligabe hemmt etwas. Der Grund für die besondere Bevorzugung der genannten Organe dürfte darauf beruhen, daß eine besondere Konz.-Erhöhung der ausfallenden Ionen statthat. (Biochem. Ztschr. **196**. 161—76.) MEIER.

Otto Warburg und **H. A. Krebs**, *Über locker gebundenes Kupfer und Eisen im Blutserum.* Nach der Methode der Oxydationsbeschleunigung von Cysteinlsgg. (vgl. C. **1927**. II. 1987) wird der Geh. des menschlichen Serums an locker gebundenem Cu zu $1,2—4,8 \cdot 10^{-3}$ mg u. Fe zu $0,26—2,4 \cdot 10^{-3}$ mg im ccm Serum bestimmt. Im Serum anderer Tierarten finden sich ähnliche Mengen, nur bei Vögeln geringere. Nach Blutentnahme steigt bei der Gans der Geh. an Cu an, der Geh. an Fe sinkt. (Biochem. Ztschr. **190** [1927]. 143—49. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) MEIER.

Ernst Wiechmann und **Fritz Koch**, *Hat „Bayer 205" einen Einfluß auf den anaphylaktischen Schock?* „Bayer 205" hat bei gleichzeitiger oder vorhergehender Anwendung keine Wrkg. auf den nach Reinjektion des sensibilisierenden Serums erfolgenden anaphylakt. Schock. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 118—21. Köln, Med. Klinik Lindenburg.) MEIER.

K. Hoesch, *Über den Einfluß des Nahrungsfettes auf Acetonurie und Acidose beim Diabetes an Hand von Diafettversuchen.* Stoffwechselverss. an Menschen mit einem Diabetikerfett (*Diafett*). Es handelt sich um ein Triglycerid, dessen Säuren aus C_{11}- u. C_{13}-Gliedern bestehen. Die Darst. erfolgt durch Oxydation der nächsten Fettsäure mit gerader C-Kette. Der Glycerinanteil mit 16% ist höher als im Normalfett. Das Diafett besitzt einen unangenehmen Geschmack. Es konnte nur als Kochfett in feinverteilter Form in Gemüsen u. dgl. gegeben werden. Das Diafett wird im Organismus rasch verwertet, es wirkt antiketogen, bildet kein Aceton, keine patholog. Säuren u. wirkt günstig auf die Kohlenhydrattolerierung beim Diabetes. In einer Reihe von Fällen ließen sich Ketonurie u. Acidose beseitigen, eine Kohlenhydratbldg. aus diesem Fett ist unwahrscheinlich. Prakt. dürfte vorläufig dem Diafett keine Bedeutung zukommen. (Dtsch. Arch. klin. Med. **160**. 129—58. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

E. Kaufmann, *Über die blutzuckersenkende Wirkung von Phaseoluspräparaten. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von Geßner und Siebeck.* Vf. berichtet in Ergänzung der Arbeit von GESZNER u. SIEBECK (vgl. C. **1928**. II. 169) über gute Erfolge, die er seit Jahren bei der Behandlung von Diabetes mit *Phaseoluspräparaten* in Form von Tee, Dekokten u. Extrakten, erzielen konnte. (Münch. med. Wchschr. **75**. 1080 bis 1081. Köln.) FRANK.

Suzanne Ancel, *Wirkung verschiedener Gase auf das Hühnerei. CO verhält sich wie ein indifferentes Gas.* Die Entw. der Keimzelle von frisch gelegten Hühnereiern wird durch 8-tägigen Aufenthalt in einer CO-Atmosphäre ebensowenig beeinträchtigt, wie in einer Atmosphäre von H oder N. Giftige Gase dagegen hemmen, vernichten oder modifizieren den Verlauf der embryonalen Entw. je nach der Dauer der Einw. Bei einem bestimmten Grade der Vergiftung bildete sich nur das Blastoderm ohne embryonale Entw. Dieser Vergiftungsgrad wird erreicht durch einen Aufenthalt von 3 Min. in H_2S, 3 Min. in NH_3, 2 Stdn. in SO_2, 2 Stdn. in HCl, 5 Stdn. in Cl, 2 Tage in käuflichem Acetylen, 3 Tage in CO_2 u. 6 Tage im Leuchtgas. Aus diesen Feststellungen wird geschlossen, daß das CO nur für höhere Organismen giftig ist, weil es denselben den O entzieht. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1579—80.) GU.

Béhague, Garsaux und **Ch. Richet fils**, *Der mit dem Leben verträgliche minimale Sauerstoffdruck.* Aus Verss. an Kaninchen in künstlichen Luftgemischen, deren O-Gehalt gleich, kleiner oder größer war als in der Luft, ergab sich, daß bei Verminderung des Barometerdruckes die apnoischen Störungen nicht immer bei dem gleichen O-Partialdruck eintreten. Dieser krit. physiol. O-Druck sinkt vielmehr bei niedrigerem u. steigt bei höherem O-Gehalt des Gemisches. Bei einem O-Gehalt von 20% beträgt der krit. Druck ca. 29 mm. Der absol. O-Druck ist daher nicht der alleinige regulative Faktor für das tier. Leben. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1573—75.) GU.

W. Bickenbach und **P. Junkersdorf**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über den Einfluß unphysiologischer Ernährung auf die Organzusammensetzung und das Stoffwechselgeschehen.* An Hunden wird nach einer Vorperiode von 11 Hungertagen nur Schweineschmalz gefüttert. Es tritt nach der Fettfütterung eine mehrere Stdn. dauernde Hypoglykämie ein, der eine Hyperglykämie folgt. Der Grund wird in einer Störung der Zuckerregulation der Leber durch die Fetteinschwemmung gesehen. Nach einigen Tagen Fettnahrung verschwindet diese Rk. wohl auf Grund von Anpassung. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 129—44. Bonn, Physiolog. Inst.) MEIER

Hans Knauer, *Lipoid- und Fettstoffwechselstudien während der Mast. Cholesterin*beststs. nach BLOOR (C. **1922**. IV. 301) u. *Phosphatid*beststs. nach FISKE u. SUBARROW (C. **1926**. I. 2607) im Blute gemästeter Schweine u. Gänse führten zu folgenden Feststellungen: Das Schwein weist im Blut verhältnismäßig niedrige Lipoidwerte auf. Im Verlauf der Mast kommt es zu einer deutlichen Abnahme sämtlicher Lipoidfraktionen, die aber nicht auf einer Verdünnung des Blutes beruht. Die Änderungen im Serum sind am ausgesprochensten, während die Lipoide der Erythrocyten nur in geringen Grenzen schwanken. Die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit wird mit zunehmender Mast immer kleiner. Vergleichende Unterss. von Serum u. Oxalat- bzw. Citratplasma zeigen, daß die Werte im Plasma regelmäßig niedriger sind, was auf den Zusatz des chem. Agens zurückzuführen sein dürfte. Auch bei Gänsen kommt es im Laufe einer n., nicht gewaltsamen Mast mit zunehmendem Körpergewicht zu einem langsamen, aber konstanten Absinken sämtlicher Lipoide. Erfolgt eine gewaltsame Mästung, bleiben die Lipoidwerte niedrig oder sinken sogar ab, solange der Organismus mit dem Fettangebot fertig wird; kommt es aber zum Gewichtsstillstand, so steigen die Lipoidwerte erheblich an. Bei dem am Ende der Mast auftretenden Gewichtsstillstand tritt eine Lactämie auf, die in einem Fall einen Gesamtfettwert von 12 g-% erreichte. Die Tiere machen in diesem Zustand einen deutlich kranken Eindruck u. werden dyspnoisch. Bei Ernährung mit Stopfnudeln aus Kartoffelmehl, Zucker u. Eiweiß ist keine Mast möglich; die Tiere nehmen hierbei ab, werden schwerkrank u. geraten in einen bedrohlichen (avitaminot.?) Zustand. Es kommt hier ebenfalls im Endstadium zu einer Lactämie, die jedoch auf eine Wanderung von Depotfett zurückzuführen sein dürfte. Die Organe der verschiedenartig gemästeten Gänse zeigen deutliche Gewichtsunterschiede, was am ausgesprochensten an Leber u. Nieren zu erkennen ist. (Ztschr. physiol. Chem. **176**. 151—72. Breslau, Physiol. Inst.) GU.

Gabriel Bertrand und **Hirosi Nakamura**, *Über die Bedeutung des Mangans für die Tiere.* 34 Mäuse wurden mit der früher (C. **1927**. II. 1973) beschriebenen Technik u. synthet. Nahrung mit oder ohne Zulage von *Mn* ernährt. 2 starben, 4 ertrugen die vitaminlose Nahrung nicht, 13 ohne Mn lebten durchschnittlich 24, 15 mit Mn 27 Tage. Die Mn-frei ernährten Tiere enthielten pro Tier 0,0006 mg Mn, pro kg Frischgewicht 0,10 mg, pro kg Trockensubstanz 0,36 mg, pro kg Asche 1,48 mg. Die Mn-Tiere enthielten pro Tier 0,0060 mg, pro kg Frischgewicht 1,04 mg, pro kg Trockensubstanz 3,69 mg, pro kg Asche 16,60 mg Mn. Die Feststellungen stehen mit den Befunden von MAC HARGUE (C. **1926**. II. 1297) im Einklang u. deuten auf eine Rolle des Mn im intermediären Stoffwechsel der Tiere. (Compt. rend. Acad. Sciences **186**. 1480—83.) GUGGENHEIM.

Josefine Stross, *Coeliakie-Behandlung mit Bananen.* Kinder, welche andere Kohlehydrate nicht vertragen hatten, vertrugen die kohlenhydratreichen Bananen sehr gut, die nebenbei den Appetit anregten. Bei einem an Coeliakie leidenden Kinde wurde durch die Bananenbehandlung Heilung erzielt. (Wien. med. Wchschr. **78**. 818 bis 819. Wien, Karolinen-Kinderspital.) FRANK.

Karl Gillern, **Viktor Hussa** und **M. A. Schirmann**, *Ultraviolett bestrahlte Milch als Antirachitikum.* Verss. der Vff. ergaben, daß das HOFFMANNsche Milchbestrahlungsverf. der Wiener Großmolkereibetriebe gegenüber dem der Hanauer Quarzlampengesellschaft nach SCHOLL zur photochem. Aktivierung bzw. Sterilisierung von Milch große Vorteile besitzt. Außer der bedeutenden Überlegenheit des Milchbestrahlungssystems nach HOFFMANN durch die Milchhäutchenbestrahlung gegenüber der Milchschichtenbestrahlung nach SCHOLL kommen ersterem System noch die vermehrten Einstrahlungsmengen infolge der länger währenden Bestrahlungsdauer längs der Netzkegelflächen auf der Strecke von 120 cm gegenüber dem kurz dauernden Vorbeiströmen der Milch in der U.V.-Bestrahlungszelle zugute. Bei der länger währenden Einstrahlung erhöht sich zudem noch infolge der photochem. Induktion die photochem. Strahlungsempfindlichkeit des Ergosterins, was ebenfalls den Vorgang der Vitaminbldg. in der Milch beschleunigt. (Wien. med. Wchschr. **78**. 793—802. Wien, RAINER-Spital, Univ.) FRANK.

Ludwig Bitter und **Fritz Weigmann**, *Über den Vitamingehalt des Nährpräparats Promonta.* Verss. an Ratten u. Meerschweinchen mit *Promonta* u. zum Vergleich mit *Hevitan* u. *Roboral*, alles in Form von Tabletten. Es zeigte sich, daß Promonta einen enorm hohen Keimgehalt besitzt, der den der Vergleichspräparate um ein Vielfaches übersteigt. Als Krankheitserreger in Betracht kommende Bakterien konnten nicht gefunden werden, doch scheint es nicht ausgeschlossen, daß die im Promonta vor-

handenen Mikroorganismen eine gewisse Zers. der dem Präparat beigemessenen Hirnsubstanzen auf die Dauer bewirken, wobei die dabei auftretenden Oxydationsvorgänge vor allem das Vitamin D weitgehend schädigen, wenn nicht zerstören können. Promonta enthält an sich Vitamine, die aber als ein unsicherer Faktor anzusehen sind, weil durch den hohen Bakteriengehalt unter Umständen eine mehr oder weniger weitgehende Zerstörung derselben eintreten kann. Vff. sind im unklaren, ob die wachstumsfördernde Wrkg. der genannten Nährpräparate nicht nur auf ihren reinen Nährwert zurückzuführen ist. (Klin. Wchschr. **7**. 1329—30. Kiel, Univ.) FRANK.

H. W. Vahlteich, *Über die Einwirkung des Pepsins von Pflanzen- und Fleischfressern auf pflanzliche und tierische Eiweißkörper.* Es wird gezeigt, daß die Verdauung sowohl von pflanzlichem, wie auch tier. Eiweiß in gleicher Weise mit dem Pepsin aus dem Magen eines Pflanzenfressers (Pferd), wie eines Fleischfressers (Hund) vor sich geht. Hiernach muß man schließen, daß das Pepsin in beiden Tierklassen das gleiche ist. Die Fähigkeit des Pepsins, Eiweißkörper anzugreifen, hängt nicht so sehr von den Eigg. des Proteins (Löslichkeit, Grad der Verteilung) ab, als von anderen Faktoren. Nach der Methode von WILLSTÄTTER ergibt sich bei der Verdauung durchweg eine größere Anzahl von freiwerdenden Carboxylgruppen als von Aminogruppen, die nach VAN SLYKE bestimmt werden. Das Verhältnis $COOH : NH_2$ ist bei den einzelnen Eiweißkörpern (Edestin, Myosin, Gliadin, Glutenin) ein verschiedenes. (Ztschr. physiol. Chem. **176**. 222—30. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

Willis D. Gallup, *Die Verdaulichkeit der Eiweißkörper einiger Leinsamenölprodukte.* Die Eiweißkörper des Leinsamenmehls sind weniger verdaulich als die des ursprünglichen Samens. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Samen bei der Herst. des Mehls zur Entfernung des Gossypols erhitzt werden müssen. Die Ggw. des Gossypols in kleinen Konzz. hat keinen Einfluß auf die Verdaulichkeit der Eiweißkörper. Größere Mengen des Gossypols sind stark toxisch. (Journ. biol. Chemistry **76**. 43—53. Stillwater, Oklahoma Agricultural and Mechanical Station.) MEIER.

Kuo-Hao Lin, Hsien Wu und **Tung-Tou Chen**, *Verdaulichkeit von racemisiertem Casein und Eialbumin.* Die Verdauung von racemisiertem *Eialbumin* u. *Casein* nach DAKIN (vgl. TEN BROEK, C. **1914**. I. 1841) u. DAKIN u. DUDLEY (C. **1913**. II. 1411) durch *Pepsin* u. *Trypsin* wird bei verschiedener p_H untersucht. Racemisiertes Eialbumin kann aus seinen Lsgg. in verd. Säuren u. Alkalien durch Einstellung der p_H auf 4,45 gefällt werden. Entgegen den Angaben von DAKIN u. DAKIN u. DUDLEY werden die racemisierten Proteine durch Pepsin u. Trypsin verdaut, wenn auch etwas langsamer als die natürlichen oder denaturierten Proteine, u. racemisiertes Eialbumin ist der Fäulnis zugänglich. Die Unfähigkeit zur Erzeugung von Antigenen bei racemisiertem Eialbumin beruht wahrscheinlich nicht auf Racemisierung, sondern auf denselben Veränderungen, die auch die Fähigkeit von alkalidenaturiertem Albumin zur Bldg. von Antigenen beeinflussen. (Chinese Journ. Physiol. **2**. 131—37. Peking, Peking Union Medical Coll.) KRÜGER.

A. Laqueur und **C. Gottheil**, *Über das Verhalten des Gasstoffwechsels im Kohlensäurebade und im einfachen indifferenten Bade.* Verss. am Menschen. Sowohl während eines einfachen indifferenten Vollbades, wie während eines CO_2-Bades von 34° erfolgt ein Anstieg der CO_2-Ausscheidung, der aber im CO_2-Bade stärker ist. Im CO_2-Bade zeigt sich dieser Anstieg auch in einer Erhöhung des respirator. Quotienten. Die Nachwrkg. eines Bades zeigt sich beim CO_2-Bade in einer Verminderung der CO_2-Ausscheidung aus der Lunge gegenüber dem Anfangswert, beim einfachen Vollbade in gleicher Weise, nur in geringerem Maße. Die Atmungsgröße verhält sich im CO_2-Bade unregelmäßig, trotz Anstieg der CO_2-Ausscheidung u. des respirator. Quotienten fand sich nicht immer die Atmung im Bade vertieft. Eine Änderung des Atemtypus wurde im Bade meist nicht beobachtet. Der O_2-Verbrauch war sowohl bei Vollbädern, wie bei CO_2-Bädern im wesentlichen unverändert, ebenso zeigte sich bei ungestörten Verss. keine Änderung des Grundumsatzes. Die Verss. sprechen jedenfalls gegen eine längere Zurückhaltung der CO_2 im Körper nach dem CO_2-Bade. Auch eine Resorption der CO_2 durch die Haut erscheint nicht erwiesen, da jede Nachwrkg. fehlt u. vor allem schon im einfachen Vollbade eine gewisse Vermehrung der CO_2-Ausscheidung durch die Lunge auftritt. Diese Ausscheidung, sowie das Verh. des Gasstoffwechsels im CO_2-Bade selbst lassen dagegen die Möglichkeit zu, daß die Erhöhung der CO_2-Abgabe durch die Lungen durch eine verminderte CO_2-Abgabe durch die Haut mitbedingt ist. Es mag dahingestellt bleiben, ob die nachträgliche Herabsetzung der CO_2-Ausscheidung nach CO_2-Bädern zu deuten ist als Folge einer vermehrten Ausscheidung der CO_2 durch die

hyperämisierte Haut oder als Kompensation einer erhöhten „Auswaschung" der CO_2 aus dem Organismus während des Bades. (Ztschr. ges. physikal. Therapie. Abt. A. **33** [1927]. 207—13. Sep. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) FRANK.

L. Elek und **E. Roth**, *Beiträge zur Frage des Wasser- und Fettstoffwechsels.* I. Mitt. Durch Zufuhr von 100 g Butter per os tritt nach 4—5 Stdn. eine Lipämie auf. Dieses lipäm. Serum zeigt ein größeres W.-Aufnahmevermögen als n. Bei Kompensationsdialyse gegen Lsgg. mit dem $Ca^{\cdot\cdot}$-Geh. des n. Serums geht $Ca^{\cdot\cdot}$ in das Serum, bei Dialyse gegen H_2O oder NaCl-Lsg. tritt mehr $Ca^{\cdot\cdot}$ in die Außenfl. als bei n. Serum. Die W.-Ausscheidung ist beim Menschen im Zustande der Lipämie herabgesetzt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 246—52. Debrecen, Med. Klinik Univ.) MEIER.

C. W. Mc Clure und **Mildred E. Huntsinger**, *Untersuchungen über den Fettstoffwechsel.* I. *Der Einfluß von einzelnen Nahrungsstoffen auf die Fettstoffe des Blutes.* Nach Zufuhr eines Nahrungsstoffes ist die Menge der Fettsäuren nach Gabe von Eiweiß, Kohlehydrat, Fett (Ölsäure) oder fettfreier Nahrung erhöht. Die Jodzahlen der Fettsäuren sind nach Kohlehydrat zwischen 80 u. 90, sonst meist 50, nach Fettzufuhr unter 40. Die im Blut anwesenden Fettsäuren haben nach Ölsäurezufuhr nicht eine dieser ähnliche Jodzahl. Cholesterin ist nach Ölsäure u. Fett stärker erhöht als nach Kohlehydrat u. Eiweiß. Zucker ist nur nach Kohlehydrat, Stickstoffsubstanzen sind nur nach Eiweiß vermehrt. (Journ. biol. Chemistry **76**. 1—18. Boston, Evans Memorial, Dep. of Biochem. Gastrointest. D.) MEIER.

M. Wierzuchowski und **H. Gadomska**, *Intermediärer Kohlehydratstoffwechsel.* IV. Mitt. *Die Reaktionsformen des normalen Hundes bei intravenöser Dauerinjektion des Traubenzuckers.* Bei intravenöser Dauerinjektion von Glucose (2 g pro kg u. Stde.) ist das Verh. der Blutzuckerkurve verschiedenartig: bei einer Reihe von Hunden steigt der Blutzucker nicht über 200 mg-% u. hält sich auf einem unter dieser Höhe liegenden Durchschnitt, bei einer zweiten Reihe steigt er auf 300 u. mehr mg-% an u. bleibt meist hoch. Bei der zweiten Gruppe tritt Glykosurie auf. Die Blutmilchsäure zeigt in der ersten Zeit der Injektion erhöhte Werte. Während des Vers. injiziertes Insulin hat keinen Einfluß auf den Verlauf. (Biochem. Ztschr. **191** [1927]. 198—219. Warschau, Stoffwechselabteilung d. Univ.) MEIER.

M. Wierzuchowski und **H. Gadomska**, *Intermediärer Kohlehydratstoffwechsel.* V. Mitt. *Einfluß der Amytalnarkose auf die verschiedenen Reaktionsformen des Hundes bei intravenöser Dauerinjektion des Traubenzuckers.* (Vgl. vorst. Ref.) Während der Blutzucker durch Amytalnarkose nicht verändert wird, treten bei Infusion von 2 g Glucose pro kg über mehrere Stunden Störungen im Zuckerstoffwechsel zutage, unabhängig von der typischen Reaktionsform des Tieres. Die Zuckerausscheidung im Harn steigt an, der Blutzucker zeigt höhere Werte, so daß eine Verminderung der Assimilationsgröße von 0,15 g Glucose pro kg u. Stde. vorhanden ist. Die Milchsäurewerte des Blutes sind ohne u. mit Narkose dieselben. (Biochem. Ztschr. **191** [1927]. 398—410. Warschau, Inst. f. physiolog. Chemie.) MEIER.

Ralph C. Corley, *Pentosestoffwechsel.* II. *Faktoren, die die Verteilung von l-Arabinose und d-Xylose beim Kaninchen beeinflussen.* (I. vgl. C. **1927**. I. 479.) Nach intravenöser Injektion von l-Arabinose ist der unvergärbare Anteil des Blutzuckers etwa 3 Stdn. erhöht, bei gleichzeitiger Tartratnephritis länger. Bei enteraler Zufuhr von l-Arabinose tritt nur eine geringe Erhöhung des Blutzuckers u. des Urinzuckers ein. Bei enteraler Zufuhr von d-Xylose ist die Erhöhung des Blut- u. Urinzuckers abhängig von der Dosis. Bei gleichzeitiger Zufuhr von d-Xylose mit Glucose wird die Änderung des Blutzuckers durch d-Xylose verringert. (Journ. biol. Chemistry **76**. 23—30. New Orleans, Tulane Univ. Dep. of Biochem. School of Med.) MEIER.

Ralph C. Corley, *Faktoren im Lactosestoffwechsel.* III. *Galaktosetoleranz des Kaninchens. Der Einfluß von gleichzeitiger enteraler Zufuhr von Dextrose und Lävulose auf die Galaktosetoleranz des Kaninchens.* (II. vgl. C. **1927**. II. 1864.) Bei Zufuhr von weniger als 2 g Galaktose pro kg Körpergewicht ist die Erhöhung des Blut- u. Urinzuckers abhängig von der Dosis, bei höherer Gabe nicht. Zeit des vorhergehenden Hungers hat auf das Resultat keinen Einfluß. Die gleichzeitige Zufuhr von Glucose oder Lävulose vermindert das Auftreten von unvergärbarem Kohlehydrat im Blut u. Urin, ohne daß die Resorption aus dem Darm dadurch beeinträchtigt würde. (Journ. biol. Chemistry **76**. 31—41. New Orleans, Tulane Univ. Dep. of Biochem. School of Med.) MEIER.

M. Baur, *Studien über die Dünndarmperistaltik.* VI. Mitt. *Die physiologische Koordination der Bewegungen von Längs- und Ringmuskulatur während der Peristaltik und ihre Änderung durch Physostigmin.* (V. vgl. C. **1926**. II. 454.) Durch Physostigmin wird eine Störung der Koordination der Ring- u. Längsmuskulatur des Dünndarms hervorgerufen, die Längsmuskulatur wird in ihren Bewegungen verlangsamt, die Erschlaffung dauert länger. Den gleichen Effekt haben elektrische Reize, die als Extrareize den Darm im Beginn der Kontraktionsphase treffen. Die Wrkg. verschiedener Art von elektr. Reizen am Darm im ruhenden u. tätigen Zustande wird untersucht. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 233—54. Kiel, Pharmakol. Inst.) MEI.

A. Jappelli, *Einfluß des Magnesiums auf die Veratrinkontraktion des gestreiften Muskels.* Mg vermindert die allgemeine Reizbarkeit des gestreiften Muskels u. unterdrückt bei genügender Konz. vollkommen die charakterist. Wrkg. des Veratrins. Über den Mechanismus der Wrkg. des *Mg* kann noch nichts Sicheres ausgesagt werden. (Bolletino della Societá Italiana di Biologia sperimentale **2** [1927]. 30—36. Sep. Neapel, Univ., Physiol. Inst.) WILLSTAEDT.

E. Gabbe und **R. Hofer**, *Über die Wirkung des Harnstoffs auf die Skelettmuskeln des Frosches.* Vergiftung von Fröschen erhöht die mechan. Erregbarkeit u. die elektr. Erregbarkeit der Muskeln vom Nerven aus, während die direkte Erregbarkeit nicht verändert wird. Die Kontraktur auf maximalen elektr. Reiz u. die maximale Arbeitsleistung wird gesteigert. Die Harnstoffwrkg. wird durch Curare aufgehoben. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 92—114. Würzburg, Med. Poliklinik.) MEIER.

G. Embden und **E. Lehnartz**, *Der zeitliche Verlauf der Milchsäurebildung bei der Muskelkontraktion.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1927**. II. 1723.) Die gegen eine früher veröffentlichte Arbeit von EMBDEN, LEHNARTZ u. HENTSCHEL (l. c.) durch MEYERHOF u. SCHULZ (C. **1928**. I. 821) erhobenen Einwände werden erörtert u. experimentell entkräftet. Es wird insbesondere der Beweis geführt, daß die hohen Quotienten:

$$\frac{\text{Milchsäuremehrgehalt im Stickstoffmuskel}}{\text{Verschwundene Milchsäure im Sauerstoffmuskel}}$$

auch bei Verwendung von Sartorien, bei denen die von MEYERHOF angenommenen Fehlerquellen völlig ausgeschlossen sind, weit höher als die MEYERHOFschen Oxydationsquotienten sind. Dementsprechend werden die in früheren Arbeiten gezogenen Schlußfolgerungen aufrecht erhalten. (Ztschr. physiol. Chem. **176**. 231—48. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

K. Klinke, *Physikalische und chemische Bedingungen der Knochenbildung. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Nitschke.* Im Gegensatz zu A. NITSCHKE (vgl. C. **1928**. I. 2962) führt Vf. den Beweis, daß im Serum eine übersättigte Lsg. der beiden wl. Ca-Salze vorliegt. Das Ausfrieren einer an Ca-, PO_4- u. CO_3-Ionen übersättigten Lsg. führt in Übereinstimmung mit der Theorie zu einer Ausfällung von Ca- u. PO_4-Ionen, somit zu einer Aufhebung des Übersättigungszustandes. Im Serum findet dagegen unter den gleichen Bedingungen keine Ausfällung statt. (Klin. Wchschr. **7**. 1327—28. Breslau, Univ.) FRANK.

A. Nitschke, *Erwiderung zu der Arbeit von K. Klinke: „Physikalische und chemische Bedingungen der Knochenbildung“.* Im Gegensatz zu KLINKE (vgl. vorst. Ref.) ist Vf. auf Grund seiner Verss. zu der Ansicht gekommen, daß weder die Ausfrierungs-, noch die Ausschüttlungsverss. ein sicheres Urteil über die Zustandsform des Ca im Serum gestatten. (Klin. Wchschr. **7**. 1328. Freiburg, Univ.) FRANK.

F. Lipmann, *Versuche zum Mechanismus der Fluoridwirkung.* Die bekannte Hemmung der Milchsäurebldg. durch Fluorid wird darauf zurückgeführt, daß Fluorid die Spaltung der Hexosephosphate hemmt. Die Atmung von Froschmuskeln wird weit weniger beeinflußt als die Milchsäurebldg. Die Hemmung der Atmung beruht teils auf der verminderten Milchsäurebldg., teils auf einer direkten Beeinflussung der Atmung. Durch Zusatz von Lactat kann ein Teil der Atmungshemmung beseitigt werden. Die Glycerinphosphorsäureoxydation wird ebenfalls weniger gehemmt als die Abspaltung von Phosphat. Der Oxydationsquotient der Milchsäure wird in Ggw. von Fluorid klein, d. h. es erfolgt nur Oxydation, keine Resynthese. (Biochem. Ztschr. **196**. 3—21. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biologie.) MEIER.

Gerhard Schöne, *Zur Wirkung der Mucilaginosa.* Traganth, Gummi arabic., Tubera Salep, Radix Althaeae u. andere werden zu HCl-Lsg. zugesetzt u. die Wrkg. auf den Schmerzreflex des Frosches geprüft. Die HCl-Reizwrkg. wird weitgehend gehemmt. Dies beruht auf der Pufferwrkg. der Schleime. Die aktuelle $[H^+]$ beträgt im Schleimgemisch nur 10—15% der angewandten HCl. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 186—99. Halle, Pharmakol. Inst.) MEIER.

A. A. Horvath und **Lui Shih-Hao**, *Der Einfluß von „soy sauce" auf Blutzucker und Blutphosphor.* Shoyu, soy sauce ist ein aus Soyabohnen durch Fermentation mit Asperg. Oryzae gewonnener wss. Extrakt, der dem Fleischextrakt in Geschmack u. Anwendung gleich ist. In dem Extrakt sind an wirksamen Substanzen nachgewiesen: Histamin u. die Fermente der Takadiastase, eine Amylase, Invertase u. eine Adrenalase. Perorale Zufuhr dieses Extrakts bewirkt manchmal Hyperglykämie. (Japan medical world 7 [1927]. 105—09. Sep. Peking, Union Med. College Dep. of Med.) MEIER.

R. Wigand, *Experimentelle Beiträge zur parenteralen Reizkörperwirkung.* I. Mitt. *Über den intravitalen Eiweißabbau in der Leber sensibilisierter Tiere* (*Hashimoto und Pick*). Es werden in Leber u. Milz vom Meerschweinchen koagulabler u. nicht koagulabler N nach parenteraler Zufuhr von Pferdeserum u. Verdauungsprodd. von Fibrin u. Bakterien untersucht. Die beobachteten Änderungen sind gering u. manchmal schwankend. Sichere Unterschiede zwischen den geprüften Stoffen sind mit der Methode nicht zu ermitteln. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 1—17. Königsberg, Med. Univ. Klinik.) MEIER.

R. Wigand, *Experimentelle Beiträge zur parenteralen Reizkörperwirkung.* II. Mitt. *Biologische Wirkung parenteral einverleibter Aminosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Glykokoll, Asparagin, Leucin, Cystin, Lysindichlorid, Argininnitrat, Glutaminsäure Histidin, Tyrosin u. Tryptophan Meerschweinchen parenteral zugeführt. Mit Ausnahme des Tyrosins haben die geprüften Aminosäuren keinen besonderen Einfluß auf Allgemeinzustand, Temp. Tyrosin ruft einen ausgesprochenen Kollaps mit Temp.-Sturz u. Krämpfen hervor. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 18—27.) MEIER.

R. Wigand, *Experimentelle Beiträge zur parenteralen Reizkörpertherapie.* III. Mitt. *Über die histologischen Leberbefunde* (*Mitosenbildung*). (Vgl. vorst. Ref.) Nach parenteraler Zufuhr von 0,5 ccm Pferdeserum finden sich in Meerschweinchenlebern anatom. Veränderungen, Kernpyknose, Mitose, Degenerationserscheinungen u. Wucherungen der Reticulumzellen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 28—30.) MEIER.

P. Clairmont, *Der heutige Stand der Schmerzbetäubung in der Chirurgie.* Zusammenfassende Darst. der allgemeinen u. der lokalen Anästhetica in ihrer Bedeutung u. Anwendung. (Vierteljahrssch. naturforsch. Ges. Zürich **73**. 146—60.) MEIER.

L. Lendle, *Beitrag zur allgemeinen Pharmakologie der Narkose: „Über die narkotische Breite".* Die narkot. Wrkg. von niederen u. höheren Alkoholen wird bei intraperitonealer Applikation ermittelt. Die niederen Alkohole wirken langsamer u. werden langsamer eliminiert als die höheren. Die primäre Toxizität ist für die höheren Alkohole größer, während die sekundären Schädigungen durch langsame Elimination abnehmen. Beim Avertin ist ein Unterschied in der Wirksamkeit bei peroraler u. rectaler Applikation vorhanden, so daß bei peroraler Zufuhr vollkommene Anästhesie erst in letalen Dosen auftritt, während bei rectaler Anwendung dazu 70% der letalen Dosis genügen. Für Chloralhydrat ist dieser Unterschied nicht vorhanden. Die Narkosebreite des Avertins ist nicht größer als die anderer Alkohole. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 214—45. Leipzig, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Karl Steinmetzer, *Versuche mit Schlafmittelkombinationen.* Kombinationen der untersuchten Schlafmittel zeigen Summation der Wrkg.: Hirnrindenmittel untereinander, Paraldehyd u. Chloralhydrat, Hirnrindenmittel mit Hirnstammitteln, Chloreton, Veronal-Na, Luminal. Die letzten untereinander kombiniert ergeben Potenzierung. Die tox. Wrkg. der Hirnstammittel wird in Kombinationen herabgesetzt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 172—92. Wien, Pharmakol. Inst.) MEIER.

E. Navratil, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Apomorphinwirkung.* Apomorphin bewirkt am isolierten Froschherzen Abnahme der Kammerkontraktionsgröße u. Veränderungen der Reizleitung. Die inotrope Wrkg. von Herznervenreizung, Adrenalin-Acetylcholin u. Muscarin wird durch vorhergehende Behandlung mit Apomorphin aufgehoben. Diese Veränderung ist irreversibel. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 159—70. Graz, Pharmakol. Institut.) MEIER.

Erwin Schlagintweit, *Prüfung der sedativen Wirkung im Tierexperiment.* Ein App. zur Registrierung von Bewegungsrkk. von kleinen Versuchstieren wird beschrieben. Dem Bor kommt eine deutliche sedative Wrkg. zu, die besonders bei Kombination mit Somnifen, Luminal u. Pyramidon deutlich auftritt. Strychninkrämpfe können durch Bor unterdrückt werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 212—20. München, Pharmakolog. Institut.) MEIER.

Karl Junkmann und **Wilhelm Stross**, *Über den Nachweis der toxischen Erregung des Vasomotorenzentrums.* I. Mitt. Durch Erregung des Vasomotorenzentrums

bedingte Blutdrucksteigerung wird besonders durch Inhalation von CO_2 hervorgerufen. Strychnin, Kaffein, Campher haben die Wrkg. nur am geschädigten Vasomotorenzentrum, wirksam sind Cardiazol, Coramin, Hexeton, Pyramidon u. Ammonsalze. Die zentrale Natur der Wrkg. wird durch die Steigerung der Wirksamkeit bei Injektion in die Arteria vertrebralis bewiesen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 1—17. Prag, Pharmakol. Inst. der Deutsch. Univ.) MEIER.

Wilhelm Stross, *Über den Nachweis der toxischen Erregung des Vasomotorenzentrums.* II. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird untersucht, in welcher Weise die Wrkg. zentral Blutdruck erregender Stoffe durch den CO_2-Geh. des Blutes u. durch Ausschaltung von Hirnzentren beeinflußt wird. Die am intakten Tier meist vermißte Blutdrucksteigerung durch Kaffein u. Strychnin tritt am decerebrierten Tier fast immer stark auf, während am intakten Tier wirksame Stoffe, wie Cardiazol, Hexeton usw. in ihrer Wrkg. nicht beeinflußt werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 18—44.) MEIER.

Guido Izar, *Maltafieber und Chemotherapie.* Intravenöse *Trypaflavin*injektionen haben einen günstigen Einfluß auf den Verlauf der BRUCEschen Infektion, fälschlich auch „melitensische" Infektion genannt. Wegen der auf die Gewebe stark nekrotisierend wirkenden Eigg. des Trypaflavins ist bei der Ausführung der Injektion Vorsicht geboten. (Seuchenbekämpf. **5**. 147—54. Messina, Univ.) FRANK.

Walter Baumecker, *Über die Wirkung einiger Diuretica beim Säugling. Harnstoff* verursachte beim Säugling nach relativ großen, über den ganzen Tag verteilten Gaben eine starke Diurese. Diese Harnstoffdiurese kommt eher zustande bei einem Säugling, dessen Wasserausscheidungen vorwiegend extrarenal ablaufen, als bei einem Säugling, der von vornherein eine starke renale Wasserausscheidung besitzt. Der Harnstoff wird bei flüssigkeitsarmer Nahrung in hoher Konz. besser ausgeschieden als bei flüssigkeitsreicher Nahrung. *Novasurol* wirkt beim Säugling nicht diuret. Von den *Methylxanthinen* wirkt am stärksten diuret. *Theocin*, das in Dosen von 3 × 0,05 eine starke W.- u. Cl-Ausscheidung hervorruft. Weniger stark wirksam sind *Coffein* u. *Theobromin*. Während Harnstoff auch bei längerer Anwendung, mehrere Tage hintereinander, einen diuret. Effekt hat, ist die Wirksamkeit der Purinkörper zeitlich beschränkt. (Monatsschr. f. Kinderheilkunde **36**. 193—207. Sep. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

A. Franceschetti, *Über pharmakologische Beeinflussung der intraokularen Flüssigkeiten.* Nach Injektion verschiedener Diuretica, Theophyllin, Salyrgan u. Novasurol tritt nach einigen Stdn. eine Erhöhung des Eiweißgeh. in Augenwasser ein. Nach Injektion des Diureticums in die Blutbahn gebrachtes Ferrocyankalium ist im Kammerwasser nach einigen Stdn. nachzuweisen, was ohne Injektion des Diureticums nie eintritt. Diese Befunde werden als Erhöhung der Capillardurchlässigkeit gedeutet. (Schweiz. med. Wchschr. **57** [1927]. Nr. 46. 4 Seiten Sep.) MEIER.

Hans Warner, *Lactinpräparate bei Erkrankungen des weiblichen Urogenaltraktus. Lactinium*, Aluminiumlactat (Herst. BYK-Guldenwerke, Berlin), enthält als neutrales Salz keine freie Milchsäure, wird jedoch in wss. Lsg. in bas. Lactat u. freie Milchsäure zerlegt. Die $[H^{\cdot}]$ liegt bei $p_H = 3,8$ u. entspricht dem Säuregrad des n. Scheidensekrets. Das Präparat bewährte sich bei Fluor, Gonorrhoe, Adnexentzündungen u. Parametritis. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1205. Elbing, Diakonissenkrankenh.) FRANK.

Julius Basch, *Die Aphthenkrankheit und ihre Behandlung.* Als sicherstes Mittel bei der Behandlung der Aphthenkrankheit bewährte sich Pinselung der erkrankten Schleimhaut mit *Neosalvarsan-* oder *Neosilbersalvarsan*lsg. (Dtsch. med. Wchschr. **54**. 1206—08. Breslau.) FRANK.

L. Jehle, *Über eine neue Kohle-Kieselsäure-Kombination „Adsorgan"*. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen bei der Behandlung akuter u. chron. Darmstörungen mit *Adsorgan* (ein Gemisch von Silberkohle u. AgCl-SiO_2-Gel). (Wien. med. Wchschr. **78**. 1006.) FRANK.

V. E. Lloyd, *Über die Wirkung des Acetylarsans bei frischer Syphilis mit einigen Bemerkungen über seine Toxizität.* Die Wrkg. des Acetylarsans ist dem der Arsenobenzole sehr ähnlich, die Spirochaeta pallida verschwindet aus den Primärläsionen, die Wassermannrk. wird negativ, nur werden häufiger Nebenerscheinungen von Übelkeit, Abgeschlagenheit beobachtet als nach Arsenobenzolen. (Lancet **214**. 1320—23. Guys Hospital Dep. of Venereal Diseases.) MEIER.

O. Ehrismann und **W. E. Engelhardt**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung des d-, l- und i-Camphers.* VI. Mitt. *Untersuchungen am Ganterschen Gefäßapparat und am Coronarkreislauf des isolierten Katzenherzens.* (V. vgl. JOACHIMOGLU u. MOSLER, C. **1923**. III. 1185.) Durch d-, l- u. i-Campher werden die Extremitäten u. die Coronargefäße der Katze erweitert. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 200—211. Berlin, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

Sir John F. H. Broadbent, *Behandlung von Ascites mit Novasurol und Ammoniumchlorid.* Bei einigen Fällen schwerer Oedeme u. Ascites war kombinierte Behandlung von Novasurol-NH_4Cl von hervorragender Wirksamkeit. (Lancet **214**. 1326—27. London, St. Marys Hospital.) MEIER.

O. Ehrismann, *Vergleichende Untersuchungen über die intraarterielle und intravenöse Applikation von Giften.* (Vgl. C. **1927**. I. 3018.) Einige Arzneimittel sind bei intraarterieller Applikation weniger giftig als bei intravenöser, geprüft an Dos. let. minima am Meerschweinchen. Dies sind: Adrenalin, Lokalanästhetica, Atropin, Thebain, Codein, außerdem $K^{\cdot}$ u. $Ca^{\cdot\cdot}$. Andere Stoffe, z. B. Schlafmittel, Kaffein u. andere zeigen diese Erscheinung nicht. Eine sichere Erklärung dieser Erscheinung kann vorläufig nicht gegeben werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**. 171—85. Berlin, Pharmakol. Inst.) MEIER.

M. A. Rakusin, *Über das Verhalten von Eisen- und Tonerdehydrat gegen arsenige Säure und Arsensäure.* Auf Arsensäure wirken weder frisch bereitetes Fe_2O_3, noch besonders präpariertes, präzipitiertes Al_2O_3. Als Antidot. ars. ist Al_2O_3 dem $Mg(OH)_2$ vorzuziehen. Gegen Fe_2O_3 als Antidot. ars. lassen sich keine Einwände von chem. Standpunkte machen. $Al(OH)_3$ ist ebenso wie $Mg(OH)_2$ auf Natr. kakodyl. als Elektrolyten wirkungslos. (Münch. med. Wchschr. **75**. 1121.) FRANK.

S. Kanisawa, *Über den Einfluß des Chlorcalciums auf die durch Schlangengift hervorgerufene Konjunktivitis.* (Vgl. auch C. **1928**. II. 460.) Die durch Einbringen von Schlangengift (Trimeresurus gramineus) in den Konjunktivalsack auftretende Entzündung wird durch vorheriges Einträufeln von $CaCl_2$-Lsg. verhindert. Intravenöse oder subcutane Injektion großer Dosen von $CaCl_2$ hat diese Wrkg. nicht. Es liegt also keine entzündungshemmende Wrkg., die $CaCl_2$ gegenüber anderen Wrkgg. wie der von Senföl oder Abrin hat, sondern eine spezif. Rk. mit dem Schlangengift vor. (Acta Dermatologica **1927**. 587—96. Sep. Kyoto, Dermatol. Univ.-Klinik.) MEIER.

J. William Buchanan, *Schädigende Wirkung von KCN auf Amblystomaembryonen in Lösungen von verschiedenem osmotischem Druck.* Hyperton. Lsg. von Rohrzucker schützt die Embryonen vor der KCN-Wrkg. (Proceed. of the Soc. for experimental Biol. and Med. **24** [1926]. 8—11. Sep. New Haven, Conn. Olborn Zool. Lab.) MEIER.

M. v. Falkenhausen, *Die Wirkung der experimentellen Phosphorvergiftung auf die Verdauungsfermente des Blutes.* Bei Phosphorvergiftung ist die Blutdiastase stark vermehrt, wahrscheinlich auf Grund von Leberveränderungen. Die proteolyt. Wrkg. des Serums ist nicht verändert, die lipolyt. herabgesetzt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 106—17. Breslau, Med. Univ. Poliklinik.) MEIER.

Ernst Joel, *Experimenteller Beitrag zur Behandlung der akuten Morphinvergiftung.* An Mäusen, Ratten u. Kaninchen bewirkt Zufuhr von Atropin nach Morphinapplikation keine Verminderung der Morphinwrkg., der narkot. Zustand wird meist sogar vertieft u. verlängert. Lobelin wirkt antagonist. gegen Morphin, unabhängig davon, wie die Morphinwrkg. an den verschiedenen Tierarten in Erscheinung tritt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **132**. 63—76. Berlin, Krankenhaus Moabit, Biochem. Lab.) MEIER.

K. E. Greinacher, *Vorübergehende Glucosurie bei Veronalvergiftung ohne Blutzuckererhöhung.* Klin. Bericht über einen Fall von *Veronal*vergiftung bei einem Manne im mittleren Lebensalter, bei dem als Folge der Veronalzufuhr eine vorübergehende Zuckerausscheidung ohne Blutzuckererhöhung beobachtet werden konnte. (Dtsch. Arch. klin. Med. **160**. 173—76. Zittau, Stadtkrankenh.) FRANK.

A. Prinz, *Über die Schädlichkeit des Tabakrauchens und nicotinarme Tabaksorten.* Vf. prüfte eine Reihe von nach dem Verf. der Fa. I. H. BRUHNS, A.-G., Eisenach, hergestellten Zigarren sowohl hinsichtlich ihres Nicotingehalts, als auch klin. bei Kranken. Der Nicotingehalt betrug durchschnittlich 0,18%, während bei den übrigen nicotinschwachen Zigarren der Nicotingehalt zwischen 0,3 u. 0,8% schwankt. Entsprechend dem niedrigen Nicotingehalt waren die klin. Erfahrungen gut. (Wien. med. Wchschr. **78**. 817.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. G. Hewitt, *Phytochemische Bemerkungen. Vorläufige Prüfung der Corolla von Monarda Punctata L.* Feuchtigkeits- u. Aschebest. der Corolla von Monarda Punctata L. Thymol oder Carvacrol konnten im Destillat mit FLUECKIGERS Reagens nicht nachgewiesen werden. — Das durch Dampfdest. gewonnene Öl war rotbraun, D. (22°) 0,9652. — Das vom Öl befreite wss. Destillat wurde fraktioniert; von den 5 Fraktionen gaben 4 mit J u. Alkali einen gelben Nd. u. Geruch nach Jodoform. — Die erhaltenen Resultate werden mit denen von Monarda fistulosa L. verglichen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **17**. 457—58.) L. JOSEPHY.

A. Simon und **K. Kötschau**, *Ferroionen als Träger der „aktiven" Eigenschaften des Eisens. Ein Beitrag zur Wirksamkeit homöopathischer Verreibungen.* Verriebene u. unverriebene Fe-Präparate wurden auf ihre Aktivität mittels der Guajakrk. geprüft, wobei akt. Eigg. der verriebenen Präparate festgestellt wurden, die auf Bldg. von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen bei der Verreibung zurückzuführen sind. (Vgl. auch C. **1927**. II. 1551. **1928**. I. 897. 1886.) (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **67** [1927]. 495—97. Stuttgart, Techn. Hochsch.) L. JOSEPHY.

Remedium Chemisches Institut G. m. b. H., Berlin-Tempelhof, *Darstellung eines leicht löslichen komplexen Silberverbindung*, dad. gek., daß man $AgNO_3$ mit einem Gemisch aus $Na_2S_2O_3$ u. NaCl bzw. NaBr umsetzt, worauf in an sich bekannter Weise die komplexe Ag-Verb. z. B. durch Zusatz von A. gefällt wird. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verb. $Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$. (**D. R. P. 462 782** Kl. 12 i vom 14/11. 1924, ausg. 17/7. 1928.) KAUSCH.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Louis Benda**, Mainkur), *Darstellung einer haltbaren sterilisierbaren therapeutisch wertvollen komplexen Goldnatriumthiosulfatlösung.* (**D. R. P. 462 187** Kl. 30 h vom 28/1. 1925, ausg. 8/7. 1928. — C. **1926**. I. 3274.) SCHOTTLÄNDER.

Egon Glücksmann, Berlin-Schöneberg (Erfinder: **Arthur Müller**, Triest), *Herstellung haltbarer Emulsionen von Paraffin.* Zu dem Ref. nach E. P. 255 456; C. **1927**. I. 917 ist folgendes nachzutragen: Die Festigkeit der Emulsion entspricht etwa derjenigen eines konsistenten Fettes. Sie ist bis zu 40° beständig. Innerlich genommen hat das Prod. entsprechend seinem Paraffingch. *purgierende Wrkg.*, ohne die unangenehmen Eigg. des Paraffins, wie schlechten Geschmack u. Verdauungsstörungen, aufzuweisen. Zweckmäßig setzt man dem W., in dem das Paraffin emulgiert wird, Geschmacksstoffe zu. Es wird so möglich, das Präparat in Form eines Puddings zu verwenden. (**D. R. P. 446 598** Kl. 30 h vom 15/7. 1925, ausg. 12/7. 1928.) SCHOTTL.

Mary E. Hall, Chicago, Illinois, *Kosmetisches Mittel zum Bleichen der Gesichtshaut*, bestehend aus 9 Teilen getrockneter Vollmilch, 3 Teilen Trockeneiweiß u. 1 Teil Vanillin. (**A. P. 1 668 502** vom 20/9. 1926, ausg. 1/5. 1928.) DERSIN.

Mary E. Hall, Chicago, Illinois, *Gesichtsmassage- und Säuberungscreme*, bestehend aus einer homogenen Mischung von *Boraxlsg.*, *Wachs*, *Öl*, *Vollmilch* u. *Parfüm*. (**A. P. 1 668 503** vom 20/9. 1926, ausg. 1/5. 1928.) DERSIN.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Liesche, *Nomographie. Nomogramme für die Praxis der chemischen Fabrik.* (Vgl. C. **1928**. I. 2520.) Vf. setzt seine lehrgangmäßige Behandlung der *Nomographie* abschnittweise fort u. veröffentlicht Nomogramme für den unmittelbaren prakt. Gebrauch in der chem. Fabrik. (Chem. Fabrik **1928**. 264—65. 280—81. 296—97. 314 bis 315. 377.) SIEBERT.

Otto Liesche, *Nomographie.* III. *Der Logarithmus und die Exponentialfunktion.* (II. vgl. C. **1928**. I. 2846.) An Hand eines Schaubildes in Leiterform werden die Haupteigg. des Logarithmus u. der Exponentialfunktion besprochen. (Chem. Fabrik **1928**. 359—61. 392—94. Seelze.) SIEBERT.

Otto Liesche, *Methodisches zur Auswertung von Analysen.* I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Vortrag über die Aufstellung von Rechenplänen zur *Analysenberechnung* komplizierter Gemische u. für den besonderen Zweck der *Kesselspeisewasseranalyse.* (Ztschr. angew. Chem. **41**. 748—50. Seelze.) SIEBERT.

P. T. Newsome, *Mitteilung über die Mc Bain-Bakr-Wage für die Aufnahme von Dämpfen durch faserige und häutige Materialien.* Ein Rohr, welches das an einem

Quarzfaden aufgehängte Material (Cellulose u. Celluloseester) enthält, wird bei < 0,01 mm Hg-Druck zu einem konstanten Gewicht gepumpt; dann wird durch ein Hahnrohr unten W. eingelassen u. das Gew. des absorbierten W. durch die Verlängerung des Fadens bestimmt. Ist Gleichgew. eingetreten, so wird weiteres W. zugelassen u. so eine vollständige Absorptionsisotherme erhalten. Der W.-Dampf wird durch ein Hahnrohr ausgepumpt. Die Gleichgewichte bei verschiedenen Drucken ergeben Desorptionskurven. Eine ergänzende Vorr. ist angebracht für die Best. bei solchen Fll., welche Hahnfett angreifen. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 594. Kodak Res. Lab.) Bloch.

Wilbur D. Courtney, *Ein wirksamer Entwässerungsapparat für allgemeine Verwendung.* Es wird ein einfacher Laboratoriumsapp. beschrieben, um Mikrotomschnitte von tier. Geweben ohne Schrumpfungserscheinungen zu entwässern. Die Abbildung zeigt den App., bei dem die in einem weiten Glasrohr befindlichen Schnitte von A. steigender Konz. mehr oder minder schnell durchströmt u. so entwässert werden, worauf der A. durch Xylol verdrängt werden kann. (Science **67**. 653—54. Landwirtschaftl. Lehranstalt des Staates Oregon.) Berlitzer.

C. Chéneveau und **C. Vaurabourg**, *Das Refraktodispersometer nach Féry.* Die Vff. haben das Refraktometer von Féry unter Benutzung der Strahlen der Quecksilberlampe zur Messung der Dispersion umgebaut u. beschreiben das so entstandene *Refraktodispersometer.* Es ist ein Refraktometer, in welchem die Objektive achromat. sind. Das Okular hat eine kleine drehbare Scheibe erhalten, mit Löchern, die bedeckt sind von monochromat., besonders die grünen u. indigo Strahlen des Hg auswählenden Schirmen. Beim Drehen der Scheibe kann man denjenigen Schirm vor das Auge bringen, welchen man wünscht. — Der vom Refraktometer nur wenig sich unterscheidende App. wird mit den Konstanten C u. D der Formel $n_\lambda = C\, n_\lambda' - D$ für die beiden Strahlen grün u. indigo des Hg geliefert. Mit dem Strahl D hat man im ganzen drei Wellenlängen, womit man nicht nur die Gesamtdispersion, sondern auch die partiellen Dispersionen u. die Dispersionsbeziehungen berechnen kann. Mit diesen drei Strahlungen läßt sich auch der Einfluß der chem. Konst. auf die Dispersionsverhältnisse genügend genau feststellen. (Chim. et Ind. **19**. 787—92.) Bloch.

W. C. Holmes und **E. F. Snyder**, *Spektrophotometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und der scheinbaren Dissoziationskonstante von Indicatoren. V. Echtgrün FCF.* (IV. vgl. C. **1928**. I. 945.) Das *Tetra-Na-Salz* des Farbstoffs (*p-Oxyerioglycin A*), welches unter Bedingungen ausgesprochener Alkalität gebildet wird, ist prakt. farblos. Das *Tri-Na-Salz* ist blau u. hat eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 611 mμ. Beim Übergang von ca. $p_H = 10$ zu ca. $p_H = 6$ wird der Farbstoff in das grüne *Di-Na-Salz* verwandelt, das eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 628 mμ zeigt. Eine weitere Änderung der Farbe tritt im Bereich ausgesprochener Acidität ein, u. zwar infolge Bldg. saurer Salze an der ungesätt. Aminogruppe des Farbstoffs. Das gebildete Salz ist gelb, u. zwar offensichtlich 2. Ordnung.

Die beiden Dissoziationsgrade, die als Indicator brauchbar sind, sind das saure u. Phenolsalz. Die Bldg. des sauren Salzes war nahezu, aber nicht ganz vollständig, bei $p_H = 1$ beendet. Spektrophotometr. Messungen mit gepufferten Lsgg. des Farbstoffs zwischen $p_H = 0{,}87$ u. 2,00 ergaben die berechneten Werte für die scheinbaren Dissoziationskonstanten, welche mit jeder Stufe in der Red. der Acidität der Lsg. anstiegen. Beim Übergang vom sauren Salz des Farbstoffs zum Di-Na-Salz werden 2 Zwischenprodd. gebildet, das Farbsalz u. das Mono-Na-Salz. Das alkal. Indicatorbereich wurde sorgfältig untersucht. Das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Lsgg. bei 600 mμ u. 640 mμ wurde als Standardverhältnis gewählt. Alle Lsgg. enthielten nahezu 17,3 Teile Farbstoff pro Million Teile Lösungsm. Die spektrophotometr. Messungen wurden bei ca. 29° vorgenommen. Die Dissoziation des Indicators scheint mit anwachsender Alkalität bis ca. $p_H = 9{,}8$ n. zu sein. Bei diesem Punkt beträgt die Bldg. des Tri-Na-Salzes ca. 98%. Jenseits dieses Punktes wird die weitere Bldg. des Tri-Na-Salzes offensichtlich von seiner Umwandlung in das farblose Tetra-Na-salz begleitet. Die Messungen wurden zwischen $p_H = 6{,}7$ u. 10,0 vorgenommen. Die scheinbare Dissoziationskonstante des Farbstoffs ist in diesem Bereich angenähert 8,1 (5) bei 29°. (Journ. Amer. chem. Soc. **50**. 1907—10. Washington, Dep. of Agricult.) Kinds.

—, *Anwendung der Kontrolle der H-Ionen bei der Flotation.* Die La Motte Chemical Products Comp., Baltimore, hat eine Reihe Indicatoren für p_H-Messung bei der Flotation zusammengestellt. Für höhere p_H werden angegeben: La-Motte-Purpur $p_H = 9{,}6$ bis 11,2 purpur nach rot, La-Motte-Sulfoorange $p_H = 11{,}0$—12,6 gelb nach orange,

La-Motte-Violett $p_H = 12,0—13,6$ rot nach blau. (Engin. Mining Journ. **125**. 1024.) ENSZLIN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Erwin Birk, *Zur analytischen Anwendung von Jodtrichlorid zur Oxydation und von Natriumformiat zur Reduktion.* Eine 20%ig. Lsg. von *Jodtrichlorid* in konz. HCl ist besonders geeignet für *analyt. Oxydationen.* Die Lsg. kann beliebige Zeit in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt werden. Kolloidaler *S* wird durch JCl_3-Lsg. in kürzester Zeit oxydiert. Zur Oxydation genügt meistens 1 ccm der Lsg. u. Erwärmen auf dem Wasserbad. Die Darst. von JCl_3 erfolgt nach THOMAS u. DEPUIS (Compt. rend. Acad. Sciences **143**. 282). — *Natriumformiat* eignet sich für Redd. im Schmelzfluß, besonders für einen schnellen Nachweis von *Wolfram.* Das Wolframpräparat wird in einem Pt-Löffel mit Lithiumcarbonat u. Na-Formiat geschmolzen. In der Schmelze wird das entstandene Li-Wolframat durch das Na-Formiat zu der schwer aufschließbaren, tiefblauen Lithiumwolframbronze reduziert. Nach dem Auflösen u. Abschlämmen des Löffelinhalts sind die blauen Bronzeflitter besonders u. Mk. unverkennbar. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 751. Hannover, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

A. Juliard und **S. Silberschatz**, *Über die jodometrische Bestimmung des Ozons und Chlors.* Man erhält bei der Best. von *Ozon* u. *Chlor* mit wss. Alkalijodidlsg. gute Werte, wenn man durch Zugabe einer Pufferlsg. die Rk.-Lsg. etwa bei $p_H = 7$ hält. In Betracht kommt die Lsg. von PALITZSCH (11,6 g *Borsäure* u. 1,15 g *Borax* im l) oder die von SÖRENSEN (7,13 g *Dinatriumphosphat* u. 3,91 g *Mononatriumphosphat* im l). Auch wenn man zum Jodkali einen genügenden Überschuß von Borsäure gibt, bekommt man gute Resultate. Bei Benutzung der Lsg. von PALITZSCH ergibt die gleichzeitige Best. von O_3 u. Cl_2 genau die Summe der beiden Gase. Es wurde ferner gefunden, daß die Zers. von Ozon durch eine Wenigkeit Chlor beträchtlich verzögert wird. (Bull. Soc. chim. Belg. **37**. 205—24. Brüssel.) WINKELMANN.

Theodor Heczko, *Eine neue Methode der potentiometrischen Maßanalyse.* II. Mitt. *Halogen- und Silberbestimmung.* (I. vgl. C. **1928**. II. 275.) Als Elektroden benutzte Vf. einen Silberdraht u. ein Stäbchen eines elektr. Nichtleiters, welches Lsgg. ansaugen konnte. Am besten eignete sich Fichtenholz, das am nicht eintauchenden Ende mit einem Silberdraht umwickelt wurde, der dann zum Galvanometer führte. Um bei verd. Lsgg. die Galvanometerausschläge zu vergrößern, wurde ein indifferentes Salz, *Ammoniumnitrat* (10 ccm einer Lsg. von 500 g im l) zugesetzt. Die Apparatur war dieselbe, wie die in der I. Mitt. beschriebene. Es wurden bei der Best. von *Chlorid* mit *Silbernitrat*, Silbernitrat mit Chlorid, *Bromid* mit Silbernitrat, *Jodid* mit Silbernitrat gute Resultate erhalten, auch bei Ggw. von $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $Mg^{\cdot\cdot}$. Schließlich wurden Verss. angestellt, die *Halogene* nebeneinander zu ermitteln. (Ztschr. analyt. Chem. **74**. 289—308. Leoben, Montanistische Hochsch.) WINKELMANN.

D. S. Reynols, **W. H. Ross** und **K. D. Jacob**, *Die gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Fluor in besonderer Hinsicht auf die Analyse von Rohphosphaten.* Vff. bestimmen F im App. von WAGNER u. ROSS. 98—98,5%ig. H_2SO_4 treibt bei 300° nach 1-std. Einw. 92—94% F aus reinem CaF_2 aus. Fe, Al, Na, P in Phosphaten u. As in Arseniaten sind ohne Einfluß auf die Best.; dagegen wirkte die Ggw. von Boraten störend. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **11**. 225—29. U. S. Dep. of Agric.) TRENEL.

L. Szebellédy, *Über die Bestimmung der Nitrate.* Es wurde untersucht, in welchem Maße fremde Kationen die Best. der Nitrate in konz. H_2SO_4 mittels schwefelsäurehaltiger Ferrosulfatlsg. (vgl. C. **1928**. I. 1980) stören. Dabei wurde gefunden, daß $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ u. $Cd^{\cdot\cdot}$, sowie *Arsenate* keinen nachteiligen Einfluß auf die Best. des Nitrats haben. In Ggw. von *Blei-*, *Mercuri-* u. *Wismut*salzen enthält die Fl. einen weißen Nd. *Barium*salze sind in konz. H_2SO_4 l., beim Verdünnen durch die Maßfl. tritt jedoch Trübung auf. $Ni^{\cdot\cdot}$ u. $Cu^{\cdot\cdot}$ geben störende Färbungen. Neben $Co^{\cdot\cdot}$ u. $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ist die Best. nicht ausführbar. *Mercuro*salze verursachen einen Minderverbrauch an Maßfl. *Arsentrioxyd* des Handels störte die Rk. Wenn es gereinigt worden war, erhielt man gute Werte. (Ztschr. analyt. Chem. **74**. 232—35. Budapest, Univ.) WINKELMANN.

H. Kubina und **J. Plichta**, *Die Einwirkung von Hydrazin auf 5-wertiges Arsen in schwachsaurer Lösung.* Vff. bemerkten bei As-Destillationen mit *Hydrazinsulfat* das Auftreten eines Nd. von metall. As im Kühlrohr. Der Grund für dieses Abweichen von der normalen Rk.: $2\,H_3AsO_4 + N_2H_4 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AsCl_3 + N_2 + 8\,H_2O$

wurde zu finden gesucht. Durch eingehende Unterss. kam man zu folgendem Ergebnis: In schwachsaurer Lsg. wird der hydrolysierte Anteil des 5-wertigen As durch das Hydrazin in geringem Betrage zu AsH_3 reduziert; hieraus entsteht in Wechselwrkg. mit dem normalerweise gebildeten $AsCl_3$ metall. As. Wird von vornherein viel HCl zugesetzt, so tritt die Hydrolyse vollständig zurück u. man erhält quantitativ $AsCl_3$. Mit Oxalat u. Ferrosalz an Stelle von Hydrazin traten keine anormalen Erscheinungen auf. (Ztschr. analyt. Chem. **74**. 235—47. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) WINKELMANN.

L. D. Haigh, *Die Verwendung von Quarztiegeln in der Kalibestimmung.* Vf. fand durch vergleichende Analysen von Mischdüngern in Platin- u. *Quarz*tiegeln, daß bei Ggw. von Phosphaten die Analysenresultate etwas zu niedrig ausfallen, wenn Quarztiegel zur Veraschung benutzt werden. Vf. glaubt, daß die Quarztiegel durch Phosphate bzw. durch freie Phosphorsäuren angegriffen werden u. daß dadurch ein Teil des *K* unl. wird. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **11**. 219—20. Agric. Exp. Stat. Columbia.) TRENEL.

Emil Zindel, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Kupfers in Eisen und Stahl.* Vf. gibt eine Schnellmethode zur Best. von *Cu* in *Fe* u. *Stahl* an, wonach 5 g der Probe in 40—50 ccm HCl (spezif. Gew. 1,15) unter mäßigem Erwärmen gelöst werden; nach dem Filtrieren wird mit 400 ccm h. W. ausgewaschen, zum Sieden erhitzt u. 100 ccm einer 10%ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. zugefügt. Nach Klarkochen der Lsg. wird filtriert u. der Nd. mit $^1/_2$ l h. W. ausgewaschen. Der Nd. wird samt Filter bei heller Rotglut geglüht u. als CuO gewogen. (Chem.-Ztg. **52**. 537—38.) SIEBERT.

J. Kassler, *Über eine Trennung des Molybdäns vom Vanadium im Stahl.* Vf. beschreibt eine Best. des *Molybdäns* im Stahl bei Ggw. von *Vanadium*. Die Methode beruht darauf, daß das Vanadium unter bestimmten Bedingungen mit dem *Eisen* durch NaOH ausgefällt wird, welche verschieden sind, je nachdem der Stahl weniger oder mehr als 3% Mo enthält. Salpetersäure oder Nitrate dürfen dabei nicht vorhanden sein, Chloride u. Sulfate sind zulässig. Auch Cr u. Ni können anwesend sein, Mo-Gehh. bis zu 10% können mit einer Fällung bestimmt werden. (Ztschr. analyt. Chem. **74**. 276—89. Kladno, Lab. der Poldihütte.) WINKELMANN.

Walther Gerlach und **Eugen Schweitzer**, *Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Blei im Gold und eine neue Methode zur Emissionsspektralanalyse.* IV. Mitt. (III. vgl. C. **1927**. II. 2214.) Beim Nachweis von *Pb* in *Au* (Bereich 1% bis < 0,005%) wurden Fehler des früheren Analysenverf. u. die Mittel zu ihrer Vermeidung gefunden. Die Bleiintensitäten (u. auch die Intensitäten des verunreinigenden Cu, nicht aber die des Ag) zeigten durch die starke Erhitzung zunächst eine Zunahme, dann eine Abnahme. Dies wurde vermieden u. völlige Konstanz der Endintensität der Bleilinien relativ zu den Goldlinien erreicht durch geringere Stromstärke u. Regulierung der Unterbrechungszahl. — Für den Bereich um 0,01% Pb, für welchen nur die Linien 3684 u. daneben 2614 verwendbar sind, wurde das Vergleichsverf. abgeändert derart, daß hintereinander Spektrogramme der zu analysierenden Probe u. von Normalsubstanzen mit genau bekanntem Pb-Geh. auf die gleiche Platte aufgenommen werden, so daß die Linien der Grundsubstanz Au (von nicht über 0,1% Ag-Geh.!) in allen Aufnahmen gleich sind; der Vergleich der Intensität der Bleilinien in Probe- u. Normalsubstanzspektren ergibt den Pb-Geh. der ersteren. — Für den Fall, daß die Beschaffung genügend fein abgestufter Eichsubstanzen (Normallegierungen) Schwierigkeit macht, wird ein neues Verf. — mit Tabellen — angegeben, welches darin besteht, nicht wie bei den bisherigen Methoden die Zahl der Linien der Grundsubstanz zu vermehren, sondern die der Verunreinigung, u. zwar durch Substitution des Pb-Spektrums durch ein Hilfsspektrum, nämlich durch das Spektrum des Sn, dessen konstante Linien 3656 u. 2455 ganz nahe bei den wichtigen Pb-Linien 3684 u. 2614 liegen u. damit intensitätsgleich sind. Man photographiert das Spektrum des Sn über das von Au + x% Pb, so daß die eben genannte Intensitätskoppelung zwischen Pb u. Sn vorhanden ist u. vergleicht nach der Methode der „homologen Paare" das Sn-Spektrum mit dem Au-Spektrum. Wäre eine Verkürzung der Belichtung bei Verkoppelung des Sn-Spektrums mit dem Spektrum der Probe notwendig, z. B. bei Au + 0,01% Pb, so wird an Stelle des reinen Sn als Elektrodensubstanz eine Legierung aus 9 Tln. Cd u. 1 Tl. Sn verwendet. — Die eingangs erwähnte Zunahme der Pb-Linienintensität infolge Erhitzung der Elektroden läßt sich bei genauer Einhaltung der Form der Elektroden, der Entladungsbedingungen u. gewisser Zeiten des Funkenübergangs verwenden, um bei sehr geringer Pb-Konz.

von 0,001% u. darunter noch analyt. Angaben machen zu können. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**. 92—103.) BLOCH.

Walther Gerlach und **Eugen Schweitzer**, *Über eine spektroskopische Methode zum Nachweis der Lagerung von Verunreinigungen in einem Metall.* V. Mitt. (IV. vgl. vorsteh. Ref.) Die spektralanalyt. Methode liefert Angaben über die gleichmäßige oder ungleichmäßige Verteilung von Verunreinigungen u. gestattet die Homogenität von *Legierungen* zu vergleichen. Wird beim spektralanalyt. Nachweis von *Pb* u. *Au* eine neue Elektrodenoberfläche benutzt, so zeigt das erste Spektrum wesentlich intensivere Pb-Linien als die folgenden Aufnahmen. Der Intensitätsabfall von Aufnahme zu Aufnahme ist um so stärker, je größer der Pb-Geh. des Au ist. Der Abfall ist bei 0,04% Pb kaum noch zu erkennen u. hört bei 1% Pb-haltigen Proben nach längerem Funkenübergang auf. Auch erwies sich der Pb-Geh. in der ersten Aufnahme nach dem Durchbrechen der Probe mit Zangen, wobei der Bruch hauptsächlich an der spröden Korngrenze erfolgen muß, um ein Vielfaches größer als bei einer durchschnittenen Probe. War eine größere Serie von Spektrogrammen photographiert, so nahm die Intensität der Pb-Linien ab u. wurde konstant mit genau dem gleichen Betrag, wie ihn die durchschnittene Probe gezeigt hatte. Es ist so spektralanalyt. gezeigt, daß das Pb im Au bei Konzz. zwischen 1% u. 0,04% überwiegend in den Korngrenzen sitzt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**. 104—10. Tübingen, Physik. Inst der Univ.). BLOCH.

Louis Maricq, *Beitrag zum Studium der volumetrischen Quecksilberbestimmungsmethoden.* Durch eine Anzahl von Verss. wurde festgestellt, daß die potentiometr. Best. von *Quecksilbersalzen* mit Jodkalium unter Verwendung eines amalgamierten Pt-Drahtes als Elektrode bei Konzz. von 0,1—0,001-n. Hg-Salz genaue Werte gibt. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chloride, Phosphate u. Acetate üben keinen störenden Einfluß aus. (Bull. Soc. chim. Belg. **37**. 241—50. Brüssel, Univ.) WINKELMANN.

Edwin Eegriwe, *Beiträge zum Nachweis von Zinn, Zink und Chlor.* Um das im Analysengange auf *Eisen* niedergeschlagene *Zinn* nachzuweisen, wurden einige Farbstoffe untersucht, die mit Sn reagieren, jedoch gegen Fe indifferent sind. *Coerulein*, ein *Anthraoxyphthalein*farbstoff, ruft noch in einem Tropfen $SnCl_2$-Lsg. mit 0,1 mg Sn Fluorescenz hervor. *Diazingrün S* (*K*), welches in salzsaurer Lsg. rein blau ist, geht durch Red. mit Sn^{II} über Violett in roten *Safranin*farbstoff über. — *Zink* läßt sich mit den Farbstoffen *Metanilgelb* u. *Orange IV*, die beide in mineralsaurer Lsg. rot sind, nachweisen. Man gibt zur Farblsg. $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. u. dann $Zn^{\cdot\cdot}$-Lsg., wobei die Rotfärbung verschwindet. Auch mit *Diäthylanilin* läßt sich Zink erkennen. — *Chlor* läßt sich noch in 0,05 mg NaCl nachweisen, wenn man Filtrierpapier mit wss. Lsg. von *Säurefuchsin* tränkt u. dasselbe in ein Reagensglas bringt, in dem man das Cl_2 mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 frei macht, wobei die rote Farbe in Gelb übergeht. Br_2 u. NO_2 stören dabei. In Abwesenheit von *Brom* kann man auch die Gelbfärbung von *Azocarmin B* (*B*) oder *Rosindulin 2 B bläulich* (*K*) durch Einw. von Cl_2 zu dessen Nachweis benutzen. (Ztschr. analyt. Chem. **74**. 225—31. Riga, Univ.) WINKELMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

S. Aoyama, S. Nagae und **T. Daigo**, *Über die Alkaloidbestimmung des Scopoliaextraktes.* Zur quantitativen Alkaloidbest. des *Scopoliaextraktes* eignet sich als Lösungsm. Ä. besser als Chlf., weil letzteres auch das unwirksame Tropin aufnimmt. Vff. schlagen folgendes Verf. vor: 30 g Extrakt in 5 ccm schwach w. W. lösen, nach Abkühlen mit 30 ccm Ä. schütteln, 4 ccm Aqua Ammoniae (Pharm. Jap. IV.) zugeben, während ½ Stde. öfters schütteln, einige Zeit stehen lassen, nach Zusatz von 1,5 g Traganthpulver wieder schütteln, äth. Schicht über Watte filtrieren, 20 ccm davon bei 60° verdampfen, Rückstand in 1 ccm absol. A. lösen, je 5 ccm W. u. 0,1-n. HCl nebst 2 Tropfen Methylrot zusetzen, mit 0,1-n. KOH zurücktitrieren. (Journ. pharmac. Soc. Japan **48**. 80—81.) LINDENBAUM.

Herbert S. Shrewsbury, *Die Präzipitinprobe für Blut.* Bemerkungen zu den Ausführungen von WILLCOX (C. **1928**. I. 1796). Nach eigener Erfahrung des Vf. ist Mensch-Antiserum von Geflügel nicht schwächer als von Kaninchen oder Meerschweinchen. In Trinidad bleiben die Sera, außer in Eis aufbewahrt, nur 3 Monate wirksam. (Analyst **53**. 380. Trinidad, Governement Lab.) GROSZFELD.

Mary V. Buell und **Marie E. Perkins**, *Adenin-Nucleotid-Gehalt des Blutes mit einer mikroanalytischen Bestimmungsmethode.* (Vgl. C. **1927**. II. 1482.) Nach Enteiweißung des Blutes mit Wolframsäure, Reagens nach FOLIN u. Fällung des Adenin-

Nucleotids mit Uranyl wird mit H_2SO_3 hydrolysiert u. nach Entfernung des Urans mit NH_3 das Adenin als Silberverb. mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. unter Zusatz von Gelatine ausgefällt u. nephelometr. bestimmt. Fehlerbreite 5%. Der Geh. an Adenin wird im Blut verschiedener Tierarten bestimmt. sehr hohe Werte 60 mg-% finden sich beim Meerschweinchen, mittlere beim Menschen ca. 20—30 mg-%, niedere bei Hund 10 mg-% u. Ochsen 2—5 mg-%. (Journ. biol. Chemistry **76**. 95—106. Baltimore, The Johns Hopkins Univ. Lab. of Physiol. Chem.) MEIER.

Otto Folin, *Eine neue Blutzuckerbestimmung.* Das Prinzip der neuen Methode ist Oxydation mit alkal. $K_3Fe(CN)_6$ u. colorimetr. Best. als Berliner Blau. Dabei entspricht die Farbe, die aus 0,04 mg Traubenzucker in einem 25-ccm-Reagenzglas erhalten wird, an Intensität etwa der Farbe, wie sie bei 0,2 mg Traubenzucker nach FOLIN-WU erhalten wird. — Gebraucht wird 0,1 ccm Blut, aus dem man also mehrere Beststt. machen kann. Standardlsg.: 2 g Benzoesäure in $^1/_2$ l h. dest. W. lösen, mittels dieser 2 g ganz reinen Traubenzuckers einspülen in eine Literflasche, W. zusetzen bis etwa 900, abkühlen, auffüllen. Von dieser haltbaren Lsg. 200-fache Verd., die 0,01 mg Traubenzucker pro ccm enthält. — Zur Best. werden 10 ccm der Standardlsg. zu 0,5 g Benzoesäure in 2 Literkolben mit 1500 dest. W. getan u. durch Schütteln gel.; auffüllen u. konservieren unter Toluol. — Reagenzien: 1. 20 ccm 10%ig. wolframsaurer Na-Lsg. in Literflasche verd. auf 800, 20 ccm $^2/_3$-n. H_2SO_4 zusetzen, auffüllen, unter Toluol aufheben. 2. 1 g $K_3Fe(CN)_6$ lösen in dest. W. u. auf 500 auffüllen, im Dunkeln aufheben. 3. 150 ccm 1%ig. Lsg. von NaCN zusetzen zur Lsg. von W-freiem Na_2CO_3 in etwa 100 dest. W., auffüllen auf 500. 4. 5 g $Fe_2(SO_4)_3$, 9 (H_2O) + 75 ccm einer 85%ig. Phosphorsäure + 100 ccm dest. W. unter Erwärmen lösen mit einer Lsg. von 30 g Gummi arabicum in 600 dest. W.; ohne stark zu schütteln auf 1000 auffüllen, nicht filtrieren. — Die große Menge Gummi arabicum ist notwendig, um das Ausfällen des kolloiden Berliner Blau möglichst zu verhindern. — Die geringe Menge von Ferrocyanid im Ferricyanid schadet nicht, wenn eine 1%ig. Lsg. mit 1 ccm der obigen Ferrilsg. nach 5 Min. keine Färbung ergibt. Sonst muß man das Ferricyanid durch Umkrystallisieren in verd. A. unter Zusatz einer Spur Br reinigen. (Journ. biol. Chemistry **77**. 421—30. Boston, Harvard Med. School.) F. MÜLLER.

Koichi Uchiyama, *Die quantitative Bestimmung von Hämoglobin mit Hilfe der Silberjodid-photogalvanischen Zelle.* Die von IIMORI u. TAKEBE angegebene Zelle (vgl. C. **1928**. II. 919) wird als Illuminometer benutzt. Beschreibung der Best. von Hämoglobin nach 3 Methoden: Mit Hilfe einer empir. Skala von Lichtabsorption u. Konz. bekannter Lsgg., dann nach der Zellkonstantenmethode, die die einfachste u. ausbaufähigste auch für andere gefärbte Stoffe ist, sowie unter Benutzung der Zelle als Nullinstrument. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **8**. 173—84. Tokyo, The Inst. of Physic. and Chem. Res.) LOHMANN.

George E. Davis und **Charles Sheard**, *Die spektrophotometrische Bestimmung des Hämoglobins.* Die spektrophotometr. Methode ist allen colorimetr. Beststt. von Hämoglobin überlegen, der Fehler mit einem KEUFFEL-ESSER Spektrophotometer beträgt etwa 2%. Ein einfaches Spektrophotometer mit Lichtfilter wird nächstens genauer beschrieben. (Archives of Internal Med. **40** [1927]. 11 Seiten Sep. Rochester, Minn.) MEIER.

Robert Elman, *Die quantitative Bestimmung der Blutamylase mit Hilfe des Viscosimeters.* Die Blutamylase wird durch Viscosimetrie einer gepufferten Stärkelsg. bestimmt, deren Viscosität in einfacher Beziehung zur Amylasemenge abnimmt. (Archives of Internal Med. **40** [1927]. 7 Seiten Sep. St. Louis.) MEIER.

Raymond Gregory, *Eine quantitative Untersuchung über die Pettenkoferreaktion für Gallensalze.* Modifikation der PETTENKOFER Probe: Zusatz von 30—40% H_2SO_4 u. Furfural gibt eine blaue Farbe, die durch andere Bestandteile der Galle nicht gestört wird. Colorimetrie gegen Standardlsg. ergibt 2—5% Fehler. (Proc. of the Soc. for experimental Biol. and Med. **24** [1927]. 910. Sep. Univ. of Minnesota, Lab. of Physiol. Chem.) MEIER.

Oskar Weltmann und **Walter Waschta**, *Über die Benzidin- und Guajakreaktion im Harn unter besonderer Berücksichtigung der Rolle der Harnsäure bei diesen Reaktionen.* Die Harnsäure ist der hauptsächlichste, aber nicht der einzige Faktor, der an der herabgesetzten Empfindlichkeit der *Benzidinprobe* im Harn schuld trägt. Auch dem von Harnsäure befreiten Tierkohlefiltrat des Harns kommt ein, wenn auch gegenüber dem Vollharn stark vermindertes, so doch immerhin noch deutliches Hemmungsvermögen gegenüber der Benzidinrk. zu. Dieses ist an die Alkalisalze gebunden, die Erdalkalien

u. das Mg haben einen viel geringeren Einfluß auf den Ablauf der Rk. NaCl übt bereits in physiolog. Konz. eine deutliche Hemmung aus. Aus diesen Tatsachen erklärt sich das häufige Ausbleiben der Benzidinrk. in Harnen, obgleich deren Sediment ziemlich reichlich Erythrocyten enthält. Die *Guajacrk.* ist für Hämoglobin im Harn nur halb so empfindlich wie für Hämoglobin in W., was auf die Empfindlichkeit des Guajacblaus gegenüber Alkali u. Säuren u. auf die Störung durch die Harnfarbe erklärt wird. (Wien. klin. Wchschr. **41.** 1041—43. Wien, Univ.) FRANK.

Erkki Leikola, *Über die Reaktion von Jaffe zum Nachweis des Kreatinins.* Vorl. Mitt. Die JAFFEsche Rk. für Kreatinin (Pikrinsäure + NaOH) ist in Lsg. reinen Kreatinins bei geringerer NaOH-Konz. intensiver, aber weniger stabil als im Harn. (Acta Societatis Medicorum Fennicae „Duodecim" **8** [1926]. Nr. 3. 2 Seiten Sep.) MEIER.

Wilhelm Heupke, *Ein einfaches Färbeverfahren zur mikroskopischen Unterscheidung von Neutralfett und gespaltenem Fett.* Das zu untersuchende Material (z. B. Stuhl) wird mit $Cu(NO_3)_2$ in der Wärme behandelt u. mit alkoh. Lsg. von Dimethylaminazobenzol auf dem Objektträger versetzt. Die Seifen treten als grüne Cu-Seifen hervor, während das Neutralfett gelb gefärbt erscheint. Bei saurer Rk. wird die wss. überschüssige Lsg. des in Rot umgeschlagenen Dimethylaminoazobenzols mit Filtrierpapier abgesaugt. (Archiv f. Verdauungskrankhh. **40** [1927]. 357—64. Sep. Frankfurt a. M., Med. Poliklinik.) MEIER.

R. Coquoin, *Methode zur Bestimmung der Ausscheidung des Acetons durch die Atmung beim Menschen.* Nach Eingabe von 5 ccm *Aceton* mit 120 ccm 10%ig. Zuckerlsg. ergibt sich innerhalb 15 Min. eine Ausscheidung durch die Lungen, welche ungefähr 2 mg während 5 Min. beträgt. Darauf erfolgt ein Anstieg, welcher nach 15 Min. ein Maximum überschreitet, um dann, je nach dem Individuum, bei einem Werte von 2—3—5 mg stehen zu bleiben. Schließlich erfolgt ein langsames Absinken bis auf $^1/_4$ mg pro Stde. Das in der Expirationsluft enthaltene Aceton wird in einer an die TISSOTsche Maske angeschlossenen Waschflasche aufgefangen, welche 20 ccm einer Lsg. von 20% $NaHSO_3$ u. 5% Na_2SO_3 enthält. Zur Best. des Acetons wird die Bisulfitlsg. in einem PREGL-App. mit etwas mehr als der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. NaOH neutralisiert u. 20 ccm abdest., worin das Aceton jodometr. mit $^1/_{100}$-n. Lsg. titriert wurde. (Compt. rend. Acad. Sciences **186.** 1581—82.) GUGGENHEIM.

A. H. Roffo, *Über eine Reaktion für die Krebsdiagnose.* Setzt man zu 2 ccm klarem Serum 5 Tropfen einer 1‰ Neutralrotlsg., so tritt im Serum des tumorkranken Menschen u. Tiers eine Rotfärbung, beim nicht tumorkranken eine Gelbfärbung auf. Diese Rk. war bei 64 Tumorkranken positiv, bei zahlreichen anderen n. u. Kranken stets negativ. (Ztschr. f. Krebsforsch. **23** [1926]. 89—98. Sep. Buenos Aires, Inst. für Krebsforschung.) MEIER.

Sigmund Hirschhorn, *Doppelbelastungsversuche mit Dextrose bei Erkrankungen des Pankreas und der Gallenwege.* Bei zweimaliger Zufuhr von Traubenzucker, bei der die zweite Gabe $1^1/_2$ Stde. nach der ersten erfolgt, wird bei Erkrankungen des Pankreas/Diabetes, Pankreatitis) ein Ansteigen des Blutzuckers nach der zweiten Zuckergabe beobachtet, das beim n. Menschen u. bei anderen Erkrankungen fehlt. Das gleiche tritt bei Erkrankungen der Leber auf. Ob dabei eine Erkrankung des Pankreas gleichzeitig vorliegt, kann durch die Probe nicht entschieden werden. (Ztschr. klin. Med. **108.** 535—48. Wien, Krankenhaus Wieden. I. Med. u. Chirurg. Abt.) MEIER.

A. A. Wilson und **J. Norman Bennett**, *Farbreaktionen des Blauholzes, Sappanholzes und Sandelholzes.* Verschiedene Arten von Sappanholz geben in alkoh. Auszug mit Pb-Acetat blaßrote bis dunkelrote Färbung, wodurch leicht Verwechslung mit Sandelholz eintreten kann. Identifizierung kann erfolgen durch Zutun von 1 Tropfen verd. HCl, wobei die mit Pb-Acetat in alkoh. Auszügen von Blauholz, Sappanholz u. Sandelholz entstandenen Färbungen verschiedenes Verh. zeigen. Die beiden ersten Farben verschwinden, während das Sandelholzrot unverändert bleibt. — Mit einem Überschuß von HCl wird die Sappanlsg. wieder blaßrot. (Pharmac. Journ. **120.** 582.) L. JOSEPHY.

J. F. Mc Clendon, Hilding C. Anderson, F. R. Steggerda, Claire Conklin und **Mildred Whitaker**, *Ein einfacher Respirationsapparat zur Bestimmung von Sauerstoff und Kohlensäure bei der indirekten Calorimetrie.* Zur Demonstration von Grundumsatzmessungen dient ein App. mit 2 Spirometern, eine Modifikation des Respirationsapp. von MC CLENDON u. VAN SLYKE. (Vgl. Original.) (Journ. biol. Chemistry **77.** 413—20. Minneapolis, Univ. of Minnesota. Physiol.-Chem. Lab.) F. MÜ.

Max Trénel, Berlin-Dahlem, *Vorrichtung zur elektrometrischen Maßanalyse*, bei der die Vergleichsfl. von der Meßfl. durch ein mit einem Reagens getränktes Diaphragma getrennt ist, dad. gek., daß zur Tränkung ein H_2 bildendes Reagens, wie z. B. Chinhydron, verwendet wird, so daß ohne Entw. von H_2 an den Elektroden oder Zusatz eines H_2 bildenden Stoffes zum Elektrolyten gearbeitet werden kann. — Die Vermeidung der lästigen Bespülung der Elektroden mit H_2 vereinfacht das übliche Verf., der Zusatz von Chinhydron zu den Diaphragmen statt zum Elektrolyten ist von Vorteil bei Verff., bei denen es auf Reinheit des Elektrolyten ankommt. (**D. R. P. 462 754** Kl. 42 l vom 15/9. 1925, ausg. 17/7. 1928.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Bresser, *Das Verhalten gummiplattierter Apparate gegen organische Lösungsmittel.* Drei verschiedene Proben, deren Zus. nicht angegeben ist, wurden auf ihre Beständigkeit gegen Lösungs- u. Weichmachungsmittel, wie sie in der Lackindustrie allgemein verwendet werden, untersucht. Die eine der Proben zeigte einwandfreies Verh. (Kunststoffe **18**. 125—27. 160—62. Berlin.) SÜVERN.

Harold E. Potts, *Patente und Kolloidchemie.* Vf. gibt an Hand von Beispielen Richtlinien zur Abfassung von Patenten u. Patentansprüchen zum Schutz von Erfindungen auf *kolloidchem.* Gebiet mit Rücksicht auf das engl. Patentrecht. (Journ. Soc. chem. Ind. **47**. 636—43. 664—68.) SIEBERT.

H. Pariselle, *Die Kolloide und ihre industrielle Anwendung.* Vf. bespricht den Verteilungszustand der Kolloide, die allgemeinen Eigg. kolloidaler Lsgg. u. die industrielle Anwendung der Kolloide in der Gelatine- u. Caseinindustrie, in der Industrie der natürlichen u. Kunstharze, in der Seifen- u. Textilindustrie. (Rev. gén. Matières plast. **4**. 131—39.) BRAUNS.

Bruno Waeser, *Die Theorie der Gasentstaubung auf trockenem Wege.* Man kann 2 grundsätzlich verschiedene Wege unterscheiden, die zum Ziele führen: die Entstaubung durch mechan. Mittel u. die elektrostat. Das Schrifttum über beide Arten wird behandelt. (Metallbörse **18**. 1573—75. Berlin.) WILKE.

R. Nitzschmann, *Der Behälterdruck von mit Phosgen gefüllten Gefäßen.* Der Druck bei Zustandsänderungen u. bei Anwesenheit von Fremdgasen im Restraume wird berechnet. (Metallbörse **18**. 1517—18. Aussig.) WILKE.

Kippe, *Kanaltrockner oder Kammertrockner?* Die Wirkungsweise der beiden Systeme wird verglichen. (Melliands Textilber. **9**. 560—62.) SÜVERN.

St. Reiner, *Ein neuer Heißextraktionsapparat.* Beschreibung eines neuen, betriebssicheren Heißextraktionsapp. der Fa. JANKE u. KUNKEL, Köln, bestehend aus sechs voneinander völlig unabhängigen elektr. Heizplatten, die durch Umschalten genau reguliert werden können. (Chem.-Ztg. **52**. 529. Duisburg.) SIEBERT.

Mangold, *Konservieren der Speisen durch Kühlschränke.* Vf. beschreibt eine Reihe von Kühlschränken für Nahrungsmittel, die nach dem Kompressions- u. Absorptionsprinzip konstruiert sind. (Umschau **32**. 539—40.) SIEBERT.

H. Popp, *Insektenvergiftung durch arsenhaltige Rauchgase.* Besprechung einiger Fälle von Bienenvergiftung durch As. (Ztschr. angew. Chem. **41**. 805—06. Frankfurt a. M., Inst. f. gerichtl. Chemie u. Mikrosk.) GROSZFELD.

Guardian Metals Co., übert. von: **Joseph G. Donaldson** und **Henry L. Coles**, Hamilton, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände.* Innige Mischungen von gepulvertem ZrO_2, Zirkonsilicat u. Kohle, vorzugsweise Graphit, werden geformt u. hoch erhitzt. An Stelle von fertigem Zirkonsilicat kann auch zu überschüssigem ZrO_2 SiO_2 gegeben werden, welches mit dem Oxyd das Silicat bildet. Besonders geeignet sind Mischungen von 80,5—82,5% ZrO_2, 9—11% SiO_2 u. 7,5—9,5% Graphit. (**A. PP. 1 673 106** u. **1 673 107** vom 17/11. 1922, ausg. 12/6. 1928.) KÜHLING.

Vital Seeholzer, Küssnacht a. Rigi, *Läuterungsapparat* zur Läuterung von zu destillierenden Fll. in Dampfform, dad. gek., daß in dem Behälter, in dem geläutert wird u. der von Dampf durchströmt wird u. von außen mit k. W. gekühlt wird, mindestens eine Platte horizontal gelagert ist, um die herum der zu läuternde Dampf zirkulieren kann, u. die zwecks Reinigung herausnehmbar ist. (**Schwz. P. 124 999** vom 16/3. 1927, ausg. 16/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

Albert Klein, Stuttgart, *Verdichten eines Gas- bzw. Dampfgemisches und gleichzeitiges Abtrennen eines Teiles des Gemisches durch Absorption* unter Verwendung einer als Verdichter betriebenen Quirlpumpe, deren Betriebsfl. ein Absorptionsmittel für den abzutrennenden Bestandteil des Gasgemisches ist. Anwendung zur Abtrennung nicht absorbierbarer Gase aus einem Gasgemisch, das einen Fl.-Dampf enthält, unter Verwendung derjenigen Fl. als Pumpfl., deren Dampf im Gasgemisch enthalten ist. Als Pumpfl. kann auch eine solche benutzt werden, die eine chem. Verb. mit einem Bestandteil des Gasgemisches einzugehen vermag. Verwendung einer mehrstufigen Pumpe, durch deren Stufen Fl. u. Gas der Reihe nach hindurchgeführt wird. Die Pumpfl. wird bei Verwendung einer Schleuderpumpe in das Schaufelrad mittels Gas eingedrückt, in dem der Druck des Gases weiter gesteigert wird. Bei Verwendung einer Quirlpumpe wird die Betriebsfl. auch zur Abdichtung der Pumpe nach außen verwendet, indem die Pumpe in einen die Fl. enthaltenden Behälter eingetaucht ist. (**D. R. P. 461 941** Kl. 12 e vom 12/4. 1925, ausg. 16/7. 1928. A. Prior. 1/10. 1924.) M. F. MÜLLER.

Harry Deacon Binks, Oak Park, Ill., *Vorrichtung zum Abscheiden von Flüssigkeit aus Gas*, bei der eine Spritzdüse die Mischung von Fl. u. Gas in Gestalt eines Hohlkegels gegen eine Prallfläche aussprüht, 1. dad. gek., daß der Mischungshohlkegel senkrecht nach oben gegen die Innenfläche eines konzentr. zur Spritzdüse angeordneten Ablenkers von hohlkegelförmiger Gestalt gesprüht wird, u. daß der Ablenker an seinem oberen verengten Ende ein Auslaßrohr hat, durch welches das von der Fl. befreite Gas abgeleitet wird. — 2. dad. gek., daß die Innenseite des Ablenkers mit ringförmigen Stufen versehen ist, welche die aus der Mischung sich abscheidende Fl. auffangen u. nach unten abführen. — 3. dad. gek., daß der Ablenker an dem unteren Ende des Gasabführrohres befestigt ist, während das andere Ende mit dem Gehäuse der Vorr. verbunden ist. — Vorr. mit einem Gehäuse, dad. gek., daß der Ablenker eine Scheidewand bildet, die das Gehäuse in einen unteren Abteil zur Aufnahme von Fl. u. einen oberen Gasabteil unterteilt. — 5. dad. gek., daß im oberen Ende des Gasabführrohres kleine Öffnungen angebracht sind, durch die das Gas in die obere Gasabteilung des Gehäuses eindringt, woselbst das Gas von einem Rohr, das in die Gasabteilung hineinragt, nach außen abgeführt wird. — 6. dad. gek., daß am äußeren Rande des Ablenkers Aussparungen angebracht sind, durch die etwaige Flüssigkeitsabscheidungen in der oberen Gasabteilung in die untere Flüssigkeitsabteilung ablaufen können. — Die Vorr. dient insbesondere zur Abscheidung von Öl u. W. aus Druckluft. (**D. R. P. 462 349** Kl. 12 e vom 1/9. 1925, ausg. 9/7. 1928. A. Prior. 10/11. 1924.) KAUSCH.

Hertha Möller, Arnold Luyken, Gertrud Luyken, Ernst Luyken, Nora Lamping, Brackwede i. Westf., **Ilse Vogg-Castendyk**, Dornach b. Basel, **Irmgard Freude**, Magdeburg, **Fritz Carl 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.* (**D. R. P. 461 555** Kl. 12 e vom 1/8. 1914, ausg. 26/6. 1928. F. Prior. 31/7. 1913. Dän. u. Schweiz. Prior. 8/8. 1913. — C. **1922**. IV. 225 [E. MÖLLER] D. R. P. 277 091.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Gitterelektrode für elektrische Staubniederschlagsanlagen*, 1. dad. gek., daß sie aus *Streckmetall* besteht. — 2. gek. durch Querverbb. in Richtung der geringeren Steifigkeit des Streckmetalles. — Das sogenannte Streckmetall wird aus Blechen durch Einschneiden u. Strecken in Richtung der Ebene der Bleche u. quer zu den Einschnitten gewonnen. (**D. R. P. 449 046** Kl. 12 e vom 17/7. 1924, ausg. 3/9. 1927.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Sprühelektrode für die elektrische Gasreinigung* aus Streckmetall nach D. R. P. 449 046, 1. dad. gek., daß das Streckmetall die Mantelfläche eines Sprühzylinders oder eines polygonalen Sprühprismas bildet. — 2. dad. gek., daß sie in Richtung der Zylinderachse die größte Steifigkeit besitzt. — 3. Herst. des Sprühzylinders, dad. gek., daß ein Rohr mit Schlitzen in der Umfangsrichtung versehen u. gestreckt wird. — 4. dad. gek., daß ein Rohr mit Schlitzen in axialer Richtung versehen u. in der Umfangsrichtung gestreckt wird. — Dieser Sprühzylinder besitzt in der Längsrichtung eine sehr große Steifigkeit. (**D. R. P. 458 888** Kl. 12 e vom 23/9. 1924, ausg. 25/4. 1928. **Zus. zu D. R. P. 449 046; vorst. Ref.**) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Elektrische Heizung von Flüssigkeiten* durch Verwendung eines

aus Körnern von leitendem Material bestehenden elektr. Widerstandes in der zu beheizenden Fl., dad. gek., daß die Körner während des Stromdurchganges durch einen in die Fl. eingeleiteten Gasstrom dauernd in Bewegung gehalten werden. — Die Erhitzung erfolgt rasch u. ohne nachteilige Zersetzungserscheinungen. (**D. R. P. 461 567** Kl. 21h vom 12/2. 1926, ausg. 23/6. 1928.) KÜHLING.

Julius Scheidemandel und **Hans Scheidemandel**, München, *Herstellung einer vorwiegend aus Gips bestehenden Wärmeschutzmasse*, dad. gek., daß unter Wasserüberschuß in der Hitze eine Lsg. von CaO u. h. H_2SO_4 zusammengegeben wird, wodurch nach dem Austreten des W. ein sehr feinporiger wärmeschutzfähiger Körper von der D. 0,35 u. weniger entsteht. — Das Verf. erfordert im Gegensatz zu bekannten ähnlichen Verff. keine Rührvorr. u. liefert stabilere Erzeugnisse als die unter Rühren arbeitenden Vorgänge. (**D. R. P. 461 889** Kl. 80 b vom 9/6. 1925, ausg. 29/6. 1928.) KÜHLING.

Synthetic Ammonia & Nitrates Ltd. und **Reginald George Franklin**, England, *Herstellung von Katalysatoren*, die Zn u. Cr enthalten, vorzugsweise im Verhältnis 9 : 1, u. geeignet sind für die Herst. von *Methanol* u. anderen *sauerstoffhaltigen, organischen Verbb.* aus CO u. H_2, dad. gek., daß man eine Mischung von $ZnCO_3$ oder bas. $ZnCO_3$ u. einer Chromverb. (*Zinkchromat* oder *bas. Zinkchromat*) in Ggw. der Rk.-Gase oder von H_2 erhitzt. — Die Mischung wird zweckmäßig durch Fällen eines l. Chromsäuresalzes mit $ZnCO_3$ oder bas. $ZnCO_3$, oder durch Fällen eines l. Zinksalzes mit einem *Chromat, Bichromat* oder mit *Chromsäure* in Ggw. von l. Carbonat, oder aber durch Behandlung von frisch gefälltem $ZnCO_3$ oder bas. $ZnCO_3$ mit Chromsäure in wss. Lsg. hergestellt. (**E. P. 290 399** vom 15/11. 1926, ausg. 14/6. 1928.) ULLRICH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Grober, *Über ein neues helles Schutzglas bei UV-Bestrahlungen.* Beschreibung eines neuen Schutzglases gegen UV-Strahlen (Herst. ZEISS, Jena), bei dem die Durchlässigkeit bereits für Strahlen zwischen 450 u. 400 $\mu\mu$, also noch in sichtbarem Teile des Spektrums, oberhalb des Beginns der UV-Strahlung, aufhört. Das Glas ist dabei so hell, daß alle Einzelheiten der Umgebung genau erkannt werden können. (Münch. med. Wchschr. **75.** 1129—30. Jena, Univ.) FRANK.

W. Henry Ibbotson, *Sicherheitsmaßnahmen und erste Hilfe bei Unglücksfällen in chemischen Fabriken.* Allgem. Überblick über die Gefahrenmöglichkeiten in den verschiedenen Zweigen der chem. Industrie u. die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen zur *Unfallverhütung.* (Ind. Chemist chem. Manufacturer **4.** 243—46.) SIEBERT.

Hassenbach, *Warnung beim Arbeiten mit Äther.* (Vgl. H. DEMUS, C. **1928.** I. 2854.) Vf. berichtet von einer Explosion im Laboratorium des Schles. Vereins zur Überwachung von Dampfkesseln, Breslau, anläßlich einer Best. von Öl im Kondenswasser, die auf das Vorhandensein von *Äthylperoxyd* im *Äther* zurückzuführen ist. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 682.) SIEBERT.

M. Kaiser, *Unfälle bei Cyanausgasungen.* Aufführung einzelner Unglücksfälle bei *Cyanvergasungen.* Die notwendigen Maßnahmen zur Verhütung dieser Unfälle werden besprochen. (Wien. klin. Wchschr. **41.** 958—60. Wien, Volksgesundheitsamt.) FRANK.

Wilhelm Berg, *Über Teeranaphylaxie und anaphylaktische Migräne.* Bei einem Arbeiter, der bei der Teerung von Straßen beschäftigt war, traten nach Betreten der Arbeitsstelle Anfälle von Schnupfen, Husten, Atemnot auf, die in der Klinik auch durch Inhalation des Teers hervorgerufen werden konnten. (Ztschr. klin. Med. **108.** 482 bis 488. Rostock, Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

Freitag, *Baumwollspinnerkrebs.* Diese sich in bösartigen Neubildungen am scrotum zeigende Krankheit wird auf die Wrkg. von Öl, besonders Mineralöl, zurückgeführt, mit dem die Arbeiter in Baumwollspinnereien dauernd in Berührung kommen. (Melliands Textilber. **9.** 477.) SÜVERN.

A. J. H. Kam, *Untersuchungen über Verunreinigung der Atmosphäre.* Besprechung von Erfahrungen bei der Prüfung von Abgasen, so von Rauchgasen (SO_2 u. SO_3), Abgasen von Superphosphatfabriken (HF), von Asphalt u. Kunstseidefabriken (H_2S), bei der Herst. von $ZnCl_2$ aus Zn-Erz mittels HCl (HCl + H_2S) u. von Abgasen aus H_2SO_4-Fabriken (SO_2, NO_2). (Chem. Weekbl. **25.** 298—301. Utrecht.) GROSZFELD.

R. W. Müller, *Spezialventilatoren für die chemische Industrie.* Vf. empfiehlt zum Ansaugen u. Absaugen von Dämpfen, besonders Säuredämpfen, die aus Hart-

blei gefertigten *Ventilatoren* der Fa. SULZER u. für ätzende Gase, wie Cl_2 u. a., die SULZERschen Holzventilatoren. (Chem.-Ztg. **52**. 538. Witten, Ruhr.) SIEBERT.

Minimax G. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* unter Verwendung chem. Stoffe, die unter Gaserzeugung aufeinander einwirken, wobei einem der chem. Stoffe ein schaumerzeugendes Mittel zugesetzt ist, dad. gek., daß einer der Stoffe w.-unl. ist, der mit einer geringen Menge W. zu einem Brei angerührt zur Verwendung kommt. (**D. R. P. 447 274** Kl. 61 b vom 30/8. 1923, ausg. 18/6. 1928.) M. F. MÜLLER.

Soc. Minimax, Clichy, Seine, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Feuerlöschschaum.* (**D. R. P. 461 874** Kl. 61 b vom 8/4. 1925, ausg. 2/7. 1928. F. Prior. 10/4. 1924. — C. **1925**. I. 2642 [F. P. 582 233].) M. F. MÜLLER.

Excelsior Feuerlöschgeräte A.-G. und **Hans Burmeister**, Berlin, *Erkennbarmachen der Zusammensetzung von Schaum, insbesondere für Feuerlöschzwecke.* Den zur Bereitung des Schlammes dienenden Chemikalien werden ll. Farbstoffe zugesetzt, die beim Vermischen der Chemikalienmengen durch Hervorbringen einer charakterist. Farbtönung oder durch das Nichtentstehen einer solchen Aufschluß über die falsche oder richtige Zusammensetzung des Schaumes geben. (**D. R. P. 462 567** Kl. 61 b vom 28/11. 1926, ausg. 13/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carlos Thode** und **Adolf Benischek**, Offenbach a. M.), *Elektrisch isolierende Masse für den Bau von Trennwänden u. dgl.*, 1. dad. gek., daß anorgan. Stoffe von Faserstruktur, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer anorgan. Stoffe, vor oder nach der Formgebung durch ein Gemisch von Nitrocellulose mit einem Weichhaltungsmittel, mit oder ohne Zusatz von Harzen, gebunden werden. — 2. dad. gek., daß Phosphorsäurephenolester als Weichhaltungsmittel verwendet werden. — Als anorgan. Faserstoffe werden z. B. Schlackenwolle oder Asbest, als Füllstoffe z. B. Al_2O_3 oder MgO benutzt. (**D. R. P. 461 493** Kl. 21c vom 7/11. 1926, ausg. 22/6. 1928.) KÜHLING.

Anschütz & Co., Neumühlen b. Kiel, *Verfahren zum Schutz von Elektroden gegen chemische und elektrochemische Zerstörungen*, dad. gek., daß die Elektroden mit graphitiertem, leitendem Kautschuk nach D. R. P. 428 875 überzogen werden. (**D. R. P. 462 302** Kl. 12 h vom 20/7. 1923, ausg. 9/7. 1928. **Zus. zu D. R. P. 428 875; C. 1926. II. 476.**) KAUSCH.

Vereinigte Glühlampen- und Elektricitäts-Akt.-Ges., Ujpest b. Budapest, *Herstellung von Einkrystallkörpern aus schwer schmelzbaren Metallen.* (**D. R. P. 461 960** Kl. 40d vom 5/5. 1925, ausg. 30/6. 1928. Oe. Prior. 31/12. 1924. — C. **1926**. II. 2336.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **C. Severin**, Cleveland, Heights, V. St. A., *„Getter" für gasgefüllte elektrische Lampen.* Es werden Halogenverbb., wie Kryolith oder andere Doppelfluoride, auf die Fäden aufgebracht u. bei allmählich auf die für die Lampen n. Höhe gesteigerter Spannung Strom durchgeleitet. (**E. P. 289 478** vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 29/4. 1927.) KÜHLING.

Dry Storage Battery Corp., Philadelphia, übert. von: **Lee Klopman** und **William W. Huselton**, übert. von: **Henry Csanyi**, New York, *Elektrische Batterie.* Der üblichen Depolarisationsmischung von Leclanché-Elementen wird $Mn(OH)_2$ u. das Chlorid eines dreiwertigen Metalles, vorzugsweise $AlCl_3$, zugesetzt. Die Elemente haben eine längere Lebensdauer als die bekannter Leclanché-Elemente u. können nach Art der Sammler wieder aufgeladen werden. (**A. PP. 1 675 973** vom 17/9. 1924 u. **1 676 007** vom 26/5. 1926, ausg. 3/7. 1928.) KÜHLING.

Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Herstellung von Akkumulatorelektroden* aus einem durchlochten Metallbehälter für die akt. M. u. aus darin eingebettetem, zur Erhöhung der Leitfähigkeit dienendem Metallstreifen o. dgl., dad. gek., daß die akt. M. u. der Metallstreifen zusammen, aber ohne vorher durch Pressung vereinigt zu sein, in den durchlochten Metallbehälter eingelegt u. darauf durch Zusammendrücken des Behälters zu einer Elektrode vereinigt werden. — Die Elektroden sind für Sammler mit alkal. Elektrolyten bestimmt, ihre Herst. ist einfach

u. billig. (**D. R. P. 462 541** Kl. 21 b vom 2/2. 1926, ausg. 13/7. 1928. E. Prior. vom 2/3. 1925.) Kühling.

Siegmund Loewe, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Vakuumröhren mit Oxyd- oder ähnlichen hochemittierenden Kathoden und anderen die Kathode umgebenden Elektroden*, 1. dad. gek., daß die Formierung des Fadens erst nach der Verb. des Fadens mit seinem eigentlichen Haltesystem, aber vor Fertigstellung der Gesamtmontage des Systems erfolgt. — 2. dad. gek., daß der Faden durch Biegung seines Haltesystems aus seiner n. Lage zum Zwecke der Formierung abgebogen wird. — 3. dad. gek., daß zwecks Formierung der Faden in ein anderes Gas als Luft oder unter einem anderen Drucke als Atmosphärendruck mittels seiner Haltedrähte in einem abgeschlossenen Raum eingebracht wird u. nach Vornahme der Formierung wieder aus dem Raum herausgenommen u. in seine notwendige Lage zu dem übrigen Elektrodensystem zurückgebogen wird. — Die Röhren können selbst im Massenbetrieb völlig gleichmäßig erhalten werden. (**D. R. P. 461 693** Kl. 21g vom 1/8. 1923, ausg. 4/7. 1928.) Kühling.

General Electric Co., übert. von: **Emery G. Gilson**, New York, *Herstellung von Anoden für Röntgenröhren.* Die Herst. erfolgt in einem Arbeitsgang innerhalb einer Kohleform, welche eine mittlere Lochung von kreisrundem Querschnitt besitzt. Innerhalb dieser Lochung befinden sich bewegliche Kohlezylinder, von denen der obere völlig dicht ist. Die untere Endfläche dieses Zylinders entspricht der Oberfläche der herzustellenden Anode. Der untere Kohlezylinder besitzt eine axiale Öffnung, durch welche ein Stab aus schwerschm. Metall geführt ist, dessen oberes Ende verdickt ist. Der Hohlraum zwischen beiden Zylindern wird mit Wolfram- oder Molybdänpulver gefüllt, die Zylinder unter hohen Druck gesetzt, u. das Metallpulver mittels elektr. Stromes auf etwa 3000° erhitzt. (**A. P. 1 671 953** vom 15/7. 1927, ausg. 29/5. 1928.) Kühling.

Fansteel Products Co. Inc., übert. von: **Harry N. Miller**, Chicago, V. St. A., *Elektrolytische Kondensatoren.* Die Kondensatoren enthalten Aluminium- oder Tantalelektroden einerseits u. Blei-, Aluminium-, Tantal- o. dgl. -elektroden andererseits. Die Aluminium- oder Tantalelektroden bzw. eine der Aluminium- oder Tantalelektroden werden mit einer gallertartigen Schicht bedeckt, welche aus einer erkalteten mit $NaHCO_3$, $(NH_4)_2B_4O_7$, Ammoniumphosphat o. dgl. gesätt. Lsg. von 3 Teilen Gelatine in 1 Teil Glycerin besteht. Vor dem Überziehen mit dieser M. werden die Elektroden in einer gesätt. Lsg. eines der erwähnten Salze so lange mit Gleichstrom behandelt, bis dieser nicht mehr durchgelassen wird. (**A. P. 1 672 899** vom 5/3. 1927, ausg. 12/6. 1928.) Küh.

IV. Wasser; Abwasser.

T. J. Lafrenière, *Die Behandlung der Abwässer.* Auf eine allgemein gehaltene Beschreibung der Reinigungsmöglichkeiten folgt die Schilderung der behördlichen hygien. Überwachung in der Provinz Quebec. (Canadian Chem. Metallurg. **12.** 196 bis 197. Quebec, Provinziales Inst. f. Hygiene.) Splittgerber.

S. W. Parr und **F. G. Straub**, *Behandlung des Kesselspeisewassers.* Vff. haben Verss. angestellt, um durch eine geeignete Behandlung des Kesselspeisewassers die Zerstörung der Kesselplatten zu vermindern. Sie empfehlen z. B. Na-Phosphat. Es handelt sich vorläufig nur um Laboratoriumsverss. (Sugar **30.** 337—38. Illinois, Univ.) Willstaedt.

Norbert Schreiber, Hamburg-Eimsbüttel, *Einrichtung zur Selbstreinigung des Kesselwassers während des Betriebes*, bei welcher ein Auffangkörper mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten, von allen Seiten für die Oberschicht des Kesselwassers frei zugänglichen Auffangschalen angeordnet ist u. eine Rohrleitung von dem Auffangkörper nach dem Unterteil des Kessels führt, dad. gek., daß die Rohrleitung unterhalb der W.-Oberfläche verläuft u. das in ihr fließende W. mit dem von dem Unterteil des Kessels nach dem Auffangkörper aufsteigenden Kesselwasser ohne besondere Umlaufsmittel einen geschlossenen Kreislauf bildet. (**D. R. P. 462 458** Kl. 13 b vom 2/5. 1925, ausg. 11/7. 1928.) M. F. Müller.

Philipp Müller G. m. b. H., Stuttgart, *Einrichtung zur Entgasung von Kesselspeisewasser mittels einer Strahlluftsaugevorrichtung.* (**D. R. P. 461 623** Kl. 13 b, vom 4/7. 1925, ausg. 25/6. 1928. — C. **1927.** II. 314 [Schwz. P. 118 304].) M. F. Müller.

Willy Gradenwitz, Hamburg, *Herstellung eines basenaustauschenden Mittels zur Wasserreinigung* gemäß dem Hauptpatent unter Verwendung von bei 600° gebrannten

Tonen. (D. R. P. 462836 Kl. 85b vom 28/11. 1920, ausg. 16/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 403263, Kl. 85b; C. 1925. I. 424 [V. KOBELT].) M. F. MÜLLER.

Arthur Rosenheim, Charlottenburg (Erfinder: **Otto Liebknecht**, Berlin-Grunewald), *Herstellung basenaustauschender Stoffe.* (D. R. P. 462147 Kl. 12i vom 17/2. 1926, ausg. 5/7. 1928. — C. 1927. I. 3215.) KAUSCH.

H. W. Harvey, Biological chemistry and physics of sea water. New York: Macmillan 1928. (204 S.) 8°. (Cambridge comparative physiology). Lw. $ 4.25.

V. Anorganische Industrie.

K. D. Jacob und **D. S. Reynolds**, *Der Fluorgehalt von Rohphosphaten.* Die untersuchten Rohphosphate enthalten zwischen 3—4% F. Das Verhältnis P_2O_5/F steigt in Floridaphosphaten mit steigendem P_2O_5-Gehalt u. ist in Tennessecephosphaten u. a. konstant. Analysen von Superphosphaten, die aus Floridaphosphaten hergestellt wurden, zeigen, daß 25% des F bei der Fabrikation flüchtig werden, so daß jährlich etwa 25 000 t F verloren gehen. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 11. 237—50. U. S. Dep. of Agric.) TRÉNEL.

Ugo Orlandi, *Verfahren zur Extraktion des Phosphorsäureanhydrids.* Das Verf. zur Gewinnung von P im elektr. Ofen nach der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \longrightarrow 3\,SiO_3Ca + 2\,P + 5\,CO$ u. Oxydation des P mit W.-Dampf in Ggw. von Katalysatoren ist wegen der kostspieligen Reinigung des anfallenden H_2 in Italien unwirtschaftlich. Die Rk. $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3\,CaSiO_3 + P_2O_5$ verläuft unvollständig. Die Rk. $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C + 5\,O \longrightarrow P_2O_5 + 3\,CaSiO_3 + 5\,CO$ ist durchführbar, erfordert aber zuviel elektr. Energie. Nach einem dem Vf. patentierten Verf. läßt sich dagegen P_2O_5 wirtschaftlich durch Zers. von *Phosphoriten* u. SiO_2 mit SO_3 in Ggw. von H_2SO_4 nach der Gleichung: $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 3\,SO_3 \longrightarrow 3\,CaSiO_2 + P_2O_5 + 3\,SO_3$ gewinnen. Phosphorit + SiO_2 + Schmelzmittel (Alkalisulfat usw.) wird bis zur vollständigen Rk. mit Oleum von hoher SO_3-Konz. behandelt, wobei die Temp. spontan auf ca. 300° steigt u. in den elektr. Ofen gebracht, wo P_2O_5 u. HPO_3 bei 600° sublimieren, während die SO_3- oder auch SO_2-Entw. bei ca. 1000° stattfindet. HPO_3 wird mit W. zu H_3PO_4, mit NH_4OH zu $(NH_4)_3PO_4$ umgesetzt. (Notiziario chim.-ind. 3. 343—44.) KRÜGER.

O. Ruff und **P. Mautner**, *Die Verfahren zur Herstellung von aktiven Kohlen.* Bemerkungen gegenüber BRÄUER u. REITSTÖTTER (C. 1928. II. 177) über die Ursachen des Adsorptionsvermögens akt. Kohlen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 774—75. Breslau, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Behandeln von Schwefel.* Geschmolzener Schwefel wird mit einem Harz gemischt, welches den Übergang des plast. Schwefels in die krystallin. bröcklige Form verhindert. Geeignet sind besonders die aus Phenolen, Phenol-Teermischungen o. dgl. u. Schwefelchloriden entstehenden Kunstharze. Die Mischungen dienen als Bindemittel für Sand, Asbest u. andere Füllstoffe u. dgl., welche zum Auskleiden von Behältern u. zu ähnlichen Zwecken benutzt werden. (A. P. 1 676 604 vom 26/12. 1922, ausg. 10/7. 1928.) KÜHLING.

Mathieson Alkali Works, New Yorks, *Wasserlösliches Präparat zur Herstellung einer Alkalihypochloritlösung*, 1. bestehend aus einem Gemisch einer Alkaliverb., die eine alkal. wss. Lsg. liefert, u. einem in dieser l. Chloramin, das eine Hypochloritverb. liefert. — 2. dad. gek., daß das Chloramin in Form einer substituierten Verb. vorhanden ist. — 3. dad. gek., daß das Chloramin die Gruppe NCl-CO enthält. — 4. dad. gek., daß das Chloramin in Form einer substituierten Sulfoverb. zugegen ist. — 5. dad. gek., daß das Chloramin die Gruppe SO_2-NCl-CO enthält. — 6. dad. gek., daß für das Chloramin ein Körper von der Formel R-SO_2-NCl-CO-R′ vorhanden ist, in dem R u. R′ organ. Radikale bedeuten. — Es ist z. B. eine Mischung des Chloramins $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit wasserfreiem Trinatriumphosphat angeführt. (D. R. P. 462 201 Kl. 12i vom 24/5. 1927, ausg. 6/7. 1928. A. Prior. 11/3. 1927.) KAUSCH.

Mathieson Alkali Works, New York, V. St. A., *Herstellung von Hypochloriten.* (D. R. P. 462 202 Kl. 12i vom 24/5. 1927, ausg. 7/7. 1928. A. Prior. 4/8. 1928. — C. 1928. I. 738.) KAUSCH.

Hans Harter, Würzburg und **Gerhard Hartmann**, Teheran, Persien, *Synthetische Herstellung von Ammoniak mittels Katalysatoren.* (D. R. P. 462 722 Kl. 12k vom

12/8. 1925, ausg. 17/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 440607; C. 1927. I. 1998. — C. 1926. II. 2471.) Kühling.

Castner-Kellner Alkali Co. Ltd., **J. W. Moore**, Runcorn und **W. G. Polack**, Frodsham, England, *Ammoniumchlorid.* Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden Ammoniak- u. Chlorwasserstoffgas in ungetrocknetem Zustand verwendet. Die Rk.-Wärme verhindert die Kondensation der Feuchtigkeit. Das Verf. wird so geleitet, daß Tempp. von 230—310° entstehen. (**E. P. 290045** vom 18/5. 1927, ausg. 31/5. 1928. Zus. zu E. P. 273093; C. 1927. II. 2416.) Kühling.

Wladimir Kyber, Berlin, *Trennung von Phosphordämpfen und Generatorgasen*, die aus einem Schachtofen o. dgl. bei der Red. von Phosphaten durch Kohle entweichen, dad. gek., daß die Gase durch einen mit W. berieselten u. mit porösen Steinen oder Koks ausgefüllten Turm streichen, in dem sich der Phosphor auf das Füllmaterial niederschlägt, u. daß der so niedergeschlagene Phosphor jeweils in dem Turm durch nachherigen Luftzusatz verbrannt u. alsdann in bekannter Weise in einem elektr. oder anderen Nd.-App. in oxydierter Form aufgefangen wird, während die aus dem Turm entweichenden Generatorgase gereinigt u. ohne Phosphorgeh. verwertet werden können. (**D. R. P. 462521** Kl. 12 i vom 19/7. 1925, ausg. 13/7. 1928.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Rh. (Erfinder: **Gustav Wietzel** und **Gustav Pauckner**, Ludwigshafen a. Rh.), *Reinigung des aus Phosphor und Wasserdampf erhaltenen Wasserstoffs.* (**D. R. P. 462781** Kl. 12 i vom 5/12. 1925, ausg. 18/7. 1928. — C. 1928. I. 106 [Schwz. P. 121905].) Kausch.

„Sachtleben" Akt.-Ges. für Bergbau und chemische Industrie und **Hans Nitze**, Homberg (Erfinder: **Hans Nitze**, Homberg, Niederrhein), *Verfahren zur Fällung von Kalium-Kobaltinitrit*, dad. gek. daß die Fällung in Ggw. von Alkalibisulfat, vorteilhaft festem, gegebenenfalls in Ggw. von CH_3COOH stattfindet. — Durch die Anwendung des Bisulfats kann die Anwendung von Essigsäure ganz oder zum Teil erspart werden. (**D. R. P. 461898** Kl. 12 n vom 5/5. 1927, ausg. 7/7. 1928.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Grießbach**, Ludwigshafen a. Rh. und **Friedrich Korn**, Oppau), *Verfahren zur Gewinnung von chlorfreiem Kupfersulfat aus chlorhaltigen basischen Kupferniederschlägen.* (**D. R. P. 462341** Kl. 12 n vom 29/9. 1925, ausg. 9/7. 1928. — C. 1927. I. 2938.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Meidert**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Verfahren zur Umwandlung von Kobaltcarbonat oder Nickelcarbonat in deren Oxydhydrate*, dad. gek., daß das in W. aufgeschlämmte Carbonat unter Rühren mit möglichst alkalifreien Hypochloritlaugen mit einem Geh. bis etwa 150 g wirksamem Cl_2 im l behandelt wird. — dad. gek., daß man das Hypochlorit in der Carbonataufschlämmung durch gleichzeitige Zufuhr von NaOH u. Cl_2 erzeugt. (**D. R. P. 462350** Kl. 12 n vom 22/4. 1927, ausg. 9/7. 1928.) Kausch.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Behandeln von Zirkonerzen.* Die Erze werden in Mischung mit Erdalkalimetall, -oxyd, -hydroxyd oder -carbonat in Schacht- oder Drehöfen bei etwa 1200° gesintert u. das entstandene ZrO_2 mit Säure ausgelaugt. (**E. P. 282023** vom 2/11. 1927, Auszug veröff. 1/2. 1928. Prior. 13/12. 1926.) Kühling.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Zirkoniumoxychlorid.* Das beim Sintern von Gemischen von Zirkonerzen, CaO u. Erdalkalichloriden entstehende Erzeugnis wird mit so viel HCl behandelt, daß die k. Lsg. an $CaCl_2$ fast gesätt. ist. Zweckmäßig behandelt man das Erzeugnis zunächst nur mit etwa 85% dieser Menge von HCl, filtriert u. setzt den Rest der HCl dem Filtrat zu. Aus dieser Lsg. krystallisiert $ZrOCl_2$ in guter Ausbeute. (**E. P. 287424** vom 2/11. 1927, ausg. 12/4. 1928. Zus. zu E. P. 282023; vorst. Ref.) Kühling.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Emilio Damour und **M. Roszak**, *Die Wärmeschutzmittel und ihre Anwendungen in den keramischen Industrien.* Keine industrielle Aufwendung amortisiert sich so schnell wie Wärmeschutzmittel. Beschrieben werden der Zellbeton u. das Alfol. Ersterer wird aus Seifenlsg. u. Zementaufschlämmung hergestellt, letzteres ist eine Reihenfolge von dünnster Al-Folie, die einzeln als polierte Flächen wirken u. Wärme nicht durchlassen. Sie ist ungemein leicht. Anwendungsgrenze bei Zellbeton 900°, bei Alfol 600°. (Céramique 31. 138—143.) Salmang.

—, *Billige Trübmittel.* Es wird ein Sb-Trübungsmittel, *Pentamon*, empfohlen. (Keram. Rdsch. **36.** 507.) Salmang.

F. Chemnitius, *Zur Technik der Glanzgoldfabrikation.* Vorschrift für eine neue, schnelle Darstellungsweise des Glanzgoldes. (Journ. prakt. Chem. [2] **119.** 215 bis 217.) Bloch.

W. Ssokolow, *Das Rauchgas als Grundlage für die Kontrolle der Arbeit des Schachtofens.* Formeln zur Berechnung der Wärmebilanz u. zur Kontrolle der richtigen Ofenführung bei Kalk- u. Zementbrennöfen aus der Abgasanalyse. (Journ. chem. Ind. [russ.] **5.** 220—23.) Röll.

Werner Mylius, *Neuere Arbeiten über Konstitution und Zustandsänderungen des Glases.* Eingehender Bericht über die Arbeiten von Klemm u. Berger (C. **1928.** II. 835). (Keram. Rdsch. **36.** 504—07. Karlsruhe.) Salmang.

Edgar Philip Perman und **William Donald Urry**, *Die Elastizitätskonstanten des Glases.* Für gewöhnliches Natron*glas* u. Jenaerglas 16 III werden Kompressibilitätskoeffizient c, Poissonsche Zahl $\sigma = (3k - 2n)/2(3k + n)$, n, k u. Youngscher Modul q bei 6 Tempp. zwischen 30 u. 80° bestimmt.

	Natronglas	Jenaerglas 16 III
c 10^{-8} . . .	238,0 + 0 185 t	220,6 + 0,28 t
k 10^{-11} . . .	4,241 —0,00296 t	4,577 —0,0051 t
σ	0,2207—0,00012 t	0,2475—0,00068 t
n 10^{-11} . . .	2,99 —0,002 t	3,29 —0,0036 t
q 10^{-11} . . .	7,27 —0,005 t	7,97 —0,009 t

(Proceed. physical Soc., London **40.** 186—92. Cardiff, Univ.) Krüger.

L. C. Martin, *Die ultraviolette Durchlässigkeit transparenter Materialien.* Vf. bespricht kurz die Durchlässigkeitsgrenzen einiger Mineralien u. Gläser für ultraviolette Strahlen u. ihre Messung. (Nature **121.** 643—44.) Röll.

W. E. S. Turner, *Ultraviolettdurchlässigkeit neuer Gläser.* Vf. bemerkt zu der Mitteilung von Martin (vgl. vorst. Ref.), daß er von dem neuen Glas „Corex" der Corning Glass Co. eine Scheibe $8^3/_4$ in. × $6^3/_4$ in. von 4 mm Dicke, die ganz homogen u. klar zu sein schien, erhalten hat. In 2 mm Dicke ließ das Glas Licht bis zu 0,212 μ durch u. besaß folgende prozentuale Durchlässigkeit: 86,5 bei 0,295 μ; 66 bei 0,250 μ; 35 bei 0,230 μ; 13 bei 0,220 μ. (Nature **121.** 831. Sheffield, Univ.) E. Jos.

E. Raisch, *Die Luftdurchlässigkeit von Baustoffen und Baukonstruktionsteilen.* Die mitgeteilten Verss. dienten zur Feststellung prakt. brauchbarer Zahlenwerte für die Berechnung der bei natürlicher Ventilation u. Windanfall durch die Luftdurchlässigkeit bedingten Wärmeverluste von beheizten Räumen. Gefunden wurde, daß einerseits die Forderung der Hygieniker nach „atmenden Wänden" zum Zwecke der Lufterneuerung in Räumen keine Berechtigung hat u. daß andererseits die Wärmeverluste, die durch den Austritt warmer Raumluft u. Eintritt kalter Außenluft besonders durch Fenster u. Türen entstehen, einen beträchtlichen, vom Heizungstechniker nicht zu vernachlässigenden Wert erreichen. (Gesundheitsing. **51.** 481 bis 489. München, Techn. Hochsch., Labor. f. techn. Physik.) Splittgerber.

H. Richarz, *Ein Überblick über die Literatur von der Konstitution des Portlandzementklinkers.* Vf. gibt eine Ergänzung seines Aufsatzes gleichen Themas (C. **1928.** II. 282). (Tonind.-Ztg. **52.** 1078—81. Kupferdreh.) Salmang.

Walter Marschner, *Si-Stoff.* Der bei der Alaungewinnung als Nebenprod. anfallende *Si-Stoff*, ein in W. unl. Schlamm, besteht zu 50—80% aus SiO_2, von denen 40% l. sein können. Dieser Rückstand hat sich als Zusatzmaterial zu Zement oder Kalk bewährt u. verbessert die aus diesen Baustoffen hergestellten *Mörtel.* Er verhindert das bei Zementen u. Kalken auftretende „Treiben" u. erhöht deren Festigkeit u. W.-Beständigkeit. (Umschau **32.** 497.) Siebert.

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Paul Schneider**, Münsterberg), *Herstellung gelber Glasuren*, dad. gek., daß gewöhnliche Lehmglasuren mit einem Gehalt an $CaCO_3$ über 30% nach dem Auftragen auf Steinzeugwaren im Salzofen gebrannt werden. — Das Verf. arbeitet wesentlich billiger als die bekannten, Bleiantimoniat oder Uranoxyd verwendenden Verff. (**D. R. P. 462 284** Kl. 80b vom 3/9. 1927, ausg. 7/7. 1928.) Kühling.

E. T. Brown, Thomaston, V. St. A., übert. von: **Ludwig Hochstein**, Wandsbek, *Borosilicatgläser.* Die Gläser enthalten 80—90% SiO_2, 9—17% B_2O_3 u. 0,5—1,5% Al_2O_3 u. ZrO_2. Ihre Eigg. sind denen des Quarzglases sehr ähnlich, sie sind unempfindlich

gegen schroffe Temp.-Schwankungen, schmelzen erst bei hohen Tempp., sind gegen Säuren u. Alkalien beständig u. deshalb im Laboratoriumsgebrauch als Ersatz für Pt, Ag, Cu usw. geeignet. (**A. P. 1 676 331** vom 10/4. 1925, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 15/3. 1925.) KÜHLING.

Klöckner-Werke Akt.-Ges. Abt. Mannstaedtwerke, Troisdorf b. Köln, *Drehrohrofen zum Brennen von Zement u. dgl.*, 1. dad. gek., daß Ofenkopf u. Kühler fest miteinander verbunden u. gemeinsam beweglich sind. — 2. dad. gek., daß Ofenkopf u. Kühler gemeinsam ausfahrbar sind. — Es wird ein störungsfreier Betrieb des Kühlers mit Druckluft, welcher den Schornsteinzug unterstützt, sowie Raumersparnis erreicht. (**D. R. P. 461 431** Kl. 80c vom 7/1. 1925, ausg. 21/6. 1928.) KÜHLING.

Royal Muralite Corp. Inc., Louisiana, übert. von: **Richard Hollis Allison**, Schreveport, V. St. A., *Kunststeine.* Portlandzement, geglühtes MgO, Alaun u. SiO_2 werden innig gemischt, die Mischung mit W., $MgCl_2$, H_2SO_4 u. Farbstoff gemengt u. geformt. Die Erzeugnisse sind hart u. dicht. (**A. P. 1 672 293** vom 25/8. 1926, ausg. 5/6. 1928.) KÜHLING.

Electric Refractories Corp., übert. von: **Grant S. Diamond**, Buffalo, V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände.* Zur Herst. der feuerfesten Gegenstände, wie Tiegel, Ofen- u. andere Ziegel, Muffeln o. dgl. werden Gemische von geschmolzenem MgO, Graphit, einem kohlenstoffhaltigen oder anorgan. Bindemittel, wie Teer, Pech, Kunstharz, Ton, kieselsaure Salze u. dgl., u. gegebenenfalls einem Flußmittel, wie Fe_2O_3 oder Na_2CO_3 verwendet. Die fein gepulverten anorgan. Bestandteile werden innig gemischt, gegebenenfalls mit dem organ. Bindemittel getränkt, geformt u. bei 1000° gebacken. (**A. P. 1 674 961** vom 23/9. 1926, ausg. 26/6. 1928.) KÜHLING.

Uvalde Rock Asphalt Co., übert. von: **John Wesley Frazier**, San Antonio, V. St. A., *Asphaltstraßen.* Steinklein oder Gemische von Steinklein u. Sand werden in gedrehten Trommeln mit Asphaltöl auf Tempp. erhitzt, bei denen das Öl dünnfl. wird u. die Mineralstoffe völlig einhüllt. Zu dieser M. werden 10—15% gepulverter Asphalt gegeben, das Gemisch auf 100—175° erhitzt u. auf die zu asphaltierenden Straßen aufgebracht. (**A. P. 1 672 408** vom 15/4. 1924, ausg. 5/6. 1928.) KÜHLING.

Richard Lichtenstern, Wien, *Staubfreie ungepflasterte Straßen.* Die Straßen werden mit einer Ölschicht bedeckt, welche Alkaliseifen enthält. Die Menge der im Öl gel. Seife richtet sich nach dem Geh. der Straßenoberfläche an CaO. Letzterer setzt sich mit der l. Alkali- zu unl. Kalkseife um, welche eine für Öl u. W. undurchlässige Schicht bildet u. dauernde Staubfreiheit der Straße bewirkt. (**A. P. 1 671 248** vom 21/7. 1925, ausg. 29/5. 1928. Oe. Prior. 7/8. 1924.) KÜHLING.

Theo Kühlein, Optisches Glas. Unzerbrechl. Glas, Altern d. Glases. Leipzig: Verlag f. Kunst u. Wissenschaft 1928. (63 S.) 16°. = Miniatur-Bibliothek 1296—1297. M. —.40.

N. C. Kyriacou, Aperçu de la fabrication de superciment. Paris: Editions techniques 1928. (50 S.) 8°.

[russ.] **N. Smirnow**, Untersuchungen auf dem Gebiet des Silicaziegels. Lfg. 2. Moskau 1928. (27 S.) Rbl. 0.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. Wießmann und **E. Schramm**, *Über den Einfluß der Kalidüngung bei verschieden hoher Stickstoffversorgung auf Ertrag und Stärkegehalt der Kartoffel.* Vff. berichten über vorjährige Düngungsverss. in Mecklenburg mit 40%ig. Kalisalz, Kalisulfat, $(NH_4)_2SO_4$, Leuna- u. Natronsalpeter. Nur in wenigen Fällen wirkte K ertragsteigernd. Diese Feststellung bestätigt den Befund von 1926. Die Wrkg. der N-Düngung war 1927 bis zu 24% geringer als 1926. Auf den Stärkeertrag wirkte K in einem Fall deutlich erhöhend, zum Teil war K wirkungslos, zum Teil von geringem Einfluß. N steigerte den Stärkegehalt mit einer Ausnahme. (Fortschr. d. Landwirtsch. 3. 625—28. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) TRENEL.

E. Maurer, **W. Schropp** und **H. Ducrue**, *Über den Einfluß der Joddüngung auf Wachstum und Zusammensetzung der Nahrungspflanzen.* Es gelang, im Freilandvers. bei verschiedenen Kulturpflanzen durch Düngung mit KJ, das in W. gel. u. mit feinem Sande vermischt worden war, den J-Gehalt der Pflanzen zu erhöhen, ohne daß sich erhebliche ungünstige Veränderungen in der Zus. u. Beschaffenheit der Pflanzen ergaben. Nicht alle Pflanzen sind für die Auswertung eines erhöhten J-Angebots in gleichem Maße befähigt. Die stärkste J-Vermehrung trat bei Spinat u. Mangold ein, ziemlich erheblich auch bei Wirsing, gelben Rüben u. Kopfsalat. Bei Bohnen u. Zucker-

erbsen, Blumenkohl u. Kohlrabi blieb eine Zunahme des J-Gehalts vollkommen oder so gut wie vollkommen aus. (Münch. med. Wchschr. **75**. 1246—47. München, Univ., Weihenstephan, Landw. Hochschule.) FRANK.

Traugott Baumgärtel, *Über den Einfluß des Kunstdüngers auf die Bodenstruktur.* Vf. referiert die Literatur über die Einw. der verschiedenen Dünger auf die physikal. u. chem. Beschaffenheit des Bodens. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. **25**. 212—13. 226 bis 227. 236—37. 248—49.) TRÉNEL.

E. L. Le Clerc und **Frederick B. Smith**, *Pilze in Coloradoböden.* Die dominierende Art war *Penicillia*, während *Aspergilli* nur gelegentlich vorkam. (Soil Science **25**. 433—41. Colorado Agric. Coll.) TRÉNEL.

Moyer D. Thomas, *Wasserdampfdruck von Böden.* IV. *Der Einfluß der austauschbaren Basen.* (III. vgl. C. **1928**. II. 383.) Vf. bestimmt den Dampfdruck von Böden, die er in einer früheren Arbeit mit verschiedenen Basen gesätt. hat (vgl. C. **1928**. II. 383). Im trockenen Zustand hat der mit „$K^{\cdot}$ gesätt. Boden" die kleinste u. der mit $Ca^{\cdot\cdot}$ gesätt. die größte wasserhaltende Kraft. Bei hohen W.-Gehh. hat der „Na-Boden" die höchste W.-Kapazität. Wird das „Molekularverhältnis" SiO_2/Al_2O_3 größer als 2,8, hört die Beziehung zwischen „Molekularverhältnis" u. physikal. Eigg. des Bodens auf. (Soil Science **25**. 485—93. Utah Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

E. Angelescu, *Bemerkungen zur Methode von M. Saidel, die Untersuchung wässeriger Bodenauszüge betreffend.* Diskussion der mathemat. Seite der Methode. Vf. weist darauf hin, daß die Methode von M. SAIDEL ident. ist mit der von WOLF (Landw. Jahrbücher **1873**. 2. 391). Die erhaltenen Werte für die Unbekannten der Gleichungen hängen von der Arbeitsmethode ab, u. die Wurzeln der aufgestellten Gleichungen haben nicht die physikal. Bedeutung, die SAIDEL ihnen beimißt. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 14—25. Bukarest, Univ.) TRÉNEL.

Georg Kühlmorgen-Hille, *Vergleichende Prüfung der Methoden zur Ermittlung der Keimzahl im Boden.* Vf. untersucht 10 Böden auf ihren Keimgehalt nach den Gußkultur-, Verdünnungsverff. u. den mkr. Verff. von CONN u. WINOGRADSKY. Die beiden ersten Verff. lieferten bei Verwendung von Mannit-Agar bzw. Peptonlsg. übereinstimmende Resultate. In manchen Fällen besteht ein Zusammenhang zwischen Keimgehalt u. Bodenbeschaffenheit, jedoch kann aus der Keimzahl nicht auf die Fruchtbarkeit des Bodens geschlossen werden. Die mkr. Verff. lieferten höhere Zahlen, weil auch die toten Keime mitgezählt werden. Methode nach CONN bewährte sich nicht; die Anwendung von Capillarpipetten eignet sich nicht für Bodenauszüge. Auch das Verf. von WINOGRADSKY kann Vf. nicht befürworten, weil die geringen Ergebnisse den Zeitaufwand nicht lohnen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. **74**. Abt. B. 497—518.) TRÉNEL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. P. Debuch, *Der Drehrohrofen für die Pyritröstung.* Vf. beschreibt die Neukonstruktion des *Drehrohrofens* der Maschinenfabrik GRÖPPEL, Bochum, zur Röstung von *Pyriten.* (Chem. Apparatur **15**. 25—26. 51—53. 75—76. 89—90. 121—23.) SIEB.

Wilhelm Kohen, *Magnetische Vorrichtung zum Herausziehen von Eisen u. dgl.* Beschreibung eines von der Fa. PAUL ALTMANN, Berlin, gebauten App. zum Herausziehen von Verunreinigungen (*Eisenteilen*) auf magnet. Wege aus *Braunstein, Graphitproben* u. a. Materialien. (Chem.-Ztg. **52**. 538.) SIEBERT.

K. Th. Kürten, *Elektrothermische Herstellung von Ferrosiliciummangan.* (Vgl. **1928**. I. 2867.) Zus. des Ferrosiliciummangans schwankt in weiten Grenzen, gebräuchlichste Legierungen sind folgende:

Mn %	48—52	60—65	70—75	80—85
Si %	20—25	25	23	10—15

Der C-Gehalt schwankt zwischen 0,5 u. 1%, der P-Gehalt soll 0,1, der S-Gehalt 0,05% nicht überschreiten. Bei einem Si-Gehalt über 25% treten Zerfallserscheinungen ein, wenn nicht sehr P-arme Legierungen vorliegen. Fe-Si-Mn-Legierungen werden hergestellt im Elektroofen durch Red. des natürlichen Mn-Silicats Rhodonit ($MnSiO_3$) oder Red. oxyd. Manganerze unter Zuschlag von SiO_2 in Form von Quarz usw. Das Mn-Ausbringen ist höher als bei Herst. von Ferromangan. Ofenspannung 35—55 V, Elektrodenbelastung 2—4 A/qcm. Angabe von Betriebsbeispielen mit Chargenzus., Ausbringen usw. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32**. 281—83.) SCHULZ.

K. Th. Kürten, *Wolfram und Ferrowolfram.* Besprechung der nutzbaren W-

Erze, ihrer Aufbereitung u. Verarbeitung auf Ferrowolfram bzw. Wolfram. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32**. 318—21.) SCHULZ.

Léon Guillet, Galibourg und Ballay, *Über die kritischen Punkte und die martensitische Härtung von nickel- und nickelchromhaltigem Gußeisen.* Das Gußeisen ist ähnlich wie Stahl in der Lage, durch Erwärmung oberhalb des Umwandlungspunktes u. durch plötzliche Abkühlung eine martensit. Härtung anzunehmen. Die beiden voneinander sehr verschiedenen Härtungsarten kann man bezeichnen als primäre u. als sekundäre (oder martensit.) Härtung. Bei den Verss. wurden Gußeisensorten mit 3,2—3,4% C, 0,90% P u. verschiedenen Si-, Mn-, Ni- u. Cr-Gehalten verwendet, u. dabei der Einfluß der langsamen u. der schnellen Abkühlung geprüft. Si erhöht die Umwandlungstemp. u. die krit. Härtungsgeschwindigkeit u. vermindert die Neigung zur martensit. Härtung; Mn erniedrigt zwischen 0,20—0,65% leicht die Umwandlungstemp. Ni vermindert die Umwandlungstemp. u. die krit. Härtungsgeschwindigkeit, es wirkt sehr günstig auf die sekundäre Härtung ein, ebenso Cr. Ni- u. Ni-Cr-haltiges Gußeisen sollte für industrielle Zwecke infolge seines starken Widerstandes gegen Abnutzung herangezogen werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 14—17.) KALPERS.

R. Durrer, *Bedeutung von hochwertigem Schrott für die schwedische Qualitätsstahlerzeugung.* (Stahl u. Eisen **48**. 697.) SCHULZ.

Hans Mathesius, *Beiträge zur Kenntnis der niedrigprozentigen Legierungen des Eisens mit Titan.* Ein Zusatz von etwa 0,2% *Ti* ergab in einem *Stahl* mit 0,17% C nach Auswalzen auf verschiedene kleine Profile bei 57—70 kg/qmm Zugfestigkeit die hohe Streckgrenze von 40—58 kg/qmm bei im Mittel 16% Dehnung, guter Kerbzähigkeit u. hohem Verschleißwiderstand. (Stahl u. Eisen **48**. 853—58. Berlin.) SCHULZ.

V.-N. Svetchnikoff, *Der Stickstoff im technischen Eisen.* Es wird über verschiedene Fälle berichtet, bei denen Stahl eine auffallende Sprödigkeit besaß. Diese wird auf die Ggw. von N bzw. von N u. P zurückgeführt. Es kamen N-Gehalte vor von 0,026 bzw. von 0,031%. Vf. beschreibt das analyt. Verf. für die Best. von N nach KJELDAHL. Die Ausseigerung von N ist in einem Block von weichem Stahl erheblich wichtiger als in einem Block von mittlerem C-Gehalt. (Rev. Métallurgie **25**. 212—21.) KALPERS.

Robert Giraud, *Beitrag zur Studie über die Kaltstreckung von weichem Stahl.* Vf. untersucht den Einfluß der Durchlaufgeschwindigkeit, der Querschnittsverminderung, der Anzahl der Durchgänge u. des Schmiermittels auf die Zerreißfestigkeit, Dehnung, Elastizitätsgrenze, Härte verschiedener weicher Stähle. (Rev. Métallurgie **25**. 175 bis 194.) KALPERS.

E. L. Chappell, B. E. Roetheli und **B. Y. Mc Carthy**, *Die elektrochemische Wirkung von Hemmungsmitteln beim Säurelösen von Stahl und Eisen.* Aus der geringen Wrkg. der Mittel auf das Anodenpotential des Metalles u. aus ihrer starken Wrkg. auf die H_2-Überspannung können wir schließen, daß die Wrkg. dieser Substanzen fast ganz auf den Kathodenrkk. beruht. Wird ein Metall in eine Lsg. eingetaucht u. als eine elektrochem. Zelle betrachtet, die das Lösungspotential des Metalles als eine konstante Kraft besitzt u. zieht man den erhöhten Widerstand an der Kathode mit in Betracht, der auf der Ggw. der Mittel beruht, so ist es möglich, die Red. in H_2-Entwicklungsbeträgen genau vorauszusagen, die beobachtet werden, wenn die Hemmungsmittel anwesend sind. Der Ausdruck Widerstand wird in der Arbeit nicht im Sinne eines Ohmwiderstandes gebraucht. Die Versuchsergebnisse lassen die verschiedenen Beziehungen zwischen der Konz. des Mittels u. Temp., H_2-Entw. u. H_2-Überspannung erkennen, wobei als Hemmungsmittel nur Chinolinäthyljodid benutzt wurde. Die Anwendung der Schlußfolgerungen auf andere Mittel ist bei geeigneter Vorsicht möglich. Die allgemeine proportionale Änderung der erhöhten Hemmungswrkg. mit dem Anwachsen der H_2-Überspannung scheint genügend gut erkannt zu sein. Die Wrkg. dieser Mittel ist vermutlich auf die Bldg. einer Schicht von Teilchen des Hemmungsmittels zurückzuführen, die auf den Kathodenflächen adsorbiert sind. (Ind. engin. Chem. **20**. 582—87. Cambridge [Mass.], Massachusetts Institut of Technology.) WILKE.

Jean Berthonneau, *Über ein neues Verfahren zur ZnO-Fabrikation.* ZnO, das nach dem Verf. von CORNILLAT durch Verbrennung von fl. *Zink* u. darauffolgender Trennung des ZnO von den Metalldämpfen nach einer speziellen Anordnung hergestellt ist, hat dem akt. Ruß vergleichbare Korngröße. Bessere Alterung von Mischungen mit diesem ZnO gegenüber anderen bei kürzerer Vulkanisationszeit wird in 5 Kurven zu zeigen versucht. (Rev. gén. Caoutchouc **5**. Nr. 41. 15—17.) SCHOLZ.

H. Röhrig, *Zur Technologie des Aluminiums und seiner Legierungen.* Besprechung der Ursachen u. Folgen von Fehlern in der Zus., beim Gießen u. der Weiterverarbeitung des Al. (Metall-Wirtschaft **7**. 502—07.) SCHULZ.

William H. Bassett, *Alte und neue Gebrauchslegierungen des Kupfers* (Vgl. auch C. **1928**. II. 487.) Bedeutung sorgfältigen Schmelzens des Kupfers für die Verarbeitung. In Messing soll die Neigung zur Entzinkung u. zum Reißen an der Atmosphäre parallel gehen; Sorten mit hohem Kupfergehalt (80%) zeigen die Fehler kaum. Bronzen mit Si-Gehalt (z. B. 4,5% Si neben 1,1% Mn bzw. 1% Si neben 4% Ni, Rest Cu) sind gut verarbeitbar, haben gute Festigkeitseigg. u. hohen Korrosionswiderstand, jedoch ist der elektr. Widerstand hoch. Dagegen hat Cu mit 1,25% Cd 89% der Leitfähigkeit des reinen Cu. (Iron Age **121**. 1009—10.) SCHULZ.

Friedrich Körber und **Anton Pomp**, *Vergleichende Untersuchung über das Verhalten von unlegierten und legierten Kesselblechen bei erhöhten Temperaturen und hinsichtlich Alterung und Rekrystallisation.* 14 Kesselbleche — 10 unlegierte mit Zugfestigkeit zwischen rund 34 u. 47 kg/qmm u. 4 Ni-legierte mit Zugfestigkeiten zwischen rund 50 u. 60 kg/qmm — wurden bei Tempp. bis zu 500° auf Elastizitätsgrenze, Streckgrenze, Zugfestigkeit, Dehnung, Einschnürung, Dauerstandfestigkeit u. Kerbzähigkeit geprüft; ferner wurde die natürliche u. künstliche Alterung verfolgt u. der Einfluß der Rekrystallisation untersucht. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Verss. sind in Zahlentafeln u. Schaubildern zusammengestellt. Das bereits bekannte günstigere Verhalten härterer u. vor allem Ni-legierter Bleche hinsichtlich Alterung u. Rekrystallisation wird bestätigt. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf **9**. 339 bis 400.) SCHULZ.

C. Upthegrove und **Edwin M. Baker**, *Mikrophotographische Studien an rauhen oder warzigen elektrolytischen Nickelniederschlägen.* Die Rauhigkeit u. Warzen, die sich bei elektrolyt. Vernickelung von Stahlwaren bilden können u. das Erzeugnis mangelhaft oder unbrauchbar machen, wurden mikrophotograph. untersucht. Es wird nachgewiesen, daß der Grund für die Warzenbldg. nicht in der Beschaffenheit der Stahloberfläche zu suchen ist, sondern daß sie zurückzuführen ist auf Suspensionen im Vernickelungsbad, die während der Elektrolyse auf die sich bildende Schicht gelangen, sich festsetzen u. so lokale Störungen herbeiführen. Abhilfe geschieht daher durch Sauberhaltung der galvan. Bäder. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **53**. 24 Seiten Sep.) SCHULZ.

Luigi Losana und **Giulio Reggiani**, *Korrosion der Stähle bei hohen Temperaturen.* (Vgl. C. **1928**. I. 2987.) Durch Tempern nimmt im allgemeinen die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation erheblich zu. Ein bei 16—20° mit W.-Dampf gesätt. Gemisch von 10 CO_2 + 4 CO + 2 O_2 + 48 N_2 + Spuren SO_2 + Spuren von KW-stoffen wirkt stärker korrodierend als Luft, wobei der Einfluß von Zeit, Temp. usw. ähnlich ist. Wahrscheinlich verlaufen Kohlung, Zementierung u. Oxydation, direkt durch O_2 oder indirekt durch CO_2, nebeneinander. Abb. von Querschnitten gebrauchter Ventile im Original. Die *Ni*- u. *Cr*-reichen *Stähle* zeigen sowohl gegen Luft als auch gegen das Gasgemisch erhebliche Widerstandsfähigkeit; die Stähle mit hohem *W*-Geh. geben auch gute Resultate, kommen aber den Ni- u. Cr-Stählen nicht nahe. (Notiziario chim.-ind. **3**. 346—52. Turin, R. Scuola d'Ingegneria.) KRÜGER.

V. Duffek, *Versuche über eine genaue Bestimmung der Korrosion und über den Einfluß des Kohlenstoffs auf den Angriffsgrad von Baustählen in Säuren.* Vf. bespricht den Lösungsvorgang von *Stählen* u. zeigt, welchen Einfluß die Beschaffenheit der Oberfläche eines Stahlstückes, der mechan. Zustand des Lösungsm. auf die Lösungsgeschwindigkeit ausübt. Aus diesen Verss. wurde eine Bestimmungsart ausgearbeitet, die den *Korrosionsgrad* von Stählen innerhalb von 24 Stdn. bei tunlichst kleinen Fehlergrenzen ermittelt. Der Einfluß des *Kohlenstoffs* von Chromstählen auf den Korrosionsgrad wurde festgestellt, während die Teildiagramme noch keine befriedigende Deutung für die Ursache des Korrosionsangriffs zulassen. (Chem. Apparatur **15**. Korrosion **3**. 9—11. 13—14. Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt.) SIEBERT.

E. Berl und **F. von Taack**, *Über die Schutzwirkung von Natriumsulfat bei der Einwirkung von Laugen und Salzen auf Flußeisen unter Hochdruck. Natronlaugen* von geringer Konz. können auf *Fe* (Flußeisen mit 0,11% C, 0,47% Mn, 0,02% P u. 0,04% Si) einen geringeren Angriff als dest. W. ausüben. Der Kleinstwert der Laugenanfressung liegt für 100 at bei etwa 0,8 g/l NaOH, entsprechend 0,02-n. NaOH. Das auf dieses Verh. begründete Schutzverf. von SPLITTGERBER wird übertroffen durch die Schutzwrkg. von *Natriumsulfat* nach PARR. Diese erstreckt sich auf ein

großes Gebiet, ist angriffhemmend, in weiten Grenzen von der Konz., der Lauge sowohl als des Sulfats, unabhängig, daher störungsunempfindlicher, bedarf nicht der gleichen Sorgfalt der Betriebskontrolle u. ist vor allem auch bei hohen Konzz. in Capillarräumen wirksam. Röntgenspektroskop. Verss. zeigen, daß das Oxydationsprod. des Fe mit Laugen- u. W.-Behandlung aus dem Gemisch der Oxyde FeO u. Fe_3O_4 besteht $Fe \longrightarrow Fe^{++} \longrightarrow Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO_x \cdot (Fe_3O_4)_y$ (das spricht für die Auffassung der Korrosion als elektrochem. Vorgang). Na_2SO_4 bewirkt keinen andersartigen Verlauf der Rk. Die Schutzwrkg. des Sulfats beruht auf der Ausbildung festhaftender Oxydschichten, die sich bei Anwesenheit von Sulfat ständig erneuern. (Arch. Wärmewirtsch. **9.** 165—69. Darmstadt, Techn. Hochsch.) BLOCH.

Schulz, *Ursachen und Einschränkung der Korrosionen von Aluminium und seinen Legierungen.* Literaturübersicht. (Metall-Wirtschaft **7.** 507—08.) SCHULZ.

Union Minière du Haut-Katanga, Soc. Congolaise, Elisabethville, Kongostaat, übert. von: **Thomas Samuel Carnahan**, Ogden, V. St. A., *Erzanreicherung.* Die Anreicherung erfolgt mittels Schaumschwimmverf. unter Mitverwendung von Mischungen von 1 Teil Ölsäure u. 1—4 Teilen Palmöl u. gegebenenfalls anderen bekannten Zusätzen wie Wasserglas. Es werden Konzentrate erhalten, welche fast doppelt so reich sind an wertvollen Metallen, z. B. Cu, als bei Mitverwendung von Ölsäure allein. (**A. P. 1 671 698** vom 23/5. 1927, ausg. 29/5. 1928. Blg. Prior. 28/5. 1926.) KÜHLING.

Erz- und Kohle-Flotation Ges. und **W. Schaefer**, Bochum, *Anreichern von Erzen, Kohle u. dgl.* Die Anreicherung erfolgt mittels Schaumschwimmverf. unter Verwendung von Derivv. der Polythionsäuren, vorzugsweise Polythionaten mehrwertiger Metalle gegebenenfalls in Ggw. von sauer oder alkal. reagierenden Stoffen. Die Verbb. können zu verschiedenen Zeiten zugefügt werden, um die Trennung verschiedener Bestandteile der Rohstoffe zu bewirken. (**E. P. 289 848** vom 16/3. 1928, Auszug veröff. 27/6. 1928. Prior. 4/5. 1927.) KÜHLING.

Minerals Separation North American Corp., New York, übert. von: **Cornelius H. Keller**, San Francisco, V. St. A., *Erzanreicherung mittels Schaumschwimmverfahrens.* Die Anreicherung erfolgt unter Zusatz von einem der üblichen Schaummittel u. von Erdalkalixanthat. Das Verf. eignet sich besonders zur Anreicherung eisenhaltiger Erze; die erhaltenen Konzentrate sind eisenarm. (**A. P. 1 671 590** vom 24/3. 1927, ausg. 29/5. 1928.) KÜHLING.

J. H. Gravell, Elkins Park, V. St. A., *Reinigen von Eisen- und Stahlgegenständen.* Die Gegenstände werden behandelt mit Mischungen einer Säure, z. B. H_3PO_4, einem Lösungsm. für Öle, wie A. oder C_4H_9OH oder einer Mischung von beiden, der Lsg. eines Klebemittels, wie Leim, Stärke oder Gelatine, u. einem Mittel, welches verhindert, daß die angewendete Säure die gereinigten Metallflächen angreift, z. B. Pyridin, Chinolin, As_2O_3, CH_2O oder Thiocyanate. (**E. P. 290 458** vom 24/6. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KÜH.

P. M. F. Aubert, A. J. P. Duval und **H. A. M. Duval**, in Firma **Aubert et Duval Frères**, Paris, übert. von **F. Krupp, Akt.-Ges.**, Essen, *Härten von Metallen durch Behandlung mit Stickstoff.* Die nicht mit N_2 zu behandelnden Teile der Metallgegenstände werden bedeckt mit einem Überzug aus Metall oder einer Metallegierung, vorzugsweise aus Sn oder einer Legierung des Sn, aus Wasserglas oder gepulvertem Al. Vor der Behandlung mit N_2 können die ganzen Gegenstände oder nur ihre verzinnten Teile in ein aus $NaNO_3$ u. KNO_3 bestehendes, auf etwa 400° erhitztes Bad getaucht werden. (**E. P. 290 214** vom 5/3. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 10/5. 1927.) KÜHLING.

Winston F. Stoody, Whittier, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Fe, 15 bis 35% Cr, 4—16% Mn u. 1—4% Si. Die Legierungen werden durch Zusammenschmelzen von weichem Stahl, Ferrochrom, Ferromangan u. Ferrosilicium erhalten, sie dienen vorzugsweise zur autogenen Schweißung. (**A. P. 1 671 384** vom 12/11. 1925, ausg. 29/5. 1928.) KÜHLING.

Oxweld Acetylene Co., West Virginia, übert. von: **Russell Franks**, Elmhurst, V. St. A., *Legierungen*, enthaltend neben Fe 1—12% W, 25—35% Cr, 0,1—1% B, 1—3,5% C, 0,5 bis höchstens 3% Si u. etwas mehr Mn, als zur Bindung von vorhandenen O_2 erforderlich ist; das Verhältnis von Si zu Mn soll wenigstens = 0,9 sein. Die Legierungen dienen zur Herst. von Lötstäben oder Elektroden, von denen sie auf andere Metalle aufgeschmolzen werden, um diese mit Schneiden o. dgl. von hoher mechan. Festigkeit zu versehen. (**A. P. 1 671 417** vom 21/1. 1926, ausg. 29/5. 1928.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Norman B. Pilling**, Wilkinsburg, V. St. A., *Behandlung von Siliciumeisenlegierungen.* Eisensiliciumlegierungen mit einem Geh. von 4—8% Si sind bei mechan. Bearbeitung bei gewöhnlicher Temp. brüchig. Sie lassen sich aber, gemäß der Erfindung, ohne zu zerbrechen bei höheren Tempp. mechan. bearbeiten. Die anzuwendenden Tempp. sind von dem Geh. an Si abhängig u. schwanken zwischen 30 u. 200°. (**A. P. 1 671 484** vom 2/9. 1922, ausg. 29/5. 1928.) KÜHLING.

Elektrolytic Zinc Co. of Australasia Ltd., Melbourne, übert. von: **Rowland Thomas Dryll Williams**, Hobart und **Stafford Waldo Ross**, Cambridge, Australien, *Zinkgewinnung aus Erzen.* Die rohen Lsgg. von $ZnSO_4$ werden unter Luftabschluß u. Abwesenheit anderer Oxydationsmittel mit Zinkstaub verrührt, von den ausgeschiedenen Fremdmetallen durch Filtern befreit u. elektrolysiert. Die elektrolysierten Lsgg. werden im stetigen Betriebe zum Auslaugen weiterer Erzmengen verwendet, hierauf wie vorher behandelt usw. (**A. P. 1 672 016** vom 11/9. 1926, ausg. 5/6. 1928. Aust. Prior. 17/9. 1925.) KÜHLING.

John Allingham, Los Angeles, V. St. A., *Zink aus Erzen.* Den gegebenenfalls gerösteten Erzen wird das vorhandene Zn als Lsg. von $ZnSO_4$ entzogen, vorzugsweise durch Behandeln mit SO_2, Luft u. W. Aus den von Fremdmetallen, z. B. mittels Zinkstaubs gereinigten Lsgg. wird das $ZnSO_4$ durch Eindampfen u. Krystallisation abgeschieden u. mit einem geeigneten Metalloxyd oder -carbonat, vorzugsweise Fe_2O_3 u. Kohle geglüht. Dabei entsteht das Sulfid des als Oxyd usw. zugefügten Metalles u. metall. Zn, welches abdest. (**A. P. 1 674 030** vom 30/4. 1923, ausg. 19/6. 1928.) KÜH.

E. Bury, Haltwhistle und **F. W. Walker**, Borderside, England, *Aufarbeiten zink- und bleihaltiger Rückstände.* Die Rückstände werden in oxydierender Atmosphäre mit Koks u. Schwefel, zweckmäßig einem an sich stark schwefelhaltigem Koks hoch erhitzt, gegebenenfalls unter Zusatz von CaO, Kalkstein u. Sand. Es sublimieren ZnO u. $PbSO_4$, welche in einem mit verd. Säure berieselten Skrubber getrennt werden können. Bei Mitverwendung von CaO, Kalkstein u. Sand wird ein zementartiger Rückstand erhalten, der, wie üblich, vermahlen wird. (**E. P. 290 035** vom 3/5. 1927, ausg. 31/5. 1928.) KÜHLING.

Otto Naeser, Oranienburg, *Raffinieren von Kupfer* zwecks Entfernung von Fremdmetallen, wie As, Sb, Sn unter Zuschlag von Salzen oder Salzgemischen, dad. gek., daß als Zuschlag die Sulfate der Alkali- u. Erdalkalimetalle oder Mischungen derselben mit Carbonaten der Alkali- u. Erdalkalimetalle benutzt werden. — Die Reinigung des Ca verläuft beim Schmelzen mit Sulfaten schneller u. energ. als mittels Carbonate. (**D. R. P. 462 264** Kl. 40 a vom 4/5. 1927, ausg. 12/7. 1928.) KÜHLING.

Colin G. Fink, Yonkers, V. St. A., *Wolfram.* In üblicher Weise hergestelltes Wolframoxyd wird mit einer gewissen Menge von Zr, welches ein gegen höhere Tempp. ziemlich beständiges Hydrid bildet, u. von einem Metall, vorzugsweise Cu, das sich nicht mit W legiert, aber sich beim starken Glühen verflüchtigt, gemischt u. die Mischung im Strom von zweckmäßig mit etwas Kohlenwasserstoffdampf beladenem H_2 geglüht. Das Erzeugnis ist geschmeidig (nicht brüchig), läßt sich, ohne erhitzt zu werden, durch Düsen ziehen u. aus ihm gefertigte Glühfäden hängen nicht durch. (**A. P. 1 675 486** vom 16/1. 1924, ausg. 3/7. 1928.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Berry Marvel O'Harra**, Westfield, V. St. A., *Gewinnung von Silber aus Blei, Zink und Silber enthaltenden Rückständen.* Die Rückstände werden unter Zusatz von 1—10% eines Oxyde lösenden Metallchlorides, besonders $ZnCl_2$, durchgeschmolzen. Unter einer leicht entfernbaren Schlacke bilden sich 2 scharf getrennte Schichten, von denen die obere, rascher erhärtende, nahezu das gesamte Ag u. Zn, die untere annähernd das gesamte Pb neben geringen Mengen Ag u. Zn enthält. Die Schichten werden in fl., festem oder halbfestem Zustand getrennt u. das Zn vom Ag durch Dest. in Graphitretorten getrennt. (**A. P. 1 672 465** vom 9/2. 1927, ausg. 5/6. 1928.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Michael G. Corson**, Jackson Heights, V. St. A., *Kupferlegierungen.* Die Legierungen enthalten neben Cu 15—25% Mn, 0,1—3% P oder Si u. gegebenenfalls Ni, Sn o. dgl. Besonders günstige Eigg. besitzt eine Legierung, welche neben Cu etwa 20% Mn u. 1% P oder Si enthält. Diese schm. gegen 900°, greift die Gußformen nicht an u. ist gegen mechan. u. chem. Einww. sehr beständig. (**A. P. 1 671 408** vom 13/4. 1926, ausg. 29/5. 1928.) K.

Christine Simanek Cussen, Chicago, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 60,3 bis 62,72% Cu, 17,2—21,88% Ni, 17—19,12% Zn u. 0,36—0,45% Sn. Sie werden

gewonnen durch Zusammenschmelzen von Cu, Ni, Zn u. Bronze unter Zusatz von etwas Holzkohle u. As_2O_3, welche als Fluß- u. Reinigungsmittel dienen. Die (gegossenen) Legierungen sind gegen zerstörende Einww. sehr beständig, bewahren Politurglanz u. sind besonders zur Herst. chirurg. Instrumente, Hähne, als Lagermetall u. dgl. geeignet. (**A. P. 1 674 640** vom 21/4. 1924, ausg. 26/6. 1928.) KÜHLING.

British Aluminium Co., Ltd., übert. von: **Alfred George Cooper Gwyer** und **Henry Wilfred Lewis Phillips**, London, *Aluminiumlegierungen.* Der Bau von wenigstens 6% Cu u. wenigstens 50% Al, gegebenenfalls neben anderen Metallen enthaltenden Legierungen wird geändert u. die physikal. Eigg. der Legierungen werden günstig beeinflußt durch Einschmelzen von 0,1—0,3% eines Erdalkalimetalles, besonders Ca. (**A. P. 1 676 856** vom 18/7. 1925, ausg. 10/7. 1928. E. Prior. 19/7. 1924.) KÜHLING.

Barnhart Brothers & Spindler, übert. von: **Lewis R. Brink**, Chicago, V. St. A., *Legierung*, bestehend aus etwa 90% Al, 5% Cu u. 5% Ni. Die Legierung ist besonders zur Herst. von Buchdrucktypen geeignet. (**A. P. 1 671 952** vom 7/6. 1926, ausg. 29/5. 1928.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **E. G. Gilson**, Niskayuna, V. St. A., *Legierungen.* In einer Kohleform werden Mischung eines gepulverten Metalles der Chromgruppe, wie W, eines gleichfalls gepulverten Metalles der Eisengruppe, wie Co, u. von Kohle zwischen Kohleelektroden bei hohem Druck auf Sintertemp. von 1300—1450° erhitzt. (**E. P. 289 477** vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 28/4. 1927.) KÜHLING.

General Electric Co. Ltd., London, übert. von: **Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen**, Berlin, *Verhindern des Verfärbens von Messing- u. dgl. -gegenständen.* Die Gegenstände werden gebeizt u. dann kurze Zeit in einer, aus 80 Teilen N_2 u. 20 Teilen H_2 bestehenden, reduzierenden Atmosphäre auf 500—600° erhitzt. (**E. P. 289 441** vom 25/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 27/4. 1927.) KÜHLING.

Whitehead Brothers Co., New York, übert. von: **Henry B. Hanley**, Rochester, *Formmasse.* Um *Zellstoffablaugen* wasserunempfindlich zu machen, werden z. B. 85—68 Teile konz. Zellstoffablauge von 35° Bé. mit 25—10 Teilen Mineralöl, 5 Teilen eines Bindemittels wie Dextrin (zur Erhöhung der Bindefähigkeit) u. 1—7 Teilen eines Stabilisators (Fischleim, Bentonit u. a. kolloide Tone) in einer Kolloidmühle innig vermahlen. Die erhaltene Mischung stellt ein gutes Bindemittel für Metallformmassen dar. (**A. P. 1 673 356** vom 13/10. 1924, ausg. 12/6. 1928.) RADDE.

Whitehead Brothers Co., New York, übert. von: **Henry B. Hanley**, Rochester, *Formmasse.* Um *Dextrin* unempfindlich gegen W. zu machen, werden z. B. 25—40 Teile Canary-Dextrin mit 5—10 Teilen Mineralöl oder vegetabil. Öl, 69—47 Teilen W. u. 1—6 Teilen eines Stabilisators (Fischleim, Bentonit u. a. kolloide Tone) in einer Kolloidmühle innig vermahlen. Die erhaltene Mischung stellt ein gutes Bindemittel für Metallformmassen dar. (**A. P. 1 673 357** vom 13/10. 1924, ausg. 12/6. 1928.) RADDE.

Otto Sprenger Patentverwertung Jirotka m. b. H., Vaduz, *Herstellung von Überzügen auf Gegenständen aus Metallen* nach Patent 442 766 durch Eintauchen in eine h., Schwermetallsalze u. Alkalicarbonate enthaltende Lsg., 1. dad. gek., daß Bäder mit 10 u. mehr % Alkalicarbonat Verwendung finden, wobei die Schwermetalle nicht in metall., sondern in oxyd. aussehender Form auf dem Grundmetall, besonders Al, aufziehen. — 2. dad. gek., daß bei Verwendung von Salzen des Cu die oxydartigen Überzüge auch auf Mg u. seinen Legierungen, sowie auf Zn hergestellt werden. — 3. dad. gek., daß bei Verwendung von Salzen der übrigen Schwermetalle die oxydartigen Überzüge auf Mg u. seinen Legierungen hergestellt werden. — Salze des Cu liefern z. B. rotgelbe, Salze des Ni, Co, Sn, Ag usw. hell- bis dunkelgraue, zum Teil irisierende Überzüge. (**D. R. P. 462 507** Kl. 48 d vom 13/3. 1927, ausg. 12/7. 1928. **Zus. zu D. R. P. 442 766; C. 1927. I. 2944.**) KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Schutzschichten auf Metallen, besonders Eisen.* Die Metalle werden mit gepulverten Mischungen bedeckt, welche Cr u. Si enthalten, z. B. mit einer pulverförmigen Mischung von Ferrochrom u. 5—50% Si, u. auf 900—1200° erhitzt. Zweckmäßig setzt man der Cr u. Si enthaltenden Mischung noch ein indifferentes Pulver, z. B. Al_2O_3 zu. Die entstehenden Überzüge schützen das Trägermetall gegen zerstörende gasförmige, fl. oder feste Stoffe. (**A. P. 1 672 444** vom 17/3. 1926, ausg. 5/6. 1928.) KÜHLING.

General Electric Co., übert. von: **Goodwin H. Howe**, New York, *Schutzschichten auf Metallen.* Die zu schützenden Metalle, besonders Eisen- oder Kupferdrähte werden durch Bäder anderer Metalle, besonders von Al, gezogen, mit denen ihre Oberfläche bedeckt werden soll, u. es wird die Stelle, an welcher der behandelte Draht aus dem Bade austritt, mittels einer reduzierenden Flamme erhitzt, um die Entstehung von Gekrätze zu vermeiden. (**A. P. 1 673 624** vom 2/1. 1925, ausg. 12/6. 1928.) Kühling.

American Machine & Foundry Co., New Jersey, übert. von: **Edwin R. Millring**, New York, *Schutzflüssigkeit für Metallbäder.* Metall-, vorzugsweise Blei- oder Bleizinnbäder, durch welche zwecks Aufbringens von Metallbelägen andere Metalle, besonders Metallbleche, gezogen werden sollen, werden mit Rapsöl oder Mischungen von Rapsöl u. hochsd. Petroleum bedeckt. Das verwendete Öl soll einen Entflammungspunkt von mehr als 350° haben. Es schützt das Metallbad u. die überzogenen Metallbleche während des nach dem Durchziehen durch das Metallbad erfolgenden Walzens. (**A. P. 1 674 694** vom 9/1. 1925, ausg. 26/6. 1928.) Kühling.

Clarence Leon Delachaux, Gennevilliers, Frankreich, *Aluminothermisches Lötverfahren.* Zum Löten von Gegenständen aus harten Stahllegierungen, besonders Manganstahl, werden aus Eisenoxyd, Manganoxyd, Al, Ferromangan u. Ferrosilicium bestehende aluminotherm. Ansätze verwendet. Sollen Gegenstände aus Manganstahl mit solchen aus gewöhnlichem Stahl verlötet werden, so benutzt man aluminotherm. Gemische, welche 18—20 Ni enthalten. (**A. P. 1 671 572** vom 8/12. 1924, ausg. 29/5. 1928. F. Prior. 8/12. 1923.) Kühling.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Mittel zum Verlöten von Wolfram oder Molybdän mit anderen Metallen.* Es werden Mischungen oder Legierungen von Cu mit 2—3% eines Reduktionsmittels, wie Si oder Al verwendet. Als Flußmittel dient Borax, Glas o. dgl. (**E. P. 289 553** vom 31/1. 1927, ausg. 24/5. 1928.) Kühling.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **George D. Chamberlain**, Ashland, V. St. A., *Beizen von Metallen*, besonders Eisen u. Stahl. Den sauren Beizfll. werden Mercaptothiazole oder seine Derivv. zugesetzt. Die Zusätze verhindern den Angriff des Metalles durch die Beizfl., ohne die Entfernung oxyd. Oberflächenschichten zu beeinträchtigen. (**A. P. 1 671 627** vom 19/2. 1927, ausg. 29/5. 1928.) Kühling.

Central Alloy Steel Corp., übert. von: **Joseph G. Fitzgerald**, Canton, V. St. A., *Verzinken von Eisenblechen.* Die zu verzinkenden Bleche werden gebeizt, gelangen dann durch ein Salmiakbad unmittelbar in ein 470—500° h. Bleibad, auf dem geschmolzenes, gegebenenfalls etwas Sb, Sn o. dgl. enthaltendes Zn schwimmt, durch welches das in dem Bleibad erhitzte Blech gezogen wird. Die die üblichen Tempp. übersteigende Erhitzung der Bleche durch das Bleibad bewirkt Öffnung der Poren des Fe u. innigere Verb. mit dem aufzubringenden Zn als bei den bekannten Verff. **A. P. 1 675 646** vom 30/3. 1925, ausg. 3/7. 1928.) Kühling.

W. H. Cole, Paris, *Rostschützende Überzüge auf Eisen oder Stahl.* Die zu schützenden Gegenstände werden mit einer wss. Lsg. behandelt, welche die Phosphate des Al, Zn, Fe u. Cr u. gewisse Mengen $(NH_4)_2HPO_4$, $Na_2B_4O_7$ u. $K_2Cr_2O_7$ enthält. Das Chromphosphat wird erhalten durch Lösen von fein gepulvertem metall. Cr in einer Mischung von PCl_3 u. freie H_3PO_4 enthaltender gesätt. Natriumphosphatlsg. Die mit der Lsg. behandelten eisernen oder Stahlgegenstände werden mit einer dünnen Leinölschicht überzogen. (**E. P. 289 906** vom 1/1. 1927, ausg. 31/5. 1928.) Kühling.

IX. Organische Präparate.

Alfred Wagner, *Die Fabrikation von Vanillin.* I. u. II. Mitt. Überblick über die techn. Darst. von *Isoeugenol, Acetisoeugenol,* die Oxydation von Acetisoeugenol, die Darst. der Bisulfitverb. von *Acetvanillin,* die Dest. u. Krystallisation von *Vanillin.* (Chem.-Ztg. **52**. 525—26. 542—43. Pesterzsébet, Ungarn.) Siebert.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Methylenchlorid* durch Einw. von Cl_2 auf CH_3Cl, mit oder ohne Anwendung von Belichtung, Druck oder Katalysatoren, in Ggw. eines Überschusses an CH_3Cl. — Man leitet 3 Voll. CH_3Cl u. 1 Vol. Cl_2 mit 120 l pro Stde. durch ein 750 bis 800 ccm fassendes, auf 360 bis 380° erhitztes Rohr. Man erhält 92% CH_2Cl_2, 3% $CHCl_3$ u. Spuren CCl_4. (**E. P. 283 119** vom 3/1. 1928, Auszug veröff. 29/2. 1928. D. Prior. 3/1. 1927.) Dersin.

Fritz Hofmann und **Michael Otto**, Deutschland, *Polymerisation von Olefinen.* Olefine (*Äthylen*), in reinem Zustande oder in Mischung mit anderen KW-stoffen oder in Lsg., werden mittels *Borfluorid* in Ggw. oder Abwesenheit von fein verteilten Metallen als Katalysatoren (Ni) unter Druck bei gewöhnlicher Temp. in guter Ausbeute in *fl. Polymerisationsprodd.* umgewandelt. (**F. P. 632 768** vom 14/4. 1927, ausg. 14/1. 1928. D. Priorr. 22/4. 1926 u. 3/2. 1927.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Jürgen Callsen**, Elberfeld), *Darstellung eines in Wasser leicht löslichen Jodderivats eines Diaminoalkohols.* (**D. R. P. 462 843** Kl. 12 g vom 17/6. 1923, ausg. 18/7. 1928. — C. **1925.** I. 2409 [A. P. 1 526 627].) Schottländer.

Société Anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich, Deux-Sèvres, *Herstellung von Crotonaldehyd und seinen Homologen.* Acetaldehyd u. seine Homologen werden mit wss. Alkalien zu Aldolen kondensiert u. die angesäuerte Lsg. wird destilliert. — 50 kg *Acetaldehyd* werden mit 50 kg H_2O gemischt, auf 5° abgekühlt u. mit einer Lsg. von 500 g NaOH in 10 l H_2O versetzt. Nach einigen Stdn. wird neutralisiert, dann mit 5 kg H_3PO_4 von 38° Bé versetzt u. dest. Nach Abdest. von 18 kg unverändertem Acetaldehyd erhält man bei 84—85° ein Gemisch von H_2O u. *Crotonaldehyd*, das einer Ausbeute von 92% entspricht. — In analoger Weise erhält man aus Butylaldehyd mit 93% Ausbeute *α-Äthyl-β-propylacrolein.* (**F. P. 637 517** vom 12/7. 1927, ausg. 2/5. 1928. Blg. Prior. 14/7. 1926.) Dernsi.

Clarence P. Byrnes und **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe*, dad. gek., daß man ein O u. KW-stoffe enthaltendes Dampfgemisch, das bei gewöhnlichen Tempp. u. Drucken gasförmig ist, über Kontaktmassen leitet, die z. B. aus den Oxyden des Mn, Mo, V, W u. U, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Metalloxyden oder -verbb., wie *Molybdate, Vanadate*, bestehen. Die Rk.-Temp. wird unterhalb der Flüchtigkeitstemp. des Katalysators gehalten u. die Rk.-Bedingungen so gewählt, daß eine sich selbst unterhaltende Verbrennung bzw. Explosion vermieden wird. Aus CH_4 erhält man so HCHO bzw. HCOOH. Die Oxydation wird in besonders hierzu konstruierten App. ausgeführt (vgl. Zeichnung). (**A. P. 1 675 029** vom 21/11. 1916, ausg. 26/6. 1928.) Ullrich.

K. Perl & F. Steinitzer Chemisch-Technisches Institut, Berlin-Lichterfelde, *Herstellung von Dextrin* durch Rösten von Stärke oder stärkehaltigen Stoffen mit *Säuren*, welch letzteren eine geringe Menge eines *Metallsalzes*, wie $MnCl_2$, $AlCl_3$, $CoCl_2$, $PtCl_4$ oder anderer Chloride oder Nitrate, zugesetzt wird. Die so erhaltenen weißen Dextrine besitzen eine hohe Löslichkeit bei geringem Säuregeh. (**D. R. P. 456 841** Kl. 89 k vom 6/7. 1926, ausg. 5/7. 1928.) M. F. Müller.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Charles P. Davis**, Elizabeth, V. St. A. und **Grenville B. Frost**, Kingston, Kanada, *Alkalicyanid.* Wasserfreies Na_2CO_3 wird bei Tempp. von 200—350° in einem Strom von gasförmiger CNH erhitzt, bis die M. mindestens 65% NaCN enthält u. es wird dann unter weiterer Zuführung von gasförmiger CNH die Temp. auf 400—500° gesteigert. Es wird vorzeitiges Schmelzen der M. vermieden u. bei Verwendung von reinem Na_2CO_3 ein Erzeugnis erzielt, welches 98% NaCN enthält. (**A. P. 1 672 449** vom 24/12. 1924, ausg. 5/6. 1928.) Kühling.

Union Carbide Co., Virginia, übert. von: **Albert N. Erickson**, Elmhurst, V. St. A., *Cyanamidlösungen aus Kalkstickstoff.* Kalkstickstoff wird mit W. gemischt u. die Mischung bei höchstens 25°, zweckmäßig 10—20°, bis zur Absättigung des freien CaO mit CO_2 behandelt, wobei gleichzeitig das vorhandene $CaCN_2$ in eine in W. unl. Verb. übergeht. Das Prod. wird gefiltert, der Filterrückstand mit wenig W. gemischt, bei 32° mit überschüssiger CO_2 behandelt u. von neuem gefiltert, wobei ein Filtrat erhalten wird, welches eine Cyanamidlsg. darstellt, die annähernd frei von Dicyandiamid u. zur Herst. von Harnstoff geeignet ist. (**A. P. 1 671 183** vom 20/4. 1927, ausg. 29/5. 1928.) Kühling.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **George E. Cox**, Niagara Falls, V. St. A., *Kalkstickstoff.* In einer Azotiervorr. üblicher Art befindliches gemahlenes CaC_2 wird mit einem gepulverten, wärmeschützenden Stoff, vorzugsweise Kieselgur, bedeckt u. durch von unten her zugeleiteten N_2 azotiert. Die Ausbeuten sind besser als bei den bekannten Verff. (**A. P. 1 674 466** vom 17/6. 1925, ausg. 19/6. 1928.) Küh.

Paulus Arnoldus Antonius van der Beek, Katwijk a. d. Rijn und **Willem Paulinus Jorissen**, Leiden, Holland, *Herstellung von Benzoylhydroperoxyden oder analogen Stoffen*, dad. gek., daß man *Benzaldehyd* (oder einen anderen Aldehyd) in *Aceton* (oder einem anderen geeigneten Lösungsm., wie Bzl., $CHCl_3$, CCl_4) löst, dem Ein-

fluß von O oder Luft (oder einer Mischung von beiden) u. dem Sonnenlicht oder dem Licht einer anderen kräftigen Lichtquelle aussetzt. (**Holl. P. 17 393** vom 17/2. 1926, ausg. 16/4. 1928.) ULLRICH.

British Dyestuffs Corp., Ltd., George Malcolm Dyson und **Frederick Alfred Mason**, Manchester, *Carbazide und Thiocarbazide der Naphthalinreihe* aus *aromat. Nitroacidylverbb.*, wie die Chloride der *Nitroarylolefincarbonsäuren, Nitroarylfettsäuren, Nitroaroylverbb., Nitroarylsulfonsäuren, Nitronaphthalincarbonsäuren, Nitronaphthalinsulfonsäuren* oder deren Substitutionsprodd. u. *Sulfonsäuren* des *1-Aminonaphthalins* oder deren Substitutionsprodd. oder des *Aminoacenaphthens* u. deren Substitutionsprodd. u. darauffolgende Red. der Nitrogruppe zur Aminogruppe, die diazotiert u. zum Hydrazinderiv. reduziert wird, das mit Phosgen das Carbazid u. mit Thiophosgen das Thiocarbazid liefert. — Beispielsweise werden als aromat. Nitroacidylverbb. genannt *2-* oder *3-* oder *4-Nitrocinnamylchlorid, 1-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid, 1-Nitronaphthalin-5-carbonsäurechlorid, 2-Nitrophenylessigsäurechlorid, Nitrobenzoylchlorid, Nitroanisoylchlorid, Nitrotoluylchlorid, Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, Chlornitrobenzoylchlorid*; von den Aminonaphthalinsulfonsäuren werden genannt *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure* oder *3,6,8-trisulfonsäure, Chlornaphthylaminsulfonsäure, Alkoxynaphthylaminsulfonsäure, 1-Amino-5-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure*; von den Aminoacenaphthensulfonsäuren werden genannt *4-Aminoacenaphthen-5-sulfonsäure* u. *-3-sulfonsäure, 4-Aminoacenaphthen-3,5-disulfonsäure* u. *-trisulfonsäure*. — 76,6 Teile *1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure* werden mit 600 Teilen W. verrührt u. zu der mit Natronlauge alkal. gemachten Lsg. werden 100 Teile Na-Acetat u. 50 Teile *o-Nitro-p-toluylchlorid* zugegeben. Nach dem Filtrieren wird die Nitroverb. durch Zusatz von 100 Teilen Eisen, 150 Teilen W. u. 20 Teilen 10%ig. HCl in der Wärme reduziert; darauf wird die Lsg. mit Na_2CO_3 alkal. gemacht, abgekühlt u. nach dem Filtrieren werden 50 Teile *m-Nitrobenzoylchlorid* zugesetzt, 24 Stdn. lang gerührt, dann auf 80° erhitzt u. filtriert. Das Prod. wird ausgesalzen, abgepreßt u. nach dem Wiederauflösen in 900 Teilen h. W. nochmals wie vorher mit Eisen u. HCl reduziert. Nach dem Entfernen des Fe mit Na_2CO_3 u. Filtrieren kryst. aus der mit Na_2CO_3 alkal. gemachten Lsg. das Na-Salz der *Aminobenzoylaminotoluylaminonaphthalintrisulfonsäure*. 96 Teile dieses Salzes werden in 300 Teilen W. gelöst u. die Lsg. mit HCl kongosauer gemacht, um darauf mit 140 Teilen 10%ig. HCl u. 8,8 Teilen $NaNO_2$ bei 0° diazotiert zu werden. Die Diazoverb. wird mit 64 Teilen $Na_2S_2O_4$ in W. gelöst reduziert u. durch Erhitzen die Hydrazinsulfonsäure hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. mit Alkali neutralisiert u. dann zur Trockne gedampft. Das trockne Prod. wird mit Methylalkohol extrahiert u. aus dem Filtrat das gereinigte Hydrazinderiv. mit der 5—6-fachen Menge absol. A. ausgefällt. 63 Teile dieses Prod. werden in 200 Teilen W. mit 30 Teilen Na_2CO_3 gelöst u. dazu eine Lsg. von 24 Teilen *Phosgen* in Toluol unter Rühren zugegeben. Die wss. Schicht wird abgetrennt, mit 10%ig. HCl neutralisiert u. eingedampft, worauf der Rückstand mit CH_3OH extrahiert wird, der in A. gegossen das *Carbazid* als schwach rotes Pulver ausfallen läßt. Mit *Thiophosgen* wird das entsprechende *Thiocarbazid* erhalten. (**E. P. 278 037** vom 25/5. 1926, ausg. 27/10. 1927. **F. P. 634 908** vom 24/5. 1927, ausg. 2/3. 1928. E. Prior. 25/5. 1926. **A. PP. 1 673 498** u. **1 673 499** vom 12/5. 1927, ausg. 12/6. 1928. E. Prior. 25/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp., Ltd., William Henry Perkin und **Hugh Mills Bunbury**, Manchester, *Herstellung von Monobenzoyldiaminoanthrachinonen*. (**D. R. P. 462 053** Kl. 12 o vom 5/3. 1926, ausg. 7/7. 1928. E. Prior. 8/7. 1925. — C. **1926**. II. 2497.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Ketonen der Anthracenreihe*. Zu F. P. 633 071 (C. **1928**. I. 2209) ist noch zu ergänzen, daß man zwecks Gewinnung von *meso-Anthracylalkylketonen* Gemische von Anthracen u. Fettsäurehalogeniden der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. unter milderen Bedingungen unterwirft, als sie für die Bldg. von α- oder β-Anthracylalkylketonen erforderlich sind. — Man erhält so beim Arbeiten bei niedrigeren Tempp. aus *Anthracen* u. *Acetylchlorid* bzw. *Propionylchlorid*: *9-Anthracylmethylketon* bzw. *9-Anthracyläthylketon*. (**E. P. 289 585** vom 16/2. 1927, ausg. 24/5. 1928.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Tetranitrodianthron und von 2,7-Dinitroanthrachinon*. Zu dem Ref. nach F. P. 629 012; C. **1928**. I. 1461 ist nachzutragen, daß die Enolisierung des Tetranitrodianthrons zum *Tetranitrodianthranol* anstatt durch Kochen mit Pyridin auch mit anderen, schwach bas.

Mitteln, wie Anilin oder verd. alkoh. Alkalilauge, bewirkt werden kann. (E. P. **289 958** vom 4/2. 1927, ausg. 31/5. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kurt Brass und **Josef K. Frei**, *Über die Aufnahme einfacher aliphatischer Verbindungen durch Cellulose.* (Vgl. BRASS u. STEINHILBER, C. **1928**. I. 255.) *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Glykolsäure, Ameisensäure, Phenylessigsäure, Maleinsäure, Monochloressigsäure, Mandelsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Phenoxylessigsäure, Fumarsäure* werden aus wss. Lsg. durch *Cellulose* (Baumwollcellulose oder Viscose) adsorbiert; die „Adsorptionswerte" (adsorbierte Mengen in mmol. auf 1 g Adsorbens bei einer Endkonz. von 0,01 Mol./l) steigen in der genannten Reihenfolge. Ameisensäure u. Monochloressigsäure zeigen in höheren Konzz. Anomalien, die wahrscheinlich mit einem beginnenden hydrolyt. Abbau der Cellulose (Erhöhung der Kupfer- bzw. Silberzahlen) zusammenhängen. Aschefreies Filtrierpapier nimmt Ameisensäure aus wss. Lsg. nicht auf. Auch *Essigsäuremethylester* wird durch Viscose adsorbiert, aber nur ca. 0,37-mal so stark als Essigsäure. *Formaldehyd, Aceton, Glykol, Glycerin, A., Palmitinsäure* u. *Stearinsäure* werden aus wss. Lsg. durch Cellulose nicht aufgenommen (die bei Zimmertemp. gesätt. Stearinsäurelsg. war nur 0,0005-n.); auch aus 90%ig. wss. u. absol. Aceton bzw. 95%ig. A. findet keine Aufnahme von Palmitinsäure bzw. Stearinsäure, sondern Aufnahme von W. statt. Die Adsorptionsvorgänge sind reversibel. Aus Acetonlsgg. werden Ameisensäure u. Essigsäure nach dem HENRYschen Gesetz gelöst. — Die Adsorbierbarkeit ll. Säuren scheint eine Funktion der Dissoziationskonstante zu sein, während sonst auch die Löslichkeit mitbestimmend ist. (Kolloid-Ztschr. **45**. 244—55. Stuttgart-Reutlingen, Deutsches Forschungsinst. f. Textilindustrie.) KRÜGER.

Kurt Brass und **Gustav Torinus**, *Über die Aufnahme von Leukofarbstoffen durch Cellulose.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Aufnahme von *Indigo* u. *Thioindigo* aus Hydrosulfit- u. Zinkkalkküpe u. von *Algol-* oder *Leukolgelb, Helindongelb, Indanthrenorange, Indanthrenrot, Indanthrengoldorange* (*Pyranthron*), *Indanthrenblau* u. *Indanthrengelb* (*Flavanthren*) durch *Cellulose* (*Viscose* oder *Baumwolle*) untersucht. Alle Leukoverbb. werden von der Cellulose nach dem HENRYschen Gesetz gel.; der Lösungsvorgang ist reversibel gegenüber den farbstofffreien Küpenlsgg. Die Teilungskoeffizienten sind sehr verschieden groß u. scheinen mit der chem. Konst. der Farbstoffe zusammenzuhängen, indem cycl. gebaute Farbstoffe (Thioindigo), besonders aber mehrfach kondensierte Ringsysteme (Indanthren u. Flavanthren) sich durch hohe Teilungskoeffizienten ihrer Leukoverbb. auszeichnen. Geringe Schwankungen in der Konstanz der Teilungskoeffizienten können bei Indigo mit der Zerstörung von Indigweiß durch das bei der Luftoxydation der Küpe gebildete H_2O_2, bei höheren Konzz. von Indanthrenblau u. Indanthrengelb durch Assoziation der Leukoverb. erklärt werden. — Aus der Zinkkalkküpe werden Indigweiß u. $Ca(OH)_2$ in keinem äquivalenten Verhältnis, sondern unabhängig voneinander aufgenommen. In Konzz. von ca. 0,01 bis 0,02-n. wird $Ca(OH)_2$ von Viscose gel.; die Verteilung ist reversibel, Teilungskoeffizient — auch bei wechselnden Mengen Indigo — 16. Die Aufnahme von Indigweiß durch Viscose ist größer als für reine Baumwolle. Aus den Daten von LIEPATOW (C. **1925**. I. 2154) errechnen sich auch für die Aufnahme von *NaOH, KOH* u. $Ba(OH)_2$ aus verd. Lsgg. durch Baumwolle konstante Teilungskoeffizienten, nämlich 1,3, 1,6 u. 3,9. (Kolloid-Ztschr. **45**. 256—66. Stuttgart-Reutlingen, Deutsches Forschungsinst. f. Textilindustrie.) KRÜGER.

Oskar Prager, *Das Titanweiß.* Übersichtliche Zusammenstellung der Verff. zur Herst. von *Titanweiß* u. kurze Beschreibung der Eigg. dieses Prod. (Seifensieder-Ztg. **55**. Chem.-techn. Fabrikant. 25. 79—80.) SCHWARZKOPF.

J. S. Petrus Blumberger, *Der Azochromophor.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 391.) Vf. bespricht folgende Substituenten: Cl, Br, J, NO_2, COH, COOH, SO_3H u. zeigt, wie die heutigen Valenztheorien geeignet sind, die nähere Beziehung zwischen Konst. u. Farbe bei den Azofarbstoffen zu beleuchten. (Chem. Weekbl. **25**. 315—18. Delft, Lab. Ned. Verf. en Chemikalien Fabriek.) K. WOLF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung substituierter aromatischer Sulfonsäuren.* Zu den Reff. nach E. PP. 253 118 u. 269 155; C. **1928**. I. 849 ist nachzutragen, daß man die Sulfonierung der aromat. KW-stoffe auch in

Ggw. von P-Verbb., wie H_3PO_4, PCl_5 oder $POCl_3$, bewirken kann. Man erhält so bedeutend heller gefärbte Prodd. — Z. B. läßt man in ein Gemisch von *Naphthalin, A.* u. etwas H_3PO_4, D. 1,7, bei 60—70° Oleum einlaufen u. erhitzt das Ganze 2—3 Stdn. unter Rühren auf 140° bis zur vollständigen Lsg. in W. Die *äthylierte Naphthalinsulfonsäure* ist in W. mit schwach gelber Farbe l. (**N. P. 43 804** vom 31/5. 1926, ausg. 14/3. 1927. D. Priorr. 2/6., 17/9. 1925 u. 7/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

H. Th. Böhme A.-G. Chem. Fabrik und **Heinrich Bertsch**, Deutschland, *Löslichmachen höherer Alkohole.* Als Lösungs- bzw. Dispergierungsmittel werden Sulfonate verwendet, die durch Sulfonierung von Fett oder Fettsäuren in Ggw. aliphat. Säuren, ihrer Anhydride oder Chloride erhalten werden (Türkischrotöl). Die damit erhaltenen klaren Lsgg. von Alkoholen mit 4 u. mehr C-Atomen (Cyclohexanol, Butyl-, Amylalkohol u. a.) finden Verwendung in der Textilindustrie zur *Mercerisation, Carbonisierung* u. Herst. von *Färbebädern.* (**F. P. 635 977** vom 14/6. 1927, ausg. 29/3. 1928. D. Prior. 15/6. 1926.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Emanuel Schmidt**, Elberfeld), *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten,* darin bestehend, daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 455 822 Kl. 22 b; C. **1928.** I. 1807 erhältlichen Kondensationsprodd. aus α-Aminoanthrachinonen oder deren Derivv. u. CH_2O der Reihe II mit Oxydationsmitteln behandelt. — Als solche eignen sich MnO_2 + konz. H_2SO_4 oder die konz. H_2SO_4 allein, wobei man die ein zweites Mol. CH_2O in weniger fester Bindung enthaltenden Verbb. der Reihe II entweder längere Zeit bei 15° in der schwefelsauren Lsg. stehen läßt oder diese auf ca. 80—100° erwärmt. Die oxydierten Prodd. spalten leicht CH_2O ab. Z. B. wird das *Einwirkungsprod.* von *CH_2O* auf *1-Amino-4-oxyanthrachinon* der Reihe II in 96%ig. H_2SO_4 gel. u. die Lsg. auf 80—85° erwärmt, wobei die blaurot dichroit. Farbe der Lsg. unter gleichzeitiger Entw. von SO_2 rasch in Gelbbraun übergeht u. das charakterist. Spektrum verschwindet. Dann kühlt man auf 50° ab u. läßt, unter Rühren u. unter Vermeidung einer Temp.-Steigerung über 100°, W. einlaufen. Das beim Abkühlen sich ausscheidende *Oxydationsprod.*, Krystalle, wird abgesaugt u. mit 65%ig. H_2SO_4 u. gegebenenfalls Ä. gewaschen, nicht jedoch mit W. oder einem anderen hydrolysierend wirkenden Mittel, da es sich sonst verändert; in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe l., locker gebundene H_2SO_4 enthaltend. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Herst. des *Oxydationsprod.* unter Verwendung von 96%ig. H_2SO_4 u. MnO_2 bei 6—10°. — Analog verhält sich das *Kondensationsprod.* aus *1,4-Diaminoanthrachinon* u. *CH_2O* der Reihe II bei der Oxydation. (**D. R. P. 459 364** Kl. 12 q vom 10/12. 1924, ausg. 3/5. 1928. **Schwz. P. 122 590** vom 5/12. 1925, ausg. 16/9. 1927. D. Prior. 9/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* (**E. P. 244 463** vom 8/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. D. Prior. 9/12. 1924. — vorst. Ref.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., **Robert Emanuel Schmidt** und **Robert Berliner**, Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* Die Oxydation der Kondensationsprodd. aus α-Aminoanthrachinonen oder deren Derivv. u. CH_2O der Reihe II kann auch in wss. Suspension mit HNO_3, HNO_2 oder Nitrit + Säure erfolgen. — Z. B. wird zu der sd. wss. Suspension des Kondensationsprod. aus *1-Amino-4-oxyanthrachinon* u. *CH_2O* allmählich 77%ig. HNO_3 gegeben, bis sich eine filtrierte Probe in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe löst, was sehr schnell der Fall ist. — Oder man trägt das rohe, H_2SO_4 enthaltende *Kondensationsprod.* in eine verd. wss. $NaNO_2$-Lsg. ein u. erhitzt zum Kochen. — Auch die Kondensationsprodd. aus α-Aminoanthrachinonen u. CH_2O der *Reihe I* liefern bei der Oxydation wie oben dieselben Endprodd. (**E. P. 277 110** vom 10/6. 1926, ausg. 6/10. 1927. **Zus. zu E. P. 244 463; vorst. Ref.**) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Emanuel Schmidt** und **Robert Berliner**, Elberfeld), *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten,* darin bestehend, daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 459 364; drittvorst. Ref. erhältlichen Oxydationsprodd. mit W. oder anderen hydrolysierend wirkenden Mitteln behandelt. — Die Oxydationsprodd. gehen hierbei unter Abspaltung von CH_2O in die nach dem Verf. des D. R. P. 455 822; C. **1928.** I. 1807 erhältlichen Kondensationsprodd. der Reihe I über. Z. B. wird das nach D. R. P. 459 364 erhältliche *Oxydationsprod.* aus dem *Kondensationsprod.* von *1-Amino-4-oxyanthrachinon* mit *CH_2O* nach dem Waschen mit 65%ig. H_2SO_4 unmittelbar auf der Nutsche mit W.

neutral gewaschen. Im Waschwasser finden sich jetzt reichliche Mengen CH_2O. Die Krystallform des Ausgangsstoffes ändert sich bei dieser Maßnahme nicht, jedoch löst es sich nunmehr in H_2SO_4 mit grüner Farbe. — Das *oxydierte Kondensationsprod.* aus *1,4-Diaminoanthrachinon* u. CH_2O löst sich nach der Hydrolyse mit W. in konz. H_2SO_4 mit grünoliver Farbe. (**D. R. P. 459 365** Kl. 12 q vom 10/12. 1924, ausg. 2/5. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen bei Köln a. Rh., *Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.* (**E. P. 244 462** vom 8/12. 1925, Auszug veröff. 10/2. 1926. D. Prior. 9/12. 1924. — C. **1928.** I. 1807 [D. R. P. 455 822] u. vorst. Ref. [D. R. P. 459 365].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung eines Kondensationsproduktes der Anthrachinonreihe.* (**Schwz. P. 121 342** vom 5/12. 1925, ausg. 1/7. 1927. D. Prior. 9/12. 1924. — C. **1928.** I. 1807 [D. R. P. 455 822].) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., **Robert Emanuel Schmidt** und **Robert Berliner**, Elberfeld, *Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* (**E. P. 277 109** vom 10/6. 1926, ausg. 6/10. 1927. **Zus. zu E. P. 244 462; vorvorst. Ref. Schwz. P. 124 473** vom 12/5. 1926, ausg. 1/2. 1928. **Zus. zu Schw. P. 121 342; vorst. Ref.** — C. **1928.** II. 715 [D. R. P. 461 714].) SCHOTTLÄNDER.

Packard Motor Car Co., übert. von: **Walter C. Peterson**, Detroit, V. St. A., *Schutzüberzüge auf Aluminiumgegenständen.* Mischungen von 55—60% Phenol u. 35—40% Formalin werden auf etwa die Hälfte ihres Vol. eingedampft, der Rückstand mit etwa 10% Kaolin oder Fullererde versetzt u. die Mischung auf die zu schützenden Gegenstände aufgebracht. (**A. P. 1 672 280** vom 8/5. 1920, ausg. 5/6. 1928.) KÜH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

H. Winkler und **P. Didier**, *Das Cumaronharz.* Der Chemismus der *Cumaronharz*bldg., ihre techn. Darst. u. ihre Verwendung als Ersatz für natürliche Harze in der Papier-, Lack- u. Klebstoffindustrie wird beschrieben. (La Nature **1928.** I. 552 bis 553.) RÖLL.

J. Terpougoff, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydation der Terpentinöle.* Es wurde ein aus portugies. Terpentinöl in einer Menge von 0,1% sich absetzender Nd. untersucht. Derselbe bestand in der Hauptsache aus *Zinkformiat*, ferner *Eisensalzen* u. *-oxyden*, *Abietinsäure* u. Säuren von höherem Mol.-Gew. Die Säuren sind als Oxydationsprodd. unter dem katalyt. oder elektrolyt. Einfluß der zur Aufnahme des Öls dienenden galvanisierten Fe-Fässer entstanden u. haben mit dem Metall Salze gebildet. Es entstanden nach Ansicht des Vf. zunächst die Verbb. der Säuren mit höherem Mol.-Gew., welche in dem Öl l. sind; aus diesen entstanden in zweiter Phase durch Spaltung der längeren C-Ketten die in dem Öle unl. Verbb. der HCOOH. (Bull. Inst. Pin **1928.** 103—05.) ELLMER.

E. W. Reid und **H. E. Hofmann**, *Cellosolve und seine Derivate in Nitrocelluloselacken.* „*Cellosolve*", der Monoäthyläther des Äthylenglykols, sein *Acetat* u. „*Butyl-Cellosolve*" (Monobutyläther des Äthylenglykols) sind gute hochsdd. Lösungsmm. für Nitrocellulose u. Harze. Vff. untersuchen die Herst., Eigg. u. das Verh. von *Lacken*, die aus diesen Verbb. mit Kolophonium-, Kauri-, Dammar-, Pontianacharz u. Schellack unter Benutzung der verschiedensten Lösungsmm. hergestellt sind. (8 Tabellen im Original.) (Ind. engin. Chem. **20.** 497—504. Pittsburgh, Univ.) MICHEEL.

August Noll, *Neue Hilfsstoffe für die chemisch-technische Industrie.* Eigg. u. Anwendungsweise neuerer Reinigungsmittel (Laventin BL, Polborit, Plasmose, Savonade W, Hydralin, Perfettöl, Pinolein S u. N), Imprägniermittel (Ramasit WD), kopierfähiger Farbstoffe (Kopierschwarz SK u. STK), synthet. Wachse (IG-Wachs O u. E), Lösungsmm. („E 13", Tamasol J, „GM" u. „GA", Methylglykol- u. Äthylglykolacetat, Pyranton, Dioxan, Anon u. Methylanon), Weichhaltungsmittel (Palatinole, d. s. Phthalsäuredialkyl- [wie -methyl-, -äthyl-, -butyl-, isobutyl]-ester; Mollite), Lackrohstoffe (Äthyl- u. Benzylcellulose). (Seifensieder-Ztg. **55.** Chem.-techn. Fabrikant. 25. 75—78.) RIETZ.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Deutschland, *Veredlung von rezenten Naturharzen. Phenolalkohole* oder *Dioxydiphenylmethane* oder harzartige Kondensationsprodd., die aus *Phenolen* u. *Aldehyden* oder *Ketonen* oder deren Mischungen

mit Hilfe von bas., sauren oder neutralen Katalysatoren hergestellt sind, werden, evtl. nach vorheriger Veresterung oder Härtung mit Metallsalzen, mit überschüssigem *Kolophonium* bei ca. 250° verschmolzen. Das Rk.-Prod. wird im Vakuum oder unter Durchleiten von Gasen oder Dämpfen dest. Das erhaltene *Harz* ist l. in Bzl., Tetralin, Benzin, Leinöl, aber unl. in A. (**F. P. 592 584** vom 3/2. 1925, ausg. 5/8. 1925.) NOUVEL.

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg b. Biebrich a. Rh., übert. von: **August Amann** und **Ewald Fonrobert**, Wiesbaden, *Verfahren zur Veredlung von natürlichen Harzen. Phenolalkohole* oder harzartige Kondensationsprodd., die aus *Phenolen* u. *Aldehyden* oder *Ketonen* mittels Basen hergestellt sind, werden mit *Kolophonium* verschmolzen, das in einem Überschuß bis zur 10-fachen Menge vorhanden ist. Das Rk.-Prod. wird im Vakuum oder im Dampfstrom von W. oder Lösungsmm. oder unter Durchleiten von Luft oder inerten Gasen dest. Man verestert dann bei ca. 250° mit *Glykol* oder *Glycerin* oder bildet Salze mit CaO, ZnO oder Al_2O_3. Die erhaltenen *Harze* sind l. in fetten Ölen u. dienen als *Kopalersatz* (hierzu vgl. auch das frühere Ref. nach D. R. P. 440 003; C. **1927**. II. 1100). (**A. P. 1 623 901** vom 4/2. 1924, ausg. 5/4. 1927. D. Prior. 18/8. 1927. **E. P. 259 030** vom 5/10. 1925, ausg. 28/10. 1926. **F. P. 596 339** vom 3/2. 1925, ausg. 21/10. 1925. D. Prior. 4/6. 1924.) NOUVEL.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Frank P. Brock**, Evanston, V. St. A., *Verfahren zum Plastifizieren von Phenolharzen. Phenolaldehydharze* (Resole) werden für sich oder in Form von Preßmischungen gepulvert u. mit höchstens 15% *Furfurol* gemischt. Nach dem Härten erhält man Prodd. von erhöhter Plastizität. (**A. P. 1 609 506** vom 2/11. 1923, ausg. 7/12. 1926. **Can. P. 261 953** vom 24/10. 1924, ausg. 22/6. 1926.) NOUVEL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

J. Dugué, *Rund um eine Theorie.* Vf. diskutiert die Anwendung von modernen physikochem. Theorien auf die Gummitechnik; beginnend mit der Pflanzungsfrage wird insbesondere die direkte Anwendung von Latex u. die Kataphorese des Kautschuks besprochen. (Rev. gén. Caoutchouc **5**. Nr. 41. 7—11.) SCHOLZ.

C. Knaus, *Vergleichende Untersuchungen von Kautschukplantagenräuchereien.* Ein Vergleich von 55 Kautschukräucherhäusern mittleren Status ergab, daß die meisten noch 15—20 Tage zur Fertigstellung von smoked sheet u. zum Teil 200 kg Holz pro 100 kg Kautschuk brauchen, während es mit 4—6 Tagen u. 50—100 kg Feuerholz geschehen könnte. 3 große Tabellen. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **12**. 317 bis 321.) SCHOLZ.

F. L. Elliott, *Die Verschiedenheit in der Plastizität des Plantagenkautschuks.* Die *Plastizitäts*best. aus der Ausflußgeschwindigkeit bei bestimmtem Druck u. 90° (MARZETTI) ist der (z. B. von DE VRIES benutzten) aus der Dicke nach 30 Min. Pressung zwischen parallelen Platten bei 100° überlegen. Die Plastizitätsschwankungen verschiedener Proben gleicher Marktbezeichnung (z. B. smoked sheet) waren größer als die zwischen verschiedenen Sorten. — Heißlufttrocknung u. Räucherung steigert die Plastizität, Reifung vor dem Crepen härtet. Härtere Proben vulkanisierten schneller als mehr plastische. Ein Vergleich dieser Beobachtungen des Ceylon Rubber Research Scheme mit denen von DE VRIES wird tabellar. gegeben. (Trans. Rubber Ind. **3**. 468—79.) SCHOLZ.

H. A. Daynes, *Die Permeabilität von Kautschuk und ihre Meßmethoden.* Die Abhängigkeit der *Permeabilität* von der Art des Gases, seinem Druck, der Dicke des Filmes, von der Temp. u. der Art des rohen bzw. vulkanisierten *Kautschuks* wird experimentell untersucht u. die Probleme der Praxis besprochen, für die diese Kenntnisse wichtig sind. Die Methoden zur Messung der Permeabilität werden beschrieben u. krit. betrachtet. (Trans. Rubber Ind. **3**. 428—53.) SCHOLZ.

C. H. Birkitt und **T. J. Drakeley**, *Weitere Studien über Kautschukpressung.* Nach Verbesserung der Versuchsanordnung fanden Vff. die theoret. geforderte Abhängigkeit der *Kompressibilität* von der Dicke des Prüfstückes. Die Variierung der Druckflächengröße ergab nicht die erwartete Kompressibilitätsänderung, was auf die Versuchsanordnung (Schmiermittel ist nötig) zurückgeführt wird. (Trans. Rubber Ind. **3**. 462—67.) SCHOLZ.

F. H. Haushalter, **Webster N. Jones** und **J. W. Schade**, *Ozonwirkungen auf gedehnten Kautschuk.* Vulkanisierter Weichgummi zeigt bei Sonnenlicht- u. Ozon-

alterung bei bestimmter Dehnung größte Verderblichkeit. Ozon (0,1%) braucht nur Minuten gegenüber Wochen bei Sonnenlichtalterung, um denselben Effekt hervorzurufen. (Ind. engin. Chem. **20**. 300—02.) SCHOLZ.

Arthur Kelly, Bert S. Taylor und **Webster N. Jones**, *Die Alterung von gedehntem Kautschuk.* Die Dehnung der Teststreifen beschleunigt die Alterung im Sonnenlicht, ultravioletten Licht u. im GEER-Ofen. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Alterung im Sonnenlicht u. den anderen Alterungsmethoden wurde nicht gefunden; während Sonnenlicht die Festigkeitskurve versteift, ergibt ultraviolettes Licht eine geschwungenere Kurve als das unexponierte gleiche Material. (Ind. engin. Chem. **20**. 296—97.) SCHOLZ.

T. L. Garner, *Die Wirkung von Antioxydantien auf die Farbe von Gummimischungen.* 3 Alterungsschutzmittel vom Aldehydamintyp wurden empfindlich gefärbten *Gummimischungen* zugesetzt u. wirkten nach der Lichtexposition der vulkanisierten Mischung auf diese verfärbend; am wenigsten Acetaldehydanilin, das aber auch als Alterungsschutzmittel schwächer wirkt als die beiden anderen: Aldol-α-naphthylamin u. ein anderes seiner Konst. nach unbekanntes Aldehydamin. (Trans. Rubber Ind. **3**. 417—27.) SCHOLZ.

Henry R. Minor, *Neues Verfahren zur Vulkanisation von Reifen und Formschläuchen.* (Ind. engin. Chem. **20**. 291—94. — C. **1928**. I. 2315.) SCHOLZ.

G. B. L. Smith und **A. J. Weiss**, *Die Wirkung von gewissen arylsubstituierten Biguaniden als Beschleuniger bei der Vulkanisation.* Arylsubstituierte Biguanide sind mittelschnelle Acceleratoren; *α-ortho-Tolylbiguanid* ist relativ stark aktiv in gewissen Handelssorten (in Friktionsmischungen u. schwarzen Absätzen ähnlich Diphenylguanidin). (Ind. engin. Chem. **20**. 298—300.) SCHOLZ.

Harry L. Fisher und **A. E. Gray**, *Chemische Nichtabsättigung der Doppelbindungen des Kautschuks bei Vulkanisaten mit Dinitrobenzol, Trinitrotoluol und Benzoylperoxyd.* Vulkanisate ohne Schwefel mit Dinitrobenzol, Trinitrotoluol, Benzoylperoxyd wurden auf ihren ungesätt. Charakter mit Hilfe der KEMP-WIJSschen Chlorjodtitration untersucht; es wurde prakt. keine Abweichung von der Ungesättigtheit von Rohkautschuk gefunden. Vff. schließen daher aus ihren Resultaten, daß bei der gewöhnlichen Vulkanisation keine Absättigung der Doppelbindungen stattfindet u. daß die chem. Verb. von Kautschuk mit Schwefel nur eine sekundäre Rk. ist. (Ind. engin. Chem. **20**. 294 bis 295.) SCHOLZ.

L. Sloim, *Die synthetischen Kautschuke.* (Vgl. C. **1928**. I. 594.) Histor. Betrachtung der Verss. zur *Kautschuk*synthese. (Rev. gén. Caoutchouc **4** [1927]. Nr. 37. 3—5. **5**. Nr. 41. 3—5. Nr. 42. 11—12.) SCHOLZ.

A. B. Shearer, *Die Anwendung und Entwicklungsmöglichkeit der Kunstseide in der Gummitechnik.* Herst.-Verff. u. Eigg. der *Kunstseide* werden besprochen. Bisher wird Kunstseidegewebe gummiert u. für Strumpfhalter, Hosenträger u. a. benutzt. Auf die Möglichkeit, daß Kunstseide vielleicht einmal an die Stelle von Baumwollcord bei der Reifenherst. treten könnte, wird hingewiesen. (Trans. Rubber Ind. **3**. 454 bis 461.) SCHOLZ.

A. Dubosc, *Chemische Analyse von Gummibestandteilen.* (Vgl. C. **1928**. II. 115.) Analysengang bei der Unters. der *Gummimischungen.* (Rev. gén. Caoutchouc **5**. Nr. 41. 13—14.) SCHOLZ.

Intercontinental Rubber Products Corp., Wilmington, Delaware, übert. von: **George H. Carnahan**, Long Beach, Kalifornien, *Behandlung gummiähnlicher Stoffe.* Die zerkleinerten u. in W. eingeweichten Guayulepflanzen werden in Ggw. von je nach der vorzunehmenden Behandlung verschiedenen Mengen W. durch mehrfaches Mahlen in Kugelmühlen in Kautschuk, Bagasse u. Kork zerlegt, wobei gleichzeitig Agglomeration des Kautschuks eintritt. (**A. P. 1 671 570** vom 4/6. 1923, ausg. 29/5. 1928.) RADDE.

Dunlop Rubber Co., Ltd., England, *Faserstoffhaltige Kautschukmassen.* Mischungen von 65% u. mehr an Altkautschuk aus Autoschläuchen, Vollgummireifen u. von noch nicht vulkanisierten, von der Cordage herrührenden Rohkautschukabfällen, von S, Mineralöl, Stearinsäure u. Farbstoffen werden durch Kalandrieren, Formen, Pressen u. Vulkanisieren zu Gegenständen verarbeitet, die in der Textil- u. Kautschukindustrie, zu Isolationszwecken usw. Verwendung finden. (**F. P. 637 211** vom 7/7. 1927, ausg. 25/4. 1928.) RADDE.

Dirk Frans Wilhelmi, Heveadorp, Holland, *Herstellung von Kautschukgegenständen wie Schnüren, Drähten, Platten, Bändern usw., mit oder ohne Farbeffekte, un-*

mittelbar aus versprühtem flüssigem Latex. Latex wird gleichzeitig mit den notwendigen, gegebenenfalls erhitzten Vukanisier-, Farb- u. Füllstoffen in einer geeigneten Apparatur mittels eines mehrröhrigen Zerstäubers zerstäubt. Die auf der Oberfläche der entsprechenden Formen schneeförmig niedergeschlagene Kautschukmischung wird vor der Vulkanisation einer Nachtrocknung u. gegebenenfalls einer Pressung unterworfen. Auch kann man gleichzeitig ein Lösungsm. für Kautschuk (CS_2, Bzl., Bzn. u. a. KW-stoffe) u. Nitrocellulose oder Viscose zerstäuben. Durch Verwendung von z. B. N_2 oder überhitztem W.-Dampf als Preßgas wird der Kautschuk gegen Oxydation geschützt. Das Ankleben der Kautschukmischung an den Wänden der Misch- u. Formkammer wird dadurch vermieden, daß man das Auftreffen des Kautschukstrahles auf die Kammerwände durch unter Druck aus den durchbrochenen Wänden ausströmende Gase verhindert. (**Holl. P. 17 283** vom 4/9. 1924, ausg. 16/4. 1928.) RADDE.

Pearl Fisher Laursen, Akron, Ohio, übert. von: **Laurits A. Laursen**, Eau Claire, Wisconsin, *Vulkanisation von Kautschuk.* Um zu vermeiden, daß bei der Vulkanisation von auf Dorne oder Stäbe gezogenen Kautschukschläuchen die zwischen Unterlage u. Kautschuk befindliche Luft Hohlräume, Blasen u. andere Fehler hervorruft, werden diese Gegenstände vor der Vulkanisation bis zum Erweichen erhitzt u. dann hydraul. Druck unterworfen, so daß die Luftbläschen entweder stark komprimiert oder ausgetrieben werden. (**A. P. 1 665 309** vom 28/12. 1923, ausg. 10/4. 1928.) RADDE.

Liverpool Rubber Co., Ltd., Liverpool, England, *Vulkanisation von Kautschukgegenständen.* Die Vulkanisation von Kautschukgegenständen (Gummischuhen, -sohlen u. ä.) mittels h. komprimierter Luft oder anderer Gase wird in der Weise durchgeführt, daß die bei der üblichen Art der Vulkanisation stagnierende Luft zwecks Erzielung gleichmäßiger Temp.-Übertragung in dem Vulkanisierapp. zirkuliert u. durch einen eingeschalteten Wiedererwärmer immer auf der nötigen Temp. u. unter dem erforderlichen Druck gehalten wird. (**F. P. 636 067** vom 16/6. 1927, ausg. 31/3. 1928. E. Prior. 6/6. 1926. **Aust. P. 8117/1927** vom 5/7. 1927, ausg. 28/2. 1928.) RADDE.

Pearl Fisher Laursen, Akron, Ohio, übert. von: **Laurits Aksel Laursen**, Eau Claire, Wisconsin, *Vulkanisation von Kautschukgegenständen.* Um das sonst bei der Vulkanisation von Kautschukröhren u. ä. nötige Umwickeln der Gegenstände mit Tüchern zu vermeiden, wird die Vulkanisation nicht direkt mit Dampf oder h. Luft, sondern mit h., zur Verhinderung des Zusammenklebens der einzelnen Kautschukgegenstände mit Seifenstein oder Glimmer versetztem W. unter hohem Druck in geeigneten, an Hand von Zeichnungen genau beschriebenen App. durchgeführt. (**A. P. 1 665 310** vom 27/9. 1924, ausg. 10/4. 1928. **Aust. P. 6055/27** vom 21/2. 1927, ausg. 20/3. 1928.) RADDE.

Pearl Fisher Laursen, Akron, Ohio, übert. von: **Laurits A. Laursen**, Eau Claire, Wisconsin, *Vulkanisation von Kautschukgegenständen.* Vulkanisieren von Automobilreifen unter Verwendung einer Batterie von Vulkanisationskammern, wobei abwechselnd die Heizfl. des einen Vulkanisationsgefäßes zum Heizen eines zweiten benutzt wird, während das erstere entleert u. neu beschickt wird, so daß Wärmeverluste vermieden werden. (**A. P. 1 665 311** vom 16/1. 1925, ausg. 10/4. 1928. **Aust. P. 6056/1927** vom 21/2. 1927, ausg. 20/3. 1928.) RADDE.

Pearl Fisher Laursen, Akron, Ohio, übert. von: **Laurits A. Laursen**, Akron, Ohio, *Vulkanisation von Kautschukgegenständen.* Vulkanisation durch Behandlung mit h. W. oder einer anderen geeigneten Fl., wobei nur geringe Mengen Fl. u. Wärme gebraucht werden, indem die zu vulkanisierenden Gegenstände mit auf die Vulkanisationstemp. erhitztem W. ständig besprüht werden. (**A. P. 1 665 312** vom 29/4. 1926, ausg. 10/4. 1928.) RADDE.

Walter L. Fairchild, New York, *Vulkanisation von Kautschukhohlkörpern.* Um zu vermeiden, daß bei der Vulkanisation z. B. von Radreifen in Einzelformen mittels Dampf das sich im innersten Teil des Gegenstandes ansammelnde Kondenswasser eine gleichmäßige Vulkanisation verhindert, wird die Vulkanisation unter ständiger Bewegung des App. oder des Kautschukgegenstandes ausgeführt, so daß das Kondenswasser sich nicht an einer Stelle absetzen kann. (**A. P. 1 673 353** vom 24/4. 1926, ausg. 12/6. 1928.) RADDE.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: **Leonard R. Churchill**, Bayonne, V. St. A., *Herstellung von Ruß.* Mischungen von KW-stoffgasen, wie Naturgas, oder Dämpfen leicht flüchtiger KW-stoffe, wie Petroleumäther, Bzl., Toluol, Xylol o. dgl. mit der erforderlichen Menge, zweckmäßig 5 Voll. Luft werden in einem starkwandigen Behälter unter Druck zersetzt, C_2H_2 zugeleitet u. letzteres, ehe es sich

in dem Gemisch von KW-stoff u. Luft verteilt hat, mittels elektr. Funkens zur Explosion gebracht. Es entsteht ein sehr feinkörniger Ruß von vorzüglicher Farbe u. Druckkraft. (**A. P. 1 673 496** vom 11/7. 1923, ausg. 12/6. 1928.) KÜHLANT.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Müller, *Hoch- und Niederdruckverdampfung.* Zusammenfassende Betrachtung bei Gelegenheit eines Vortrages insbesondere der Vorzüge der Hochdruckverdampfung. (Dtsch. Zuckerind. **53.** 793—94.) RÜHLE.

Theodor Steen, *Die mechanische Reinigung des Schwemmwassers bei gleichzeitiger Gewinnung gewaschenen Sandes.* Zusammenfassende Betrachtung an Hand von Abbildungen der verwendeten App. bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztrbl. Zuckerind. **36.** 813—16.) RÜHLE.

Walter Obst, *Das neue Gesicht der Kohlensäuredüngung.* Infolge der neuen Veröffentlichung von STOKLASA (C. **1928.** II. 298) gewinnt die CO_2-Düngung ganz neue Bedeutung, worauf näher eingegangen wird. (Ztrbl. Zuckerind. **36.** 737 bis 738.) RÜHLE.

Jaroslav Mikolášek, *Die Raffinationskampagne 1927—28.* Sie war durch eine schwierige Affination gekennzeichnet; der von den verschiedenen Betrieben angelieferte Rohzucker besaß eine sehr verschiedene Zus. hinsichtlich Farbe, Feinkorn, Alkalität, Rendement, reduzierenden Stoffen u. a. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52.** 479—80.) RÜHLE.

Solon, *Natürliche und optimale Alkalität.* Unter „natürlicher" Alkalität versteht Vf. die nach beendeter Scheidung im Safte vorhandene KOH- u. NaOH-Alkalität, unter „optimaler" Alkalität diese, bei der sich am wenigsten Kalk in Lsg. befindet. Die „restliche" Alkalialkalität ist der Teil des Alkalis, der nicht zur Ausfällung organ.-saurer Kalksalze verbraucht wurde. Sie bleibt dem Safte erhalten, mit Ausnahme des flüchtigen NH_3. Vf. erörtert seine Unterss., aus denen hervorgeht, wie wichtig die Best. der natürlichen Restalkalität für die Regelung der Endalkalität in der zweiten Saturation ist. (Ztrbl. Zuckerind. **36.** 764—67.) RÜHLE.

René Weil, *Über das Eindampfen in Zuckerfabriken.* (Vgl. auch C. **1928.** II. 402.) Bau, Wirkungsweise u. Ökonomie der Mehrkörperverdampfer werden besprochen. (Sugar **30.** 335—36. Establecimientos Cail.) WILLSTAEDT.

Vladimir Majer, *Eine weitere Studie über die Dünnsaftaufkochung.* In der vorliegenden Arbeit hat Vf. die Geschwindigkeit der $CaCO_3$-Ausscheidung während des Aufkochens aus bei höheren Tempp. saturierten Säften weiter verfolgt, wobei die in der ersten Arbeit verwendeten Verff. u. App. beibehalten u. die gleichen Arbeitsbedingungen wie früher (C. **1927.** I. 531) eingehalten wurden, so daß die Ergebnisse unter sich vergleichbar sind. Besprechung seiner neuen Verss. u. deren Ergebnisse. Sie zerfallen 1. in die Unters. der Aufkochung übersaturierter Lsgg. u. Säfte u. 2. in die Unters. der Aufkochung der alkal. Lsgg. u. Säfte. Die Verss. zu 1. betreffen wss. Lsgg. von Ca-Dicarbonat, von Ca-Dicarbonat u. 15% Saccharose, Dünnsaft, saturierte wss. Lsg. von Ca-Asparaginat u. „synthet." Saft. Die Verss. zu 2. betreffen übersaturierten u. neuerdings alkalisierten Saft, den zeitlichen Verlauf des Aufkochens alkal. Saftes u. das Aufkochen von Säften mit verschiedener Alkalität. Die Ausführung der Verss. u. die Ergebnisse werden eingehend besprochen, hierauf kann nur verwiesen werden. (Listy Cukrovarnické **46.** 371; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. **52.** 465 bis 479.) RÜHLE.

O. K. A. Kritzkovsky, *Die Fabrikation der Maisstärke sowie die Gewinnung der Rückstände und des Maisöles.* I.—IV. Mitt. Eingehende Darst. des Fabrikationsganges zur Herst. von *Maisstärke*, der Verarbeitung der Rückstände u. der Gewinnung des Maisöles bei ausführlicher Zusammenstellung der Erfahrungen des Vf. (Chem.-Ztg. **52.** 425—28. 466—67. 486—87. 526—28.) SIEBERT.

Max Trénel, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Zuckersäften ohne Wasserstoff bzw. ohne Chinhydron am blanken Platin.* (Dtsch. Zuckerind. **53.** 771—72. — C. **1928.** II. 402.) TRÉNEL.

Karl Komers, Prag und **Karl Cuker**, Taikowitz, Tschechoslowakei, *Reinigen von Krystalloidlösungen*, insbesondere von *Sirupen, Melassen* u. ähnlichen, nach dem D. R. P. 458 695; C. **1928.** I. 2671, durch Überleiten dieser Lsgg. über Zellenkonglomerate. Die Konglomerate, z. B. teilweise entwässerte Rübenschnitzel, werden zwecks

Erhöhung ihrer Adsorptionsfähigkeit vorbehandelt. Die Absorptionsfähigkeit der Konglomerate wird durch Vergrößerung bzw. Vermehrung der akt. Absorptionsflächen erhöht, was durch den Zusatz von fein verteilten Körpern, wie akt. Kohle, pulverisiertem Koks, Cellulose oder Hydrocellulose, gegebenenfalls durch Zusatz von Metallen, Metalloxyden u. Salzen erreicht wird. — Zur *Melasse* werden ca. 0,05% Al_2O_3 oder MgO zugesetzt u. 5 Min. bei etwa 60° gerührt. Die Melasse wird dann mit den Zusätzen den nach dem Hauptpatent vorbehandelten Zellenkonglomeraten zugeführt. (**D. R. P. 461 164** Kl. 89 c vom 10/4. 1926, ausg. 14/6. 1928. **Zus. zu D. R. P. 458 695; Kl. 89 c; C. 1928. I. 2671**) M. F. MÜLLER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

E. I. Lush, *Katalytische Hydrierung.* (Vgl. C. **1923.** IV. 677.) Beschreibung der *Ölhärtung* mit *Ni* als Katalysator nach dem Verf. der Technical Research Works Ltd. (Notiziario chim.-ind. **3.** 361—69.) KRÜGER.

H. D. Chataway, *Oxydation von Leinöl.* Durch je etwa 10 g rohes *Leinöl* wurde in einer besonderen Apparatur (Skizze) *O* geleitet, so daß mit Hilfe angeschlossener Gasbüretten kontinuierlich die O-Absorption pro Min. u. bis zum Eintritt der Gelatinierung ermittelt werden konnte. Vorreinigung des O, Ausmaße der Apparatur, um ±1° konstante Versuchstemp. u. a. Versuchsbedingungen sind wichtig für die Vergleichbarkeit der Resultate. Bei 80° sind 12,07% Oxydationsprodd. (bezogen auf das oxydierte Leinöl im Gelatinierungspunkt) nötig gewesen, um die Koagulation einzuleiten; zwischen 100 u. 170° nur 10—11%; bei 190° genügten bereits 8,57%. Je höher die Versuchstemp., um so rascher trat die Gelatinierung ein. Die Beobachtungen bestätigen die Ansichten SLANSKYs (C. **1922.** II. 44). — Schwankungen der Absorptionswerte ließen sich durch Einschalten einer $SnCl_2$-Waschung des O stark vermindern; ein noch unbekannter oxydationshemmender Gasanteil soll die Ursache der Unregelmäßigkeiten sein. — Die ähnlichen Arbeiten von CHATTERJI u. FINCH (C. **1927.** I. 3154) werden vergleichend u. krit. betrachtet. — Diagramme. (Journ. Soc. chem. Ind. **47.** T. 167—71.) RIETZ.

W. Prosch, *Kolloidtechnische Sammelreferate.* III. *Seifen.* Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kolloidchemie der Seifen. (Kolloid-Ztschr. **45.** 279—84. Witten.) KRÜGER.

Josef Augustin, *Gesichtsseifen. Kosmetische und wirtschaftliche Fragen.* Ausführungen von allgemeinem Interesse über die Konkurrenz der ausländ Seifenfabrikate, u. Hinweis auf die Verbesserung der Seifenqualität durch Zusatz von Türkischrotöl. (Seifensieder-Ztg. **55.** Der Parfümeur. 2 73—74.) SCHWARZKOPF

R. Krings, *Eine umwälzende Verbesserung der Schmierseifenherstellung.* Vf. berichtet über ein neues Lösungsm., „*Texin*" genannt (Hersteller: Chem. Fabrik Polborn G. m. b. H. in Eberswalde), durch dessen Zusatz zu Schmierseifen der Erfolg erzielt wird, daß solche *Schmierseifen* prakt. neutral gehalten werden können u. dennoch eine große Reinigungskraft besitzen. Die weiteren Vorteile einer solchen mit „Texin" hergestellten Schmierseife liegen in ihrer großen Lagerbeständigkeit, in der überlegenen Desinfektionskraft, u. in dem guten, transparenten Aussehen. — Die Texinschmierseifen sind Kalileimseifen, die auf n. Weg hergestellt werden u. danach den Zusatz des Lösungsm. „Texin" erhalten. (Seifensieder-Ztg. **55.** 257 bis 259.) SCHWARZKOPF.

G. Knigge, *Überfettungsmittel für Toiletteseifen.* Prüfung u. Diskussion der Zus. u. Eigg. der Überfettungsmittel für Seifen „*Sapin*" u. „*Neosapin*". (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25.** 271—74.) RIETZ.

L. W. Bosart und **A. O. Snoddy**, *Das spezifische Gewicht des Glycerins.* Die Best. des spezif. Gewichts ist nach Ansicht der Vff. die beste Methode zur Feststellung des Prozentgehalts an *Glycerin*, vorausgesetzt, daß man eine Tabelle zur Verfügung hat, die zuverlässige Werte für das spezif. Gewicht bis zur vierten Dezimale gibt. Im Gegensatz zur Ansicht von W. PRAGER (C. **1928.** I. 1820), daß die GERLACHschen Glycerintabellen einen größeren Genauigkeitswert haben sollen, machen Vff. auf ihre eigenen Tabellen aufmerksam, bei denen die vierte Dezimale, nicht wie bei anderen Tabellen berechnet, sondern tatsächlich ermittelt wurde. (Seifensieder-Ztg. **55.** 242.) SCHWARZKOPF.

J. Davidsohn, *Olein, seine Untersuchung und Erforschung.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25.** 375—77. 387—90. 399—400. — C. **1927.** II. 1772. **1928.** II. 200.) RIETZ.

Bruno Walther, *Beeinflussung der Faserfestigkeit durch aktiven Sauerstoff.* 2 definierte Leinengewebe ergaben beim Waschen in O-haltigen Seifenflotten („Persil" + H_2O; emailliertes Gefäß; Eintragen des Gewebes in die k. Flotte, die in 10—15 Min. auf Siedetemp. gebracht u. ungefähr 15 Min. darauf gehalten wird) nach 60 bis 100 Waschungen bis zu etwa 50% Herabsetzung der Ausgangsreißfestigkeit gegenüber 20—25% beim Waschen in der aus dem Vers. hervorgehenden O-freien Flotte; diese enthält das reduzierte „Persil", das aus ca. 40% Reinseife, 20 Soda, 9 Borax, 2,4 trockenem Wasserglas u. H_2O besteht. — Kombiniertes Waschen u. Bleichen von Geweben sollte nur period. angewandt werden, weil damit eine beträchtliche Schädigung der Gewebefestigkeit verbunden ist u. normalerweise die Wäsche erst nach einer gewissen Zahl von Waschvorgängen mit Seife u. Soda einer Bleichung bedarf. — Tabellen, Kurven. (Seifensieder-Ztg. **55**. 249—51.) RIETZ.

Alfred Wagner, *Öle und Fette und ihre Anwendung in der Parfümerie.* Vorschriften zur Herst. u. Parfümierung von Haarölen, Brillantinen, Cremes u. a. kosmet. Präparaten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**. 258—59. 276—77. 291.) RIETZ.

Wilhelm Kristen, *Grenzwerte der Analysengenauigkeit in der Fettindustrie.* In den „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie" der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- u. Fettforschung (Wizöff) fehlt die Angabe der maximalen Fehlergrenzen. Die Schwierigkeiten u. Möglichkeiten der für die Praxis wichtigen Festlegung der Fehlergrenzen werden erörtert. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**. 274 bis 275.) RIETZ.

Ernst Flammer und **L. C. Kelber**, Heilbronn a. N., *Herstellung transparenter Flocken oder Bänder aus Mischungen von Seifen und Sauerstoff abgebenden Salzen.* (**D. R. P. 462 524** Kl. 23 e vom 30/9. 1925, ausg. 12/7. 1928. — C. **1927**. I. 2616 [F. P. 618 298].) M. F. MÜLLER.

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

George M. Rommel, *Cellulosequellen.* I. *Die jährliche Holzernte.* Vf. bespricht die jährliche Holzernte u. den Holzverbrauch der Papierfabriken in den Vereinigten Staaten. (Ind. engin. Chem. **20**. 494—96. Pleasantville.) MICHEEL.

G. Payras, *Kunstholz.* Angaben über ein Verf. von TOMMASO SURDI, nach welchem pflanzliche Fasern stark verfilzt u. mit einem Bindemittel vereinigt werden. (Rev. gén. Matières plast. **4**. 346—47.) SÜVERN.

Hans Landmark, Nordstrandshegda und **William Nagel**, Oslo, *Mittel zum Wasserdichtmachen von Geweben, Segeltuch u. ä.* Emulsionen von trocknenden oder halbtrocknenden Ölen (Leinöl, Tran) zusammen mit Leim- u. Cr-Salzlsgg., gegebenenfalls unter Zusatz von Asphaltlsgg., Paraffin, Erdfarben, Cellulose, Holzbrei oder anderen verwendbaren Stoffen. (**N. P. 42 619** vom 4/6. 1925, ausg. 29/3. 1926.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Lommel** und **Heinrich Münzel**, Wiesdorf), *Verfahren zum Schützen von Wolle, Pelzen u. dgl. gegen Mottenfraß.* Zu dem Ref. nach F. P. 581 037; C. **1925**. I. 2024 ist folgendes nachzutragen: Außer den in den früheren Reff. angeführten, die Gruppe —N(R)·X: Y enthaltenden Verbb. lassen sich auch andere wie *Benzylidenphenylmethylhydrazon, Benzylidenphenyläthylhydrazoncarbonsäure, Benzylidenphenylbenzoylhydrazon, Benzylidenphenylacetylhydrazon, N-Methylcarbazol, N-Äthylchlorcarbazolsulfonsäure, N-Acetylcarbazol, Acetyldiphenylamin, Acetyldichlorthiodiphenylamin, Phthalsäurephenylmethylhydrazon* verwenden. Die in der Iminogruppe substituierten Derivv. übertreffen die unsubstituierten Verbb. mit der Gruppe —NH·X: Y teils durch größere Lichtechtheit, teils durch leichtere Löslichkeit in gewissen Lösungsmm., wie KW-stoffen (Bzn.). (**D. R. P. 460 545** Kl. 45 l vom 16/4. 1924, ausg. 1/6. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Heimann**, Dessau, **Irnfried Petersen**, Wolfen, Bitterfeld und **Alfons Bayerl**, Dessau, *Behandlung von Pflanzenfasern* nach D. R. P. 459 252, dad. gek., daß die Faser vor der Behandlung mit HNO_3-Dämpfen mit Alkalinitrit behandelt wird. — Hierdurch wird die Behandlung mit dampfförmiger HNO_3 wesentlich abgekürzt, auch erfolgt die Behandlung ganz gleichmäßig. (**D. R. P. 459 974** Kl. 8 k vom 21/5. 1925, ausg. 16/5. 1928. **Zus. zu D. R. P. 459252; C. 1928. I. 3014.**) FRANZ.

Helene Chonla, El Paso, V. St. A., *Papierhandtücher.* Papierlagen werden mit einer Mischung von Ammoniakwasser u. Glycerin behandelt, getrocknet u. dann rasch durch eine Mischung von Glycerin u. H_2O_2 gezogen. Sie erlangen durch die beschriebene Behandlung Festigkeit u. weichen Griff. (**A. P. 1 672 803** vom 4/12. 1926, ausg. 5/6. 1928.) KÜHLING.

Lester Kirschbraun, Chicago, *Verfilzte faserstoffhaltige wasserdichte Schichten.* Mischung von Faserstoffen, einem bituminösen Bindemittel u. einem Emulgierungsmittel zur Herst. von z. B. *Dachbelagstoff.* Verwendung von billigen Rohstoffen u. Abfällen (Sand, Sägespäne, Ton usw.). Benutzung einer an Hand von Zeichnungen beschriebenen Apparatur, bestehend aus einem Emulgierungsgefäß, in dem z. B. geschmolzener Asphalt in Ggw. eines Emulgierungsmittels (Ton) unter Rühren in h. W. emulgiert wird, einem Holländer, in dem die Emulsion mit Holzpülpe, Papier-, Baumwollabfällen, Rinde, Hanf u. a. vermischt wird, einem Mischbehälter zum Vermischen mit den Füllstoffen u. einer Maschine zur Herst. der verfilzten Schicht. (**A. P. 1 672 262** vom 18/7. 1918, ausg. 5/6. 1928.) RADDE.

Deutsche Zellstoff-Textilwerke G. m. b. H., Elberfeld (Erfinder: **Karl Leuchs**, Berlin-Zehlendorf), *Herstellung von Kunstseide u. dgl. aus Viscose* unter Verwendung von sauren, $Al_2(SO_4)_3$ neben anderen Metallsalzen enthaltenden Fällbädern, 1. dad. gek., daß schwefelsaure Bäder benutzt werden, welche neben Na_2SO_4 mehr als 15% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ enthalten. — 2. dad. gek., daß die Bäder $Al_2(SO_4)_3$ u. Na_2SO_4 in Mengen enthalten, wie sie der Zusammensetzung des Natriumalauns entsprechen. (**D. R. P. 461 749** Kl. 29 b vom 13/1. 1921, ausg. 30/6. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Kämpf**, Premnitz), *Herstellung von Kunstfäden, Filmen, Bändchen usw. aus insbesondere ungereifter Viscose.* (**D. R. P. 462 217** Kl. 29 b vom 9/3. 1922, ausg. 6/7. 1928. — **1923.** IV. 547 [F. P. 554 180].) M. F. MÜLLER.

Gramophone Co., Ltd., Hayes und **U. Bonelli**, London, *Herstellung von Grammophon-, Druckplatten u. dgl.* Wachs- oder seifenähnliche, passend geformte Massen werden in einem evakuierten Raum mit einem geeigneten Gas, vorzugsweise H_2S behandelt u. dann durch Tauchen in eine Lsg. von $AgNO_3$ oder $SnCl_2$ mit einem die Elektrizität leitenden Überzuge der entsprechenden Metallsulfide o. dgl. versehen. Gegebenenfalls kann auch über diesem Überzuge durch Behandeln mit einer formalinhaltigen Lsg. von $AgNO_3$ ein Silberspiegel erzeugt werden. Auf diesem Überzuge oder Spiegel wird elektrolyt. eine Schicht von Cu oder Ni niedergeschlagen. (**E. P. 290 406** vom 21/3. 1927, ausg. 14/6. 1928.) KÜHLING.

Louis Gueneau, La Soie artificielle. Paris: Les Presses universitaires de France 1928. (232 S.) 8°. 30 fr.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

V. Gambarotta, *Die rationelle Verkohlung des Holzes.* Vf. hebt die Vorteile transportabler Öfen mit u. ohne Nebenprodd.-Gewinnung gegenüber der Meilerverkohlung hervor. (Notiziario chim.-ind. **3.** 355—57.) KRÜGER.

V. Krosta, *Die Untersuchung des feuerfesten Materials für Kohlenstaubfeuerungen.* Allgemeine u. bekannte Darlegungen. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **32.** 312 bis 317.) SCHULZ.

A. Charles Roux, *Die Kohle als sparsamer Ersatzbetriebsstoff.* Das Verf. gibt eine eingehende Darlegung über die Möglichkeit der — indirekten oder direkten — Verwertung der Kohlenarten — Holz, Holzkohle, Torf, Braun- u. Steinkohle — als Motorbetriebsstoff an Stelle von Öl, besonders von den Notwendigkeiten Frankreichs aus, dessen Braunkohlen sehr schwefelreich sind. Eine Prüfung ergibt, daß die Anwendung eines einzelnen dieser Materialien sich nicht empfiehlt. Dagegen ist es gelungen, einen sehr brauchbaren Betriebsstoff aus einem Gemisch solcher Kohlenarten aufzubauen, dessen Grundlage u. Hauptbestandteil der *Torf* bildet, u. dessen Mischungsverhältnis aus Torfkohle, Holzkohle, Halbkoks von Steinkohle u. Braunkohle mit einem darin enthaltenen Katalysator je nach der Natur u. der Zus. der einzelnen Bestandteile wechselt. Dieser „normalisierte" nationale, Carbon Français, *Synthocarbone* oder allgemeiner *Granol* genannte, feste Betriebsstoff wird wie Öl eingegossen u. durch automat. Verteiler in die Reservoire der feststehenden oder beweglichen vergasenden Motore geleitet. Er hat eine wirkliche Dichte von 0,6—0,9, eine Ladedichte von 0,4—0,6 u.

eine Heizkraft von 6500—8000, im Mittel annähernd 7000 cal. (Chim. et Ind. **19**. 793 bis 800.) Bloch.

R. Arbeiter, *Staub- und Aschenbestimmung in Teer.* Beschreibung einer Methode zur Best. von Staub u. Asche in *Teer*, die sich im Prinzip von den bisher üblichen Extraktionsmethoden mit CCl_4 im Soxhlet dadurch unterscheidet, daß das Resultat bei der Staub- u. Aschebest. nicht durch Differenzwägung des Teeres festgestellt wird, sondern durch direkte Auswaage von Staub u. Asche selbst, unabhängig von dem Geh. an W. u. den leichtflüchtigen Teerölen. Ohne direkte Verbrennung von Teer bestimmt man durch Veraschen der gefundenen Menge Staub u. Asche das in CCl_4 Unlösliche. Weitere Vorteile sind die Möglichkeit, eine Reihe von Extraktionen hintereinander ausführen zu können, ohne das Lösungsm. zu erneuern, sowie die Rückgewinnung des Lösungsm. durch Dest. mittels derselben Apparatur u. die kurze Dauer der Best., die sich auf 4—5 Stdn. erstreckt. Ausführung u. Abb. vgl. Original. (Chem.-Ztg. **52**. 529. Lautawerk, Lausitz.) Siebert.

J. N. Taylor, *Bestimmung von hochsiedenden Phenolen in desinfizierenden Steinkohlenteer-Kreosot-Ölseifen.* Vf. empfiehlt, die Dampfdest. durch direkte Abdest. der hochsd. *Phenole* zu ersetzen. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists **11**. 222—24. U. S. Dep. of Agric.) Trénel.

—, *Verbesserter Kältepunktapparat für Mineralöle.* Beschreibung eines App. der Fa. Carl Stelling, Hamburg 11, zur Kältepunktsbest. von *Mineralölen* nach der Äthermethode, der alle Mängel der seither gebräuchlichen Konstruktionen vermeidet u. sich allen Forderungen der Praxis anpaßt. (Chem.-Ztg. **52**. 529.) Siebert.

Paul Schmidt, München, *Energiegewinnung und Energieverteilung bei der Braunkohlenverarbeitung*, dad. gek., daß die unter Verwendung des Trocknungsdampfes der Rohbraunkohle in einer Dampfkraftanlage erzeugte elektr. Energie unmittelbar mittels Elektrolyse unter Druck in den Caloriengeh. von H_2 übergeführt u. letzterer durch Hochdruckfernleitungen den Verbrauchsstellen zugeleitet wird. (**D. R. P. 462 388** K. 46 d vom 14/11. 1925, ausg. 10/7. 1928.) Kausch.

Telex Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., *Rückgewinnung der beim Trocknen von Braunkohle u. dgl. im Wrasen verloren gehenden Abwärme.* An eine bekannte Reinigungseinrichtung wird eine Kondensationsanlage nachgeschaltet, durch die die Wärme des Wrasens an Luft übertragen wird u. die so erzeugte Warmluft wird zur unmittelbaren Vortrocknung der dem Trockner zufließenden nassen Rohbraunkohle verwendet. (**D. R. P. 462 779** Kl. 82 a vom 3/2. 1924, ausg. 17/7. 1928.) M. F. Mü.

Richard Salewsky, Berlin-Neukölln, *Feueranzünder*, bestehend aus einer feuerfesten, mit einem leicht entflammbaren Stoff getränkten M., dad. gek., daß der Feueranzünder so gestaltet ist, daß er von außen in die Luftlöcher der Feuerung eingehängt werden kann, so daß eine sehr h. auf den Brennstoff gerichtete Stichflamme entsteht. (**D. R. P. 462 256** Kl. 10 b vom 5/11. 1927, ausg. 13/7. 1928.) Kausch.

Albert Kaden, Berlin, *Vergaser für nasse Braunkohlen* mit ringförmigem, von innen u. außen beheiztem Schwel- u. Trockenschacht u. getrennter Abführung der Schwel- u. Klargase, gek. durch einen feststehenden Korbrost mit darunter liegender, einen Wasserabschluß bildender drehbarer Aschenschüssel u. durch einen stehenden, die Vergasungszone umgebenden Rost, der das Schachtinnere mit der den größeren, unteren Teil der Schachtwandung einnehmenden Ringkammern verbindet, u. durch ein mittleres teleskopartig verlängerbares Klargasabzugsrohr. (**D. R. P. 462 607** Kl. 24 e vom 5/4. 1925, ausg. 13/7. 1928.) Kausch.

Millon J. Thrumble, Los Angeles, Californ., *Destillieren fester kohlenstoffhaltiger Stoffe.* Man läßt Dampf bei einer Vorwärmungstemp. auf die Stoffe einwirken, indem man ihn durch sie hindurchschickt; dann unterwirft man den Rückstand der Einw. von überhitztem Dampf bei Überdruck; schließlich läßt man gesätt. Dampf durch den Rückstand hindurchgehen. (**A. P. 1 674 420** vom 11/9. 1923, ausg. 19/6. 1928.) Kau.

Harald Nielsen, Muswell Hill, England und **Bryan Laing**, Hatfield, England, *Kombinierte Tieftemperatur- und Hochtemperaturverkokung von Kohle.* Kohle wird im Drehofen zuerst von 185—580° in einem inerten Gasstrom, z. B. Wassergas, der überhitzt ist, u. anschließend in einem 2. Ofen von 580—1200° erhitzt. Im ersten Teil destillieren die Öle unzersetzt ab, im zweiten Teil tritt die Entgasung der Kohle ein. Es wird so ein völlig entgaster *Koks* gewonnen, der die Reaktionsfähigkeit u. leichte Entzündbarkeit von Halbkoks hat, daneben hohe Ausbeuten an Gas u. Teer. (**Aust. P. 6447/27** vom 16/3. 1927, ausg. 10/11. 1927.) Dersin.

Demag Akt.-Ges., Duisburg, *Schwelen bitumenhaltiger Stoffe*, wie Steinkohle, Braunkohle usw. unter Luftabschluß in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen, 1. dad. gek., daß der zunächst bei niederer Temp. in bekannter Weise zu Halbkoks verschwelte Stoff in unmittelbarem Anschluß an diesen Teil des Schwelvorganges zwecks weiterer Entgasung in einem besonderen Raume einer Erhitzung auf über 600° ausgesetzt wird, wobei die zu dieser Erhitzung erforderliche Wärmemenge lediglich durch Verbrennung der hierzu gerade eben nötigen Teilmenge des noch h. Halbkokes unter Zuführung entsprechender Mengen von Luft oder anderen verbrennungsfördernden Gasen oder Stoffen mit dem Erfolge erzeugt wird, daß ein zur Weiterverwendung brauchbarer Koks entsteht. (**D. R. P. 462 876** Kl. 10 a vom 3/9. 1924, ausg. 18/7. 1928.) Kau.

Société Internationale des Procédés Prudhomme-Houdry, Frankreich, Seine, *Katalytische Hydrierung von schweren Kohlenwasserstoffen, Teeren, Rohpetroleum u. dgl.* Um die Vergiftung der Katalysatormassen beim Überleiten der Öldämpfe zu vermeiden u. auf ihnen abgelagerte Stoffe zu lösen, werden period. oder kontinuierl. Dämpfe leichter KW-stoffe, besonders der leicht sdd. Kopffraktionen der Hydrierungsprodd., evtl. zusammen mit H_2O-Dampf, in den Katalysatorraum geleitet. (**F. P. 637 022** vom 26/10. 1926, ausg. 21/4. 1928.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wärmezuführung bei Hochdruckreaktionen.* Bei der *Hydrierung* von *Kohlen, Teeren, Mineralölen* wird die notwendige Wärme durch ein nicht zersetzliches Gas, besonders H_2, das über einen elektr. beheizten Brenner aus V_2A- oder WT_2-*Stahl* geführt wird, zugeleitet. Dadurch wird die direkte Beheizung durch die drucktragende Wand vermieden. Bei der Behandlung von fl. Prodd. kann das vorgewärmte Gas zum Umrühren dienen, es kann auch durch poröse Platten, auf denen Kohlepulver ruht, zugeleitet u. über die Rk.-Temp. vorgewärmt werden. (**F. P. 638 325** vom 27/7. 1927, ausg. 22/5. 1928. D. Prior. 28/7. 1926.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entwässerung feuchter Brennstoffe vor der Hydrierung.* Man mischt feste Brennstoffe, wie *Steinkohle, Torf* oder *Holz*, mit fl. Brennstoffen u. erhitzt auf Tempp. über 200° unter Druck, wobei sich das H_2O flüssig abscheidet. Ebenso behandelt man fl. KW-stoffe. Die Abscheidung wird durch Rühren, Zentrifugieren, abwechselnde Bewegung u. Ruhe oder elektr. Felder begünstigt u. findet in einer Rohrschlange statt, aus der das Prod. in einen Separator eintritt. — Beispiel: *Rohbraunkohle* mit 50% H_2O wird mit dem gleichen Gewicht *Teer* vermischt u. auf *320°* unter *200 at* Druck erhitzt. Nach Abscheidung des H_2O wird das Prod. der *Druckhydrierung* unterworfen. — *Braunkohlenteer* mit 50% H_2O verliert bei der ersten Behandlung 10—15% H_2O, bei der zweiten wird er völlig entwässert. (**F. P. 637 838** vom 18/7. 1927, ausg. 9/5. 1928. D. Prior. 21/7. 1926.) Dersin.

Charles Ab-der-Halden, Nomexy, Vosges, Frankreich, *Kontinuierliche Destillation von Teeren u. dgl.* (**E. P. 239 841** vom 21/8. 1925, Auszug veröff. 8/10. 1925. F. Prior. 13/9. 1924. — C. **1926**. I. 2761 [F. P. 598 531].) M. F. Müller.

Charles Ab-der-Halden, Nomexy, Frankreich, *Teerdestillation.* (**E. P. 253 935** vom 18/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. F. Prior. 22/6. 1925. **Zus. zu E. P. 239 841; vorst. Ref.** — C. **1927**. I. 1102 [F. P. 30 701].) M. F. Müller.

Richard Nübling, Stuttgart-Gaisburg und **Robert Mezger**, Suttgart, *Gewinnung hochheizwertiger Gase im Steinkohlenwassergasprozeß*, dad. gek., daß bei der an sich bekannten Kohlenwassergaserzeugung mit Wärmespeicherung zur Erhitzung der Umwälzgase u. zur Dampfüberhitzung an Stelle der Blaseperiode unter Verwendung von Luft eine Halbwassergasperiode unter Verwendung eines Dampfluftgemisches tritt, die es beim Erhöhen des Wasserdampfanteils dieser zufolge der größeren Reaktions- u. fühlbaren Wärme im erzeugten Halbwassergas beim Verbrennen von Luft ermöglicht, mehr Wärme zu speichern u. beim Umwälzen während der Gasprozesses mehr Schwelgas im Verhältnis zum Wassergas zu erzeugen u. damit den Heizwert des Steinkohlenwassergases zu erhöhen. (**D. R. P. 462 309** Kl. 24 e vom 6/5. 1925, ausg. 9/7. 1928.) Kausch.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund (Erfinder: **Friedrich Häusser**, Dortmund-Eving), *Abscheidung des Ammoniaks und der Benzolkohlenwasserstoffe aus Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Sauerstoff enthaltenden Kohlengasen unter Anwendung verschiedener Drucke bei der Ammoniak- bzw. Benzolgewinnung*, 1. dad. gek., daß die Abscheidung der stark korrodierend wirkenden, unter niederem Druck zu entfernenden Bestandteile, NH_3, H_2S u. CO_2, in aus chem. widerstandsfähigem Material hergestellten Apparatenteilen von geringerer mechan. Festigkeit erfolgt, worauf die unter höherem Druck zu bewirkende Abtrennung der Bzl.-KW-stoffe in

Apparatenteilen von geringerer chem. u. höherer mechan. Widerstandsfähigkeit vorgenommen wird. — 3 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (**D. R. P. 462 186** Kl. 26 d vom 8/7. 1921, ausg. 7/7. 1928.) KAUSCH.

Carboxygen Co., Pittsburgh, übert. von: **James Reuben Rose**, Edgeworth, *Gasförmiger Brennstoff*, besonders für Zwecke des autogenen Schweißens u. Schneidens. Der Brennstoff enthält etwa 80% H_2, etwa 10% CH_4, etwa 5% CO neben geringeren Mengen schwererer gas- oder dampfförmiger gesätt. oder ungesätt. oder beider Arten von KW-stoffen. (**A. P. 1 676 871** vom 13/8. 1917, ausg. 10/7. 1928.) KÜHLING.

Gewerkschaft Hausbach III, Berlin, *Herstellung von Gegenständen aus Rohtorf*, z. B. Platten, Bausteine u. dgl., dad. gek., daß die Trocknung einer Rohtorfsode unterbrochen wird, wenn ihr Inneres (Kern) je nach der Torfart noch 60—80% durchschnittliche Feuchtigkeit enthält, indem die ausgetrocknete rissige Außenschicht (die Trockenkruste) durch Werkzeuge abgetrennt u. dann erst der ausgeschnittene Kern der weiteren Trocknung ausgesetzt wird. — Ein weiterer Anspruch betrifft die Zusammenfügung der Platten usw. mit oder ohne Bindemitteln u. hierauf folgende weitere Trocknung. (**D. R. P. 462 721** Kl. 10 c vom 28/10. 1927, ausg. 17/7. 1928.) KAUSCH.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie, übert. von: **Lazar Edeleanu**, Berlin, *Katalysator zur Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe in leichte.* In 100 Teilen eines *Gasöls*, das durch Extraktion mit fl. SO_2 von in SO_2 löslichen Anteilen befreit ist, werden bei 30—90° etwa 20—50 Teile wasserfreies $AlCl_3$ gelöst. Es entsteht eine braune Fl., die den zu crackenden Ölen zugesetzt wird. (**A. P. 1 671 517** vom 20/1. 1925, ausg. 29/5. 1928. D. Prior. 19/12. 1924.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: **Gerald L. Wendt**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Entschwefelung von Kohlenwasserstoffölen*, besonders Leichtölen, wie *Gasolin*, *Naphtha*, *Brennöl*, durch Behandlung mit *Natriumplumbitlsg.* (Doctorsolution), darauf mit einer Lsg., die niedere *Mercaptane* enthält, u. erneute Einw. der Natriumplumbitlsg. Man nimmt 1—5 Teile Mercaptan auf 5000 Teile Öl u. benutzt die mercaptanhaltigen NaOH-Waschlaugen von Naphtha. (**A. P. 1 668 225** vom 16/7. 1924, ausg. 1/5. 1928.) DERSIN.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, Ruhr, *Destillation von Waschöl*, das zunächst durch Vorwärmung in einem eine möglichst große Oberfläche darbietenden App. von Gasen u. leichtsd. Bestandteilen befreit u. hierauf in üblicher Weise weitererhitzt u. abgetrieben wird. Die Vorwärmung geschieht durch Wärmegewinnung, z. B. aus dem abgetriebenen Waschöl oder Abdampf bzw. Abhitze, wodurch es ermöglicht wird, auf leichte Art die Entgasung des Waschöls mehrere Male hintereinander, z. B. schon bei 50° u. bei 100° vorzunehmen. Die bei der Vorwärmung des Waschöles entweichenden Gase u. Dämpfe werden einer fraktionierten Kühlung unterworfen. Das von Gasen u. leichtsd. Bestandteilen befreite Leichtöl oder seine einzelnen Fraktionen werden in gleichzeitig als Kühler dienenden Behältern gewaschen. (**D. R. P. 462 592** Kl. 12 r vom 18/3. 1924, ausg. 16/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Pungs**, Ludwigshafen a. Rh. und **Michael Jahrstorfer**, Mannheim), *Bleichung von Montanwachs* mit H_2CrO_4 in schwefelsaurer Lsg. 1. dad. gek., daß man das Montanwachs zuerst in einer Cr_2O_3-Salzlsg. suspendiert u. dann mit H_2CrO_4 bei Ggw. von H_2SO_4 behandelt. — 2. dad. gek., daß man als Suspensionsmittel bereits zur Oxydation benutzte schwefelsaure H_2CrO_4-Lsg. verwendet. (**D. R. P. 462 373** Kl. 23 b vom 18/2. 1927, ausg. 10/7. 1928.) KAUSCH.

Gino Scaramuzza, Turin, Italien, *Verdampfung und Vergasung von flüssigen Brennstoffen* unter Verwendung von Wasserdampf. Das W. für den zur Verdampfung bzw. Vergasung nötigen W.-Dampf sowie der zu verdampfende bzw. zu vergasende Brennstoff werden einem gemeinschaftlichen Verdampfungsraum aus unter Druck stehenden Behältern zugeführt, welche an verschiedenen Punkten mit dem Verdampferraum während des Betriebes in freier Verb. stehen, derart, daß mittels einer Zerstäubungsdüse, an der der Austritt des im Verdampfungsraum gebildeten Gemisches geregelt oder abgestellt wird, gleichzeitig durch den Rückdruck der Dämpfe auch die Speisung geregelt oder abgestellt wird. Es können auch Brennstoffe verschieschiedener Dichte aufeinanderfolgend in verschiedenen miteinander verbundenen Verdampfungsräumen verdampft bzw. vergast werden, wobei der Dampfzustand bzw. die Dampfatmosphäre in jedem folgenden Verdampfungsraum in dem jeweils vorhergehenden Verdampfungsraum erzeugt wird. (**D. R. P. 462 165** Kl. 26 a vom 16/10. 1924, ausg. 7/7. 1928. It. Prior. 7/11. 1923.) M. F. MÜLLER.

[russ.] P. Schestakow, Kurzer Kursus über die Herstellung von Leuchtgas und die Technologie der Naphtha, der Fette und der Öle. Leningrad: Wissenschaftl.-chem.-techn. Verlag 1928. (272 S.) Rbl. 3.40.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Lécorché und **Jovinet**, *Untersuchung über die bei der Aufbewahrung von SD-Pulver gebildeten Produkte und ihre Bestimmung.* Die bei der Aufbewahrung von Pulvern gebildeten Prodd. lassen sich in 3 Gruppen einteilen: 1. Prodd., die bei der Zers. des Pulvers mit NaOH u. Wasserdampf flüchtig sind (dabei können verschiedene Körper reduziert werden), 2. nicht flüchtige Verbb. (z. B. Nitrocentralit, Nitroäthylanilin), 3. Prodd., die an sich mit W.-Dampf flüchtig sind, bei der Zers. des Pulvers aber in nicht flüchtige Verbb. übergeführt werden. Die Verss. des Vf. erstreckten sich auf die erste Gruppe u. ergaben u. a. eine Methode zur Best. von Centralit in neugefertigten u. alten Pulvern. — Durch Dest. mit NaOH u. W.-Dampf konnte aus einem 4 Jahre bei 50° gelagerten Pulver (66% Nitrocellulose, 27% Nitroglycerin u. 7% Centralit) neben Centralit ein gelbbraunes Öl isoliert werden, das Äthylphenylnitrosamin enthält. Die Eigg. dieser Verbb. werden näher beschrieben. — Die Best. von reinem Centralit kann auf folgende Weise vorgenommen werden: Der Centralit wird durch Einw. von 60—65%ig. H_2SO_4 zu Äthylanilin verseift, bzw. in das schwefelsaure Salz oder die Sulfosäure dieser Base übergeführt. Durch Zusatz von NaOH u. W.-Dampfdest. erhält man flücht. Äthylanilin u. daneben in sehr geringer Menge etwas nicht flüchtige Natriumsulfonat. Durch Zugabe von überschüss. HCl kann das gebildete Äthylanilin in das Chlorhydrat übergeführt u. mit $^1/_{10}$-n. NaOH in Ggw. geeigneter Indicatoren (Helianthin u. Thymolsulfophthalein) bestimmt werden. Für das nicht flüchtige Äthylanilin wird eine entsprechende Korrektur angebracht. Die Methode ist in Ggw. von Äthylphenylnitrosamin brauchbar. — Die Best. von Centralit im Pulver wird so vorgenommen, daß man mit NaOH verseift, mit W.-Dampf dest., u. die in der Vorlage ausgeschiedenen Prodd. filtriert. Dem Filtrat werden mit Hilfe von Chlf. die letzten Reste Centralit entzogen, die mit der filtrierten Hauptmenge vereinigt u. gewogen werden (Summe Centralit + Nitrosamin). Centralit kann daraus in oben angegebener Weise bestimmt werden. — Gewichtsanalyt. kann Centralit so bestimmt werden, daß man das Pulver (15 g) mit NaOH u. 25 g Zn-Pulver (zur Red. des Nitrosamins) durch 1-std. Kochen zersetzt u. den ausgeschiedenen Centralit zur Wägung bringt. (Memorial Poudres **23**. 69—78.) Metz.

Desmaroux, *Untersuchung über die Fixierung von Campher durch Nitrocellulose.* Analog den früheren Verss. mit subst. Harnstoffen (Memorial Poudres **20**. 70) untersuchte Vf. die Einw. von Campher auf Nitrocellulose. Der Campher wurde in steigender Konz. in einem inerten Lösungsm. (gesätt. fl. KW-stoff) gel. u. die Absorption durch in die Lsg. eingetauchte Nitrocellulose mit Hilfe des Refraktometers gemessen. Es läßt sich eine krit. Konz. beobachten, unterhalb welcher der Campher nicht absorbiert wird. In weiteren Verss. wurde Nitrocellulose mit verschiedenen Mengen Campher in Ä.-A. gel. u. die Lsgg. auf eine Glasplatte ausgegossen. Nach dem Trocknen wurden die geschnittenen Lamellen auf 50° erhitzt u. die Gewichtsverluste, sowie die Geschwindigkeit der Verflüchtigung bestimmt. Durch graph. Darst. der Verflüchtigungsgeschwindigkeit als Funktion der Konz. kann man eine „Grenzgeschwindigkeit" feststellen. Von einer bestimmten Konz. ab beginnt die Geschwindigkeit der Verflüchtigung stark anzusteigen. Verss. zur Messung der „Grenzgeschwindigkeit" bei ein u. derselben Nitrocellulose (12,15% N_2) u. verschiedenen Camphergehalten zeigten, daß die Geschwindigkeiten der Verflüchtigung für eine bestimmte Konz. des Camphers sich diskontinuierlich ändern, u. daß die Grenzgeschwindigkeit unabhängig von der Menge eingeführten Camphers ist. Verss. mit Nitrocellulosen verschiedenen N_2-Geh. ergaben, daß die Grenzkonz. mit dem N_2-Geh. steigt, entgegen den Beobachtungen von Will, daß die Aufnahme von Feuchtigkeit mit dem N_2-Geh. abnimmt, u. entgegen den Verss. des Vf. mit subst. Harnstoffen, die von Dinitrocellulose am stärksten absorbiert wurden. — Die Ggw. von Nitroglycerin erhöht die Geschwindigkeit der Verflüchtigung, selbst in geringer Konz., u. macht die Verwendung von Campher in Nitroglycerinpulvern unmöglich. (Memorial Poudres **23**. 54—62. Paris.) Metz.

Marqueyrol, *Notiz über die Umwandlungsprodukte des Amylalkohols in den B.A.M.-Pulvern.* Vf. erhitzte mit Amylalkohol stabilisierte Pulver 150—160 Tage lang auf 75° u. extrahierte nach längerem Stehen die gebildeten Zers.-Prodd. mit Hilfe von

Chlf. Im Chlf.-Auszug konnten im wesentlichen Amylnitrit, neben seinen Zers.-Prodd. Valeriansäure u. Amylvaleriat ermittelt werden. (Memorial Poudres **23.** 7—10. Paris.) METZ.

J. Desmaroux, *Verteilung des Diphenylamins im B-Pulver.* Bei der Unters. von mit Diphenylamin stabilisiertem Nitrocellulosepulver zeigte sich, daß die äußeren Schichten der Pulverstreifen mehr Diphenylamin enthalten als die inneren. Diese ungleiche Verteilung des Diphenylamins läßt sich so erklären, daß die flüchtigen Bestandteile des Pulvers beim Trocknen gel. Diphenylamin an die Oberfläche mitführen, das dort verdunstet u. den höheren Geh. der Oberflächenschichten an Stabilisator bewirkt. (Memorial Poudres **23.** 33—35. Pont-de-Buis.) METZ.

A. Apard, *Über Metallkomplexe der Cellulosenitrate.* (Memorial Poudres **23.** 63—68. Sevran, Labor. des Poudres de l'Artillerie navale. — C. **1928.** I. 1167.) METZ.

v. Bezold, *Die Herstellung der Mischsäuren unter besonderer Berücksichtigung der Sprengstoffindustrie.* Besprechung einer Reihe von Mischvorr. zur Herst. von Mischsäure für kleinere u. größere Räume. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **23.** 190—93.) METZ.

Jovinet, *Notiz über die Schmelzbarkeit von Mischungen aus Pikrinsäure und Mononitronaphthalin.* Pikrinsäure u. Mononitronaphthalin bilden eine Verb., die aus je einem Mol. der Komponenten besteht. Die 70% Pikrinsäure enthaltende Mischung scheidet von 90,2° ab reine Pikrinsäure ab. Wenn sie entsprechend abgekühlt wird, gibt sie unterhalb von 71° keine Ausscheidungen u. enthält das bei 49,8° schmelzende Eutektikum. Die Bldg. des Eutektikums in der Mischung kann verhindert werden, wenn man während des Erstarrens bis zu 71° kontinuierlich Sprengstoff zusetzt u. in diesem Augenblick die Krystallisation der Verb., z. B. durch Einführung einer Menge vollständig erkalteten u. gepulverten Sprengstoffs, auslöst. Es sei bemerkt, daß, wenn diese Vorsichtsmaßregeln nicht eingehalten werden, die Pikrinsäure sich an den Wänden des Gefäßes absetzt, derart, daß diejenigen Teile, die sich in der Mitte abscheiden, die pikrinsäureärmsten sind. Sie können weniger als 57% Pikrinsäure enthalten. (Memorial Poudres **23.** 36—42. Paris.) METZ.

Alfred Stettbacher, *Pentaerythrittetranitrat als Militärsprengstoff. Pentaerythrittetranitrat* läßt sich durch Nitrierung des Alkohols mit Mischsäure nicht darstellen, da ein zähes, klumpiges Prod. entsteht. Er wird gewonnen durch Eintragen von *Pentaerythrit* in 98—99%ig. HNO_3 (1,52), die in ca. $3^1/_2$-fachem Überschuß angewendet wird. Nach Beendigung der Rk. fällt bei Zusatz von konz. H_2SO_4 der Ester in feinen Krystallen vom F. 140—141° aus. Ausbeute 97%. Reinigung durch Lösen in Aceton u. Wiederausfällen aus der vorher mit Ammoncarbonat neutralisierten Lsg. mit dest. H_2O. Das Nitrat ist sehr beständig; die Jodkalium-Stärkeprobe bleibt noch bei 7-std. Erhitzen bis auf 95° negativ. Es verträgt Pressungen bis 6000 at. In erwärmtem *Nitroglycerin* ist es etwas l. u. kann damit zu einem dicken Brei mit ca. 20—25% Nitroglycerin angerührt werden. Vergleichende Durchschlagsverss. an Eisenblech zeigen gegenüber Nitroglycerin eine ganz beispiellose Brisanz dieser Mischung. Das Nitrat ist der gegebene Stoff für Geschoßfüllungen. (Ztschr. angew. Chem. **41.** 716—18. Schwamendingen b. Zürich.) RÖLL.

R. Neubner, *Der Trauzl.* (Vgl. C. **1928.** I. 3138.) Die Umsetzung der Zers.-Gase erfolgt stets nach dem Prinzip des kleinsten Vol. Zu dieser Auffassung berechtigt das von CLAUSIUS aufgestellte Prinzip der Entropievermehrung bei irreversiblen Rkk., wie es die Explosionen sind. Eine nach diesen Gesichtspunkten aufgestellte Sprengstofformel, welche außer der Sensibilität u. D. alle unabhängigen Eigg. der Sprengstoffe enthält, ermöglicht die Berechnung der Energie auch von aufeinander reagierenden Stoffen, da deren KZ., Temp., Bildungs-, Molekular- u. Verbrennungswärmen bestimmbar werden. Auch läßt sie Schlüsse auf den Gasdruck, die Wettersicherheit u. die Explosionsflamme zu. Die Beziehung des absoluten Sprengstoffvol. zum Kovol. führt zur mathemat. Formulierung der Detonationsgeschwindigkeit, die dem Verhältnis beider Voll. nach Multiplikation des Kovol. mit dem Temp.-Koeffizienten proportional ist. Durch Berücksichtigung des Leervol. bei Sprengstoffen mit verminderter D. wird auch für diese Sprengstoffe die Berechnung der Detonationsgeschwindigkeiten möglich. Durch Elimination des Kovol. aus den erwähnten Gleichungen ergibt sich eine Brisanzgleichung, die sämtliche Sprengstoffeigg., ausgenommen die Sensibilität, erkennen läßt. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **23.** 126—29. 162—66. 194—98.) METZ.

L.-A. Chenel, *Bestimmung von Alkohol, Äther und Wasser in den beim Trocknen von Pulvern entweichenden flüchtigen Bestandteilen.* Ein Strom trockenen u. gereinigten Stickstoffs wird mit einer Geschwindigkeit von 1 l/40—50 Min. über die zu untersuchende Pulverprobe geleitet, u. aus dem entweichenden Gemisch flüchtiger Bestandteile das W. durch Kaliumcarbonat, der A. durch gekörntes Ätzkali u. der Ä. durch mit H_2SO_4 getränkte Bimssteinstücke absorbiert. In einem Leervers. überzeugt man sich von der Reinheit des N_2, der aus NH_3 u. Cu-Spänen hergestellt, durch KOH u. verd. H_2SO_4 gereinigt u. durch konz. H_2SO_4 getrocknet wird. (Memorial Poudres **23**. 4—6. Paris, Laboratoire central des poudres.) METZ.

Michael Tarlé, *Über neue Arbeiten auf dem Gebiete der Bestimmung der Stabilität von rauchlosem Pulver.* Es wird eine Übersicht über die modernen Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben. Eine wirklich befriedigende Lsg. ist noch nicht geglückt. (Bull. chem. Soc. Japan **3**. 123—27. Mukden, China, Mandschurisches Arsenal.) KLEMM.

Desmaroux, *Die Bestimmung des Camphers im Pulver.* Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von Campher in rauchlosem Pulver, die auf der Messung der Oberflächenspannung wss. Lsgg. beruht u. in Ggw. von Diphenylamin u. Nitroglycerin, nicht aber in Ggw. von substituierten Harnstoffen (Centraliten) brauchbar ist. Campher ist in W. ll., u. bereits sehr geringe Veränderungen des Camphergeh. wss. Lsgg. ziehen beträchtliche Änderungen der Oberflächenspannung nach sich. — Die Best. von Campher im Pulver wird so vorgenommen, daß dieses im besonderen App. in einer 0,15—0,20 g Campher entsprechenden Menge mit NaOH zersetzt u. der Campher in eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage überdest. wird. Die Best. der Oberflächenspannung erfolgt durch Feststellung des Gewichts von 15 Tropfen der wss. Lsg., die aus einer besonderen Tropfpipette (mit Thermometer) ausfließen. Aus Eichkurven, die mit reinem Campher aufgestellt werden, lassen sich die Gehh. an natürlichem oder künstlichem Campher im Pulver ablesen. Verschiedene Analysenbelege von Pulvern, die gleichzeitig Diphenylamin u. Nitroglycerin enthalten, zeigen die Brauchbarkeit der Methode. — Die Verluste an Campher während der Fabrikation des Pulvers sind gering. (Memorial Poudres **23**. 43—53. Paris.) METZ.

Trude Berth, *Eine neue Methode der Wasserbestimmung in Dynamitglycerin.* Anwendung der von TAUSZ u. RUMM (C. **1926**. I. 2263) zur Best. des W.-Geh. in Mehl, Kohle usw. angegebenen Dest.-Methode für die W.-Best. in Dynamitglycerin. Als Dest.-Mittel wird Acetylentetrachlorid verwendet, das überdestillierte W. wird durch Überdrücken in eine Meßcapillare festgestellt. Während farblose Dynamitglycerine ohne weiteres richtige W.-Werte ergeben, muß bei der Dest. gefärbter Glycerine Silbernitrat zugesetzt werden (2,5 g auf 100 g Glycerin). Die Wrkg. des Silbernitrats ist noch nicht geklärt. Die Methode gibt sehr genaue Werte u. beansprucht nur kurze Zeit zur Ausführung. Sie ist aus diesen Gründen der seither üblichen internationalen Standardmethode vorzuziehen. (Chem.-Ztg. **51** [1927]. 975—76. Darmstadt, Hess. chem. Prüfungsstation f. d. Gewerbe.) METZ.

Riesener und **Kessen**, *Eine neue Methode der Wasserbestimmung in Dynamitglycerin.* Die Nachprüfung der von BERTH (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Methode zur *Wasser*best. in Dynamit*glycerin* ergab, daß der Wassergeh. nach der Dest. über $AgNO_3$ um 0,6% höher gefunden wurde als ohne Zugabe. Das Auftreten brauner Dämpfe wurde besonders nach der Unterbrechung der Dest. beobachtet. Aus der Bldg. von AgCl muß geschlossen werden, daß das $AgNO_3$ mit dem Tetrachloräthan in Rk. getreten ist, event. auch mit dem Glycerin, u. der Mehrbefund an H_2O auf Bldg. von Rk.-W. zurückzuführen ist. Zur Aufklärung untersuchten Vff. das Verh. von *Glycerin* u. *Tetrachloräthan* gegenüber $AgNO_3$. In beiden Fällen tritt Rk. ein. Glycerin wird bei 140° von $AgNO_3$ angegriffen, wobei solche Glycerine, die aus Unterlaugen hergestellt wurden, lebhafter als Saponifikatglycerine reagieren. — Tetrachloräthan liefert, mit $AgNO_3$ erhitzt, in geringer Menge *AgCl*, in verstärktem Maße jedoch bei Ggw. von H_2O. Da demnach der Zusatz von $AgNO_3$ bei der W.-Best. falsche Wasserwerte vortäuscht, schlagen Vff. für alle Glycerinsorten die Dest. mit Tetrachloräthan ohne Zusatz von $AgNO_3$ vor, womit gut übereinstimmende Resultate erzielt werden. (Chem.-Ztg. **52**. 243—44. Berlin, Laborat. d. Westfälisch-Anhalt. Sprengstoff-Akt.-Ges.) SIEBERT.

Carrière und **Guibert**, *Methode zur Bestimmung organischer Substanz in Nitrierbädern und von Kohlenstoff in Nitrocellulose.* Die Methode beruht auf der Verbrennung der organ. Substanz bzw. des Kohlenstoffs mit Hilfe von Chromschwefelsäure. In einem besonderen App. wird die Abfallsäure bzw. die Nitrocellulose mit Chromschwefel-

säure erhitzt u. das gebildete CO_2 in einem LIEBIGschen Kaliapp. u. in einem mit KOH u. $CaCl_2$ gefüllten U-Rohr aufgefangen. Bevor das Gas in den LIEBIG-App. eintritt, wird es mit Hilfe von konz. H_2SO_4 getrocknet u. mit Permanganat-Schwefelsäure von nitrosen Gasen befreit. (Memorial Poudres **23**. 29—32. Bergerac.) METZ.

Koehler und **Marqueyrol**, *Bestimmung von Nitriten in Schießbaumwolle.* Vff. geben ein Verf. an, um die Menge von Nitriten zu bestimmen, die Nitrocellulose nach längerer Behandlung mit W. an dieses abgibt. Der Nitritgeh. wird colorimetr, mit GRIESSschem Reagens (β-Naphthylamin-Sulfanilsäure) bestimmt. Als Vergleichslsgg. werden Natriumnitritlsgg. bekannten Geh. verwendet. 4 g Schießwolle werden mit 40 ccm W. in der Kälte behandelt; nach dem Stehen über Nacht wird auf 50 ccm aufgefüllt u. in einem aliquoten Teil der Lsg. der Nitritgeh. ermittelt. Wenn die Beststt. schon nach 4 oder 5 Stdn. vorgenommen werden sollen, dann sind die Proben mit W. von 50° zu behandeln. An Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials wird die Brauchbarkeit der Methode im Vergleich zum ABEL-Test u. zur Probe bei 110° bewiesen. (Memorial Poudres **23**. 19—28. Paris.) METZ.

Nobel Industries Ltd., England, *Explosivstoff.* 1. Man mischt mechan. beispielsweise 50 Teile KNO_3 u. 50 Teile C bei Ggw. einer geringen Menge W. 2. Man mischt von Hand 28,6 Teile *Nitroglycerin* u. 61,9 Teile *Nitrocellulose.* Dieser Mischung setzt man 4,8 Teile des KNO_3-C-Gemenges zu u. behandelt unter Zusatz von Aceton in einer Mischvorr. Nach Zugabe von etwa 4,7 Teilen Petroleum, wird die M. in hydraul. Pressen geformt. (**F. P. 635 047** vom 25/5. 1927, ausg. 5/3. 1928.) THIEL.

Remington Arms Co., Inc., New York, *Explosivstoff.* Als beispielsweise Zus. sei angegeben: 10—30% $BaNO_3$, 10—40% *Knallquecksilber*, 15—50% $PbNO_3$, 5—15% $Pb(CNS)_2$, 0—30 Sb_2S_3; außerdem werden Zusätze von Glaspulver, Gummiarabicum oder Gelatine gegeben. (**E. P. 285 232** vom 24/1. 1927, ausg. 8/3. 1928.) THIEL.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Roscoe B. Smith**, Kenoil, und **Ernest M. Symmes**, Wilmington, *Gelatinedynamit.* Als beispielsweise Zus. sei angegeben: Nitroglycerin 17—18%, Dinitrotoluol 2—4%, Nitrocellulose 1—2%, $NaNO_3$ 60—65%, S 9—12%, Stärke 2—5% u. geringe Menge $CaCO_3$. (**A. P. 1 667 083** vom 27/11. 1926, ausg. 24/4. 1928.) THIEL.

[russ.] I. Stefanowitsch, Metallderivate aromatischer Polynitroverbindungen. (α-Trinitrotoluol, 2.4.6-Trinitro-m-xylol, 1.3.5-Trinitrobenzol, 2.4.6-Trinitrophenyl-1-methylnitramin.) Leningrad: Kriegstechn. Akademie der Roten Armee 1928. (141 S.) Rbl. 2.—.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Allen Rogers, *Einiges Neue in der Lederfabrikation.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Vorgerbung mit Chinon, die Verwendung von p-Chlor-m-kresol u. von Fluornatrium als Sterilisationsmittel, über Purgatol als Beizmittel, über die Verwendung von schwefliger Säure zum Pickeln u. zum Bleichen, über Chromgerbung mit Chromchlorid, über Trockengerbung, über die Verwendung von Hydraphtal, Merpin u. Citomerpin in der Gerberei, über die Herst. von Lackleder u. über seine „Hydroxyl"-Gerbtheorie. (Cuir techn. **21**. 322 bis 324. Brooklin, Pratt Inst.) STATHER.

George D. Mc Laughlin, *Die Anwendung der Wissenschaft in der Wasserwerkstatt.* Vf. erläutert an Hand der neueren Arbeiten über Konservieren, Weichen, Äschern usw. die Möglichkeiten einer wissenschaftlichen Überwachung u. Vervollkommnung der einzelnen Operationen der Wasserwerkstatt. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **23**. 336—44. Cincinnati, Univ. Dep. of Leather Res.) STATHER.

George D. Mc Laughlin, **John H. Highberger** und **E. Kenneth Moore**, *Weitere Studien zur Chemie des Äscherns.* In Verfolg ihrer früheren Feststellung (C. **1927**. II. 1320), daß primäre Amine die haarlockernde Wrkg. von Kalkäschern erhöhen, untersuchen die Vff. Entstehung, Vork. u. Wirkungsweise solcher Amine in der Gerberei. Aus den Proteinen der tier. Haut werden Amine gebildet in der Zeit zwischen dem Schlachten u. Konservieren u. während der Konservierung selbst. Diese Aminbldg. wird durch die Wrkg. proteolyt. Bakterien auf die Haut bedingt. Je mäßiger die Konservierung einer Haut, desto größer ist im allgemeinen die Aminbldg. u. desto geringer die zur Enthaarung in Kalkäschern nötige Zeit. Beim Weichen geht der Amingeh. der Haut selbst wie des Weichwassers völlig parallel mit der Bakterien-

aktivität, er wird durch höhere Weichtemp. stark erhöht. In Kalkäschern werden auch ohne Bakterienwrkg. geringe Aminmengen gebildet. Gebrauchte Kalkäscher enthalten ausnahmslos geringe Mengen von Amin, u. zwar zwischen 0,0013% u. 0,0024%, berechnet als Methylamin. Auch die in diesen Zahlen nicht enthaltenen, aber sicherlich in gebrauchten Kalkäschern vorhandenen Diamine, wie *Putrescin* u. *Cadaverin*, wirken haarlockerungsbeschleunigend, wie die Vff. am Beispiel des *Äthylendiamins* nachweisen. Sekundäre oder tertiäre Amine konnten in den Äschern nicht festgestellt werden. Bei Zusatz von primären Aminen zu Kalkäschern nimmt mit steigender Aminkonz. die zur Enthaarung nötige Zeit ab. Temp.-Erniedrigung verzögert den Eintritt der Haarlockerung in Kalkäschern sowohl bei Ggw. wie in Abwesenheit von primären Aminen; immer jedoch tritt bei Ggw. von Amin rascher Haarlässigkeit ein. Durch eine Vorbehandlung der Haut in reinem Kalk vor dem Äschern mit Kalk + Methylamin wird die zur Haarlockerung nötige Zeit nicht verkürzt. Wird Haut in Kalk-Amin-Lsg. eingelegt, so stellt sich in 24 Stdn. ein Gleichgewicht ein zwischen Amin, Haut u. Kalklsg. Rindshaut enthält bei diesem Gleichgewicht unabhängig von der ursprünglichen Aminkonz. 20% des Amins, während 80% in der Kalklsg. fetzustellen sind. Aus einer Kalk-Amin-Lsg. wird der Kalk von der Haut rascher aufgenommen als aus reiner Kalklsg. Es ist möglich, daß Amin aktivierend auf die Carboxylgruppen der Haut einwirkt. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **23**. 318—36. Cincinatti, Univ. Dep. of Leather Res.) Stather.

George D. McLaughlin, Irvin H. Blank und **George E. Rockwell**, *Über die wiederholte Benutzung von Salz zum Konservieren tierischer Haut.* Die Vff. untersuchen vom bakteriolog. Standpunkt die Frage der Zweckmäßigkeit einer wiederholten Benutzung des von konservierten Häuten abgeschüttelten Salzes. Benutztes Salz enthält sehr viel mehr Bakterien als frisches Salz. Durch längeres Liegen nach dem Abschütteln kommt ein Teil der Bakterien des benutzten Salzes zum Absterben. Wird zur Konservierung der Häute bereits benutztes Salz verwendet, so vermehrt sich die Bakterienflora frischer Rindshaut, die je nach der Vorgeschichte der Haut in weiten Grenzen schwankt, um 1—3%. Aus verschiedenen Mustern benutzten Salzes konnten etwa 25 verschiedene Bakterienarten isoliert werden. Es konnte jedoch nicht einwandfrei ermittelt werden, welcher Prozentsatz an Bakterien in den verschiedenen Salzmustern proteolyt. Eigg. besitzt u. welcher Prozentsatz Sporen zu bilden vermag. Die Bakterien aus gebrauchtem Salz besitzen eine größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Salz als die aus frischem Salz oder von frischer Rindshaut. Die proteolyt. Aktivität der Bakterien wird durch Salz stark herabgesetzt. Bakterien aus benutztem Salz zeigen entsprechend ihrem Wachstumsvermögen auch bei höheren Salzkonzz. noch das Vermögen, den Nährboden zu verflüssigen, als Bakterien aus frischer Rindshaut. Die dem gebrauchten Salz anhaftenden Verunreinigungen an Blutserum scheinen für eine Wachstumsförderung der Bakterien zu gering, eine Kokkenart zeigte auf Nährböden mit 5% benutztem u. unbenutztem Salz keinen Wachstumsunterschied. Die bakteriecide Kraft bereits benutzten Salzes ist vor allem in den ersten Stdn. der Einw. wesentlich geringer als die des frischen Salzes. Die Vff. kommen zu dem Schluß, daß das Mischen von bereits benutztem Salz mit frischem Salz die konservierende Kraft des frischen Salzes gegenüber Hautsubstanz vermindert. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **23**. 300—18. Cincinatti, Univ. Dep. of Leather Research.) Stather.

Lemaire, *Gerbverfahren für Vacheleder.* Vf. gibt verschiedene techn. Vorschriften zur Herst. von Vacheleder. (Cuir techn. **21**. 324—25.) Stather.

A. Deforge, *Der Einfluß äußerer Umstände auf die zerstörende Wirkung freier Säure im Leder.* Vf. beschreibt auf Grund der Arbeiten von Wilson u. Kern (C. **1927**. I. 391) u. von Veitch, Frey u. Leinbach (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. **21**. 156) den Einfluß der atmosphär. Feuchtigkeit u. der Verunreinigungen in der Atmosphäre auf die zerstörende Wrkg. eines Säuregeh. im Leder. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1928**. 196—201.) Stather.

Th. Körner, *Über Gambir.* Vf. gibt eine ausführliche histor. Übersicht über die Verwendung von *Gambir* in der Medizin, Färberei u. Gerberei, behandelt die Botanik der Gambir liefernden Bäume u. Sträucher u. beschreibt die Chemie des Gambirs. (Ledertechn. Rdsch. **20**. 81—84. 98—101. 123—26. 141—43. 153—57.) Stath.

Neuron, *Die Verwendungsmöglichkeiten von Casein in der Gerbereiindustrie.* Nach Beschreibung der Herst.-Weise u. der Eigg. von *Casein* erläutert Vf. seine Verwendung bei der Zurichtung von Leder. (Cuir techn. **21**. 326—417.) Stather.

René Escourrou, *Die Gerbmittel aus Sulfitcelluloseablauge.* (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1928.** 203—14. — C. **1928.** I. 2562.) STATHER.

I. Berkmann und **A. Kiprianoff**, *Eine rationelle chemische Analyse synthetischer Gerbstoffe.* (Ledertechn. Rdsch. **20.** 121—23. 129—38. — C. **1928.** II. 313.) STATHER.

Andrew Turnbull, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten.* (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **12.** 202—03. — C. **1928.** II. 314.) STATHER.

H. G. **Schmid** und J. **Lüttig**, Neumünster, Deutschland, *Behandlung von Fellen und Häuten.* Drehbare, mit Rührwerk versehene Trommeln zum Waschen, Erweichen, Spülen u. Entfernen der Haare von Häuten u. Fellen. (**E. P. 225 460** vom 5/5. 1924, ausg. 24/12. 1925.) RADDE.

Établissements Delahaye-Rachet S. A., Frankreich, *Behandeln von Hasenfellen o. dgl.* Man entfernt auf physikal. Wege den Überschuß des durch die Felle nicht absorbierbaren Beizmittels. (**F. P. 637 528** vom 12/7. 1927, ausg. 2/5. 1928.) KAUSCH.

Louis Durand, Montreuil, Frankreich, *Schuhsohlen.* Durch ein Schnellgerbeverf. wird noch mit Haaren versehenes Leder erhalten, das sich gut zu Schuhsohlen verarbeiten läßt, da es, bewirkt durch die äußere Haarschicht, angenehmer zu tragen, dauerhafter im Gebrauch u. völlig geruchlos ist im Gegensatz zu gewöhnlichem enthaartem Leder. (**E. P. 239 405** vom 1/12. 1924, ausg. 1/10. 1925.) RADDE.

R. Tandler, Wien, *Textilfasern.* Tier. Häute, Fischhäute u. dgl. werden eingeweicht, mit Kalkmilch oder Na_2SO_4 behandelt, in einer 20%ig. Lsg. von NaCl, $Al_2[SO_4]_3$ oder Na_2SO_4 gebeizt, der 10% HCl oder H_2SO_4 zugesetzt worden ist, gemahlen u. eingemaischt. Dann folgt eine Zweibadchromierung u. Behandlung mit Fett. Die so behandelten Häute werden gespalten, kardiert, zerrissen oder gebürstet. Die so erhaltene Faser wird zu Garn verarbeitet. (**E. P. 290 154** vom 6/3. 1928, Auszug veröff. 4/7. 1928. Prior. 7/5. 1927.) KAUSCH.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

D. Gestetner Ltd., London, *Schablonenblatt mit Überzugsmasse oder Tränkungsmasse zum Zweck der Vervielfältigung von Hand- oder Schreibmaschinenschrift, Zeichnungen usw.* Schablonenblatt durch Überziehen eines hochporösen Stoffes, wie Japanpapier, 1. dad. gek., daß die Überzugmischung eine M. ist, deren wesentlicher gelatinierender Bestandteil in einem Abkömmling des Esters einer Fettsäure, wie Öl oder Fett besteht, u. zwar im Zustande eines zusammenhängenden Gels. — 7 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Schablonenblätter u. Verff. zur Herst. solcher Blätter. (**D. R. P. 462 057** Kl. 15 l vom 27/2. 1926, ausg. 4/7. 1928. E. Prior. 20/3. 1925.) KAUSCH.

Shallcross Co., Philadelphia, übert. von: **Herbert L. Shallcross**, Collingdale, Pennsylvan., *Vervielfältigungsblatt.* Ein Papierblatt offener Textur wird mit einem Überzug einer in A. gel. Lackbase nach Zusatz von nitrierter Baumwolle, Campherguminі u. Ölen überzogen. (**A. P. 1 674 611** vom 17/10. 1927, ausg. 19/6. 1928.) KAU.

Omar W. Jarred, Kansas City, Missouri, V. St. A., *Mittel zum Verhüten des Gleitens von Werkzeugen in der Hand.* Man vermischt 60 Teile Bienenwachs mit 30 Teilen Paraffin u. 5 Teilen Carnaubawachs u. verdünnt mit 5 Teilen eines Lösungsm., Terpentinöl. Zum Gebrauch wird die Mischung geschm. u. mit einer Bürste aufgetragen. (**A. P. 1 672 813** vom 23/2. 1927, ausg. 5/6. 1928.) FRANZ.

Jahrl Andersen, Oslo, *Schneeschuhüberzugsmasse*, bestehend aus Pech, Kabelmasse, Petroleumteer, Leinöl u. Kautschuk. (**N. P. 44 611** vom 13/12. 1926, ausg. 14/11. 1927.) KAUSCH.

Thorvald Åserud, Austmarka, *Putzcreme*, bestehend aus 1 l Bzn., 0,3 kg Zinkweiß u. 0,05 kg Ruß. (**N. P. 44 660** vom 26/2. 1927, ausg. 28/11. 1927.) KAUSCH.

Max Mangge, München, *Herstellung einer Reinigungsmasse für Wände*, Tapeten usw., dad. gek., daß 1 l W. mit 50—100 g Kupfervitriol erhitzt u. der kochenden Lsg. 1 kg Weizendunst (Grieß) unter stetem Umrühren beigemengt wird. (**D. R. P. 460 739** Kl. 22g vom 4/9. 1925, ausg. 5/6. 1928.) SCHALL.

Frank N. Steigleder, Pittsburgh, Pennsylvan., *Entfernen von Zeichentinte* mittels eines Gemisches von Alkalihypochlorit, Cl_2-W. u. CO_2 u. W. (**A. P. 1 672 790** vom 20/7. 1925, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

J. B. Møller, Oslo, *Reinigungsmittel.* 55% Sägespäne, 5% Casein oder andere Eiweißstoffe, 10% Natronseife, 30% Kieselgur. (**N. P. 43 782** vom 16/7. 1926, ausg. 7/3. 1927.) RADDE.

Karl Deubel, Newark, N. J., *Fensterflüssigkeit* zwecks Verhütung von Feuchtigkeit, Bldg. von Eis, Regen u. Schnee, bestehend aus Paraffinöl, Canadabalsam, Xylol, Toluol, geschmolzenem Celluloid, Äthylacetat, Aceton u. Farbstoff. (**A. P. 1 672 604** vom 21/10. 1926, ausg. 5/6. 1928.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

J. M. Eder, *Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge (Farbe) des Lichts.* Vf. gibt eine Zusammenfassung des vorliegenden Materials über die vom Vf. zuerst 1899 festgestellte Abhängigkeit der *Gradation* von der Wellenlänge. (Photogr. Industrie **26**. 621—23. 645—46. 669—71.) LESZYNSKI.

Clifton Tuttle und **A. P. H. Trivelli**, *Mikrokinematographische Aufnahmen des photographischen Entwicklungsvorganges.* Vff. berichten von mikrokinematograph. Aufnahmen des *Entwicklungsvorgangs* an reinen AgBr-Einkornschichten mit einer Aufnahmefrequenz von 4 Bildern pro Sek. Die Vergrößerung auf dem Film betrug das Neunhundertfache. Die Entw. mit Elon nahm in den meisten Fällen von den Mittelpunkten der Körner ihren Ausgang. Während der Entw. befindet sich das ganze Korn in ständiger Bewegung. Während der Entw. schießen aus dem Korn fadenähnliche Protuberanzen heraus, die sich ebenfalls in schneller Bewegung befinden. Das Aussehen dieser Protuberanzen hat zu der Vorstellung geführt, daß einige Körner bei der Entw. explodieren. Die verschiedenen Entwicklersubstanzen zeigen in ihrer Wirkungsweise beträchtliche Unterschiede. Im allgemeinen besitzen die mit hohem Red.-Potential, wie Elon, eine ziemlich heftige Wrkg. u. führen eine nahezu vollständige Veränderung in der Gestalt des Kornes herbei. Entwickler mit niedrigem Potential, wie Hydrochinon, verursachen eine geringe Veränderung der Gestalt des Kornes. (Photogr. Industrie **26**. 623—24. Kodak-Forsch.-Lab.) LESZYNSKI.

Hiromu Ishidō, *Über den „Riken-Umkehrentwickler“.* Der *Riken-Umkehrentwickler“* kann für jede Emulsion angewendet werden. Der Entwicklungsfaktor kann durch Verd. von 1,85 auf 1,35 herabgesetzt werden. Der Schleier (nach dem zweiten Entwicklungsprozeß) ist gering: unter gleichen Bedingungen bei „Riken“ 0,52, bei Metol-Hydrochinon 0,92. Die Zus. des Entwicklers ist nicht angegeben. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo **1**. 30.) LESZYNSKI.

H. Cuisinier, *Die Schwefeltonungen mit Hilfe eines einzigen Bades.* (Rev. Française Photographie **9**. 145—48.) LESZYNSKI.

J. M. Eder, *Übersichtliche Darstellung der Empfindlichkeit photographischer Platten.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der mit dem EDER-HECHT-Sensitometer unter Verwendung von 2 mg Mg-Band (Abstand 3 m) erhaltenen Werte für die Empfindlichkeit verschiedener Plattensorten. Als Ergänzung werden die Werte für das Verhältnis der Empfindlichkeiten von gewöhnlichen u. panchromat. Platten bei verschiedenen Lichtquellen gegeben. (Photogr. Industrie **26**. 692—93.) LESZYNSKI.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Maximilian P. Schmidt** und **Wilhelm Krieger**), Biebrich a. Rh., *Herstellung von Diazolichtbildern unter Anwendung von Metallsalzen,* 1. darin bestehend, daß als Metallsalz ein Salz des Ti verwendet wird. — 2. darin bestehend, daß die unter Verwendung von Titansalzen hergestellten Diazotypien mit einem anderen Metallsalz nachbehandelt werden. — Es werden neutrale, braune bis schwarze Töne erhalten, welche besonders für Filme geeignet sind. (**D. R. P. 462 399** Kl. 57b vom 13/11. 1926, ausg. 10/7. 1928.) KÜHLING.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **M. P. Schmidt** und **Wilhelm Krieger**), Biebrich a. Rh., *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten mittels Diazoverbindungen* nach Patent 376 385, darin bestehend, daß man Diazoverbb. von Aminophenolen, die eine bas. Gruppe enthalten, in Form ihrer Salze für sich allein oder zusammen mit einer Azokomponente u. einem Metallsalz, gegebenenfalls unter Zusatz von sauren Stoffen, auf eine Unterlage aufträgt. — Die Entw. der belichteten Schichten erfolgt durch NH_3 oder wss. Alkalien. (**D. R. P. 461 603** Kl. 57 b vom 16/2. 1927, ausg. 25/6. 1928. Zus. zu **D. R. P. 376 385**; **C. 1923. IV. 312.**) KÜHLING.

Printed in Germany Schluß der Redaktion den 13. August 1928.