

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDAIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

100. JAHRGANG

1929. I

ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI
SEITE 1653—3168

Jnv.-Nr. 70i



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN

1929

PRINTED IN GERMANY



P.52/29/Ib

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I.

Nr. 14.

3. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Walter Obst, *Geschichtliches zur Jahrhundertfeier Wöhlerscher Entdeckungen.* Im Anschluß an die Ausführungen von OTTO OHMANN (C. 1929. I. 185) weist der Vf. auf die Würdigung der Verdienste WÖHLERS im Muspratt hin, sowie auf ADOLF KOHUT: „JUSTUS VON LIEBIG, sein Leben u. Wirken“, 5. Kapitel, in welchem über LIEBIGs Zusammenarbeit mit WÖHLER berichtet wird. (Chem.-Ztg. 52. 1006. 26/12. 1928.) JUNG.

Otto Ohmann, *Geschichtliches zur Jahrhundertfeier Wöhlerscher Entdeckungen.* Ergänzende Angaben über WÖHLERS Synthese der Harnsäure u. der Oxalsäure (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 52. 1006. 26/12. 1928.) JUNG.

James Silberstein, *Experimentelle Vorführung der Raffination von Metallen durch Oxydation.* Nach Besprechung der Raffination des Fe (Bessemerprozeß) u. des Cu durch Oxydation (Einblasen von Luft) u. der Abhängigkeit der Menge des als Oxyd in die Schlacke übergehenden Metalls von der Höhe der Verunreinigungen — ein relativ hoher Geh. der letzteren schützt das Metall — u. von dem Unterschied der Affinitäten von Metall u. Verunreinigungen zum O — je größer die Affinität der letzteren im Vergleich zum Metall, um so weniger wird dieses angegriffen — demonstriert Vf. an dem Beispiel eines mit 0,2—0,5% Na legierten Pb eine solche Raffination durch Oxydation. (Ind. engin. Chem. 21. 172. Febr. Chicago [Ill.].) HERZOG.

L. Rolla und G. Piccardi, *Über die Ionisierungsspannungen der seltenen Erden in Beziehung zu ihrer Stellung im Periodischen System.* Mit Hilfe der früher beschriebenen Flammenmethode (vgl. C. 1926. I. 12. 582. II. 1495) werden die Ionisierungsspannungen folgender seltenen Erden (untersucht in Form ihrer Oxyde) gemessen:

La	Ce	Pr	Nd	Sa	Gd	Tb	Dy	Yb
5,49	6,91	5,76	6,31	6,55	6,65	6,74	6,82	7,06

Weiter werden die Beziehungen zwischen Ionisierungsspannungen u. Stellung im period. System eingehend besprochen. Die Ionisierungsspannungen der seltenen Erden steigen bei im ganzen relativ niedrigen Werten nur sehr langsam gegenüber anderen Horizontalreihen, mit Ausnahme des Ce. Dies spricht dafür, daß die äußere Elektronenschale bei den seltenen Erden (möglicherweise Ce ausgenommen) überall gleich ist. — In den Vertikalreihen fällt die Ionisierungsspannung mit steigendem Atomgewicht. — Die ausgesprochen elektropositiven Elemente (Alkalien, Erdalkalien, seltene Erden) haben die niedrigsten, die ausgesprochen elektronegativen Elemente (Halogene, Sauerstoff- u. Stickstoffgruppe) hohe, die Edelgase die höchsten Ionisierungsspannungen. (Philos. Magazine [7] 7. 286—300. Febr. Florenz, Univ.) LORENZ.

M. Bodenstein, O. Hahn, O. Hönigschmid und R. J. Meyer, *IX. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission. In der Zeit vom Dezember 1927 bis Ende November 1928 veröffentlichte Abhandlungen.* (VIII. vgl. C. 1928. I. 1254.) Sämtliche in der Berichtsperiode ausgeführte At.-Gew.-Bestst. werden unter Wiedergabe des Zahlenmaterials besprochen u. die folgenden At.-Gew. geändert: Ba = 137,36 statt 137,37; Ce = 140,13 statt 140,2; Er = 167,64 statt 167,7; Ne = 20,18 statt 20,2; U = 238,14 statt 238,18. Nach Sicherstellung der sekundären Ag-Basis (Ag = 107,880 ± 0,001) wurden die auf Ag bezogenen At.-Gew. auf Grund der zuverlässigsten Bestst. mit dem jetzt gültigen Ag-At.-Gew. umgerechnet u. in der Tabelle mit so viel Dezimalen angegeben, daß die letzte bis auf wenige Einheiten als richtig angesehen werden darf. — Bericht über die Fortschritte der Isolopenfrage bei den gewöhnlichen, nicht radioakt. Elementen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1—23. Ztschr. anorg. allg. Chem. 178. 411—12. Ztschr. angew. Chem. 42. 95.) KRÜGER.

H. G. Grimm, *Allgemeines über die verschiedenen Bindungsarten. (Energetische Verhältnisse, Grenzen und Übergänge zwischen den Bindungsarten.)* Es werden 5 typ. Bindungsarten unterschieden: 1. Salze, 2. Nichtmetallmoll. (H₂, Cl₂ . . .), 3. diamant-

artige Stoffe ($[C]_{\text{Diam.}}$, SiC, AlN), 4. Metalle, 5. Stoffe mit zwischenmolekularen (VAN DER WAALSschen) Kräften. Übergänge zwischen diesen Gruppen werden diskutiert. (Ztschr. Elektrochem. 34. 430—37. Sept. 1928.) HARTECK.

N. V. Sidgwick, *Koordinative Bindung und Elektronentheorie der Valenz*. Es werden die beiden chem. Bindungsarten Elektrovalenz — welche auf elektrost. Anziehung beruht — u. Kovalenz — welche durch gemeinsame Elektronen bedingt ist — unterschieden. Bei normaler Kovalenz stammt aus jedem der verbundenen Atome je ein Elektron $A + B \rightarrow A:B$, bei koordinativer Kovalenz stammen beide Elektronen von einem Atom $A + B \rightarrow A:B$. Von diesem Standpunkt wird WERNERS Koordinationszahl diskutiert, ferner werden eine Reihe Gesetzmäßigkeiten der Kovalenz angegeben. (Ztschr. Elektrochem. 34. 445—50. Sept. 1928.) HARTECK.

W. Świątosławski, Z. Błaszowska und E. Józefowicz, *Ebullioskopische Methode zur Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten*. (Vgl. ŚWIĄTOSŁAWSKI C. 1928. II. 471; C. 1929. I. 1714.) Es wurde eine neue Methode zur ebullioskop. Best. der chem. Gleichgewichtskonstanten für die Veresterungsrk. ausgearbeitet. Diese Methode beruht auf der gleichzeitigen Beobachtung der Temp. der Kp.-Änderung von 2 Veresterungsmischungen, welche von 2 entgegengesetzten Endpunkten zum gemeinsamen Gleichgewichtszustand zustreben, entsprechend 2 entgegengerichteten Rkk. wie Veresterung u. Hydrolyse. Die Gleichgewichtskonstante der Veresterung wurde zu $K = 3,76$ für äquimolekulare Veresterungsmischungen (1 Mol A. + 1 Mol Eg. oder 1 Mol Äthylacetat + 1 Mol W.) ermittelt. Als Kp.-Temp. der im Gleichgewichtszustand befindlichen Mischung obiger Zus. bei 760 mm wurde $76,32^\circ$ festgestellt. Als charakterist. Temp.-Koeffizienten wurden ein Dampfdruckzuwachs $d p/d t = 27,21$ u. eine Verdampfungstemp. von verschiedenen äquimolekularen Veresterungsmischungen für 1 Mol Q = 8,76 kcal. bestimmt. (Roczniki Chemji 9. 1—18. Warschau, Polyt. techn., Lab. f. physikal. Chem.) HOYER.

A. L. Th. Moesveld und Wilhelma A. T. de Meester, *Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1923. I. 1409.) Vff. legen dar, daß ihre Auswertung von Beobachtungen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate das Berechnungsverf. von G. SCHMID (C. 1926. II. 2655) an Genauigkeit übertrifft. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 226—34. Nov. 1928. Utrecht, VAN T HOFF-Lab.) COHN.

A. L. Th. Moesveld und Wilhelma A. T. de Meester, *Piezochemische Studien*. XXIX. *Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Rolle des Mediums in homogenen flüssigen Systemen*. (XXVIII. vgl. C. 1925. II. 2122.) Vff. geben, ausgehend vom MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetz, eine theoret. Berechnung der Anzahl der aktivierten Moll. Der Aktivierungsmechanismus u. das Äquipartitionsprinzip der Energie der Freiheitsgrade genügen nicht zur Erklärung des Einflusses, den ein Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit gel. Stoffe bei konstanter Temp. ausüben kann. Dies kann nur durch Änderung des krit. Wertes der Aktivierungsenergie unter dem Einfluß des Mediums erklärt werden. Vff. nehmen an, daß in jedem Medium die reagierenden Moll. wie in einem Kraftfeld deformiert werden, so daß bei gegebener Temp. für eine bestimmte Bindung in der Molekel eine andere Zahl Quanten erforderlich ist, um den krit. Wert zu erreichen. Diese deformierende Wrkg. kann durch Dipolmomente des W. bzw. in gemischten Medien durch eine teilweise Trennung ihrer Komponenten unter dem Einfluß der gel. Substanz hervorgerufen werden. Dies wird am Beispiel der Verseifung von *l*-Bornylacetat mittels NaOH in W.-A.-Mischungen näher erläutert. Es wird gezeigt, wie sich in der Nähe der in W. wl. Bornylgruppe eine Konz.-Verschiebung zugunsten des A. ergibt. Allgemein wird beim Auflösen einer Substanz mit sehr verschiedenen Vol.-Elementen das Medium zu einer Raumschablone von Konz.-Abweichungen werden, welche eine Deformation der gel. Moll. hervorgerufen. Die Bedingungen für eine solche Deformation sind am günstigsten bei größtmöglicher Ungleichheit der Konz. im freien Medium u. in der Nähe der gel. Substanz (d. i. im Falle des Bornylacetats bei 17° ein Gemisch mit 31,5 Vol.-% A., in welchem der Ester gerade noch l. ist). — Durch Erhöhung des äußeren Druckes werden sämtliche Moll. einander genähert u. dadurch die Deformationswrkge. erhöht. Es wird daher mit wachsenden Drucken die Rk.-Geschwindigkeit sehr gesteigert werden, u. ihr Druckkoeffizient K_p/K_{1500} (zwischen 1 u. 1500 at gemessen) ziemlich große u. positive Werte annehmen. Im Falle der Verseifung des Bornylacetats wird der Druckkoeffizient wiederum am größten in W.-A.-Mischungen mit 31,5% A. sein. — Auf

Grund der theoret. Überlegungen machen Vff. folgende Voraussagen: Temp.-Steigerung wird eine Verminderung des Druckkoeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit bewirken, da die Wärmebewegung der Orientierung der W.-Dipole bzw. den Konz.-Verschiebungen der W.-A.-Mischungen entgegenwirkt. Andererseits entfernen wir uns bei der mit der Temp. steigenden Löslichkeit des Esters von der krit. Löslichkeitsgrenze, bei welcher bei gegebener Temp. der Ester gerade noch in Lsg. gehalten wird, u. wo deshalb der Druckeffekt am größten ist. Wird daher das System durch einen der erhöhten Temp. entsprechenden Zusatz von überschüssigem Ester oder Borneol wieder der Löslichkeitsgrenze genähert, so muß der Druckkoeffizient wieder zunehmen. — Diese Voraussagen konnten experimentell an der Verseifung von Bornylacetat in W.-A.-Mischungen völlig bestätigt werden. Der Druckkoeffizient zeigte mit steigender Temp. einen ziemlich regelmäßigen Gang in Form einer Abnahme um 2—3,5% pro 5° Temp.-Erhöhung. Der größte Wert bei 17° war $K_{1500}/K_1 = 4,02$. — Vff. geben noch einige orientierende Messungen über die Änderung des opt. Drehungsvermögens von *l*-Bornylacetat in W.-A.-Mischungen verschiedener Zus. (auch bei Elektrolytzusatz) an. Auch diese Verss. weisen auf eine Deformation der gel. Substanz durch das Medium hin. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 169—225. Nov. 1928. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) COHN.

H. H. Stephenson, *Die Theorie der Lösung*. Der Vf. weist auf die Notwendigkeit chem. Löslichkeitstabellen hin, die angeben, wieviel Grammoll. einer Substanz sich in 100 Grammoll. W. lösen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 113. 1/2.) JUNG.

Wawrzyniec Jacek, *Über die Lösungsgeschwindigkeit feinzerteilter Körper*. I. (Vgl. C. 1928. II. 2217.) Es wird behauptet, daß der Lösungsvorgang aus 2 verschiedenartigen Prozessen besteht: Einmal erfolgt eine Durchdringung des Lösungsm. durch die materiellen Teilchen (Atome, Moll., Ionen) des sich lösenden Körpers, weiterhin eine Benetzung der festen Teilchen des letzteren durch das Lösungsm. Im einfachsten Fall des I. Vorganges ist die Geschwindigkeit konstant, die des II. Vorganges proportional der Lösungskonz. im gegebenen Augenblick. Ist v' die Anzahl der festen Körperteilchen, welche sich unter den gegebenen Bedingungen (Geschwindigkeit des Rührens, Temp.) von der Oberfläche des festen Körpers lösen u. in der Zeiteinheit die Lsg. durchdringen; ist n die Anzahl der Elemente, welche in dem Zeitpunkt t bereits gel. sind, dann wird die Elementzahl $d n$, welche sich in dem Zeitintervall $d t$ tatsächlich löst, ausgedrückt durch:

$$d n = (v' - K' n) v' d t, \dots \dots \quad (\text{I})$$

wobei v das Lösungsm.-Vol. u. K' einen Proportionalitätsfaktor ausdrücken. Im Sättigungsaugenblick ist

$$d n / d t = 0, \quad v' = K' N / v. \quad (\text{II})$$

N/v bedeutet die Konz. der gesätt. Lsg. Wenn nun P die Oberfläche des sich lösenden Körpers vorstellt, dann ist nach I u. II

$$\begin{aligned} d n / d t &= P / \text{Oberflächeneinheit} \cdot K' / v (N - n) \quad \text{oder} \\ d n / d t &= P / \text{Oberflächeneinheit} \cdot v' / N (N - n). \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Wenn die Oberfläche P während der Dauer des Vorganges veränderlich ist, wird die Gleichung wie folgt umgeändert: Man ersetzt die Elemente von N durch eine äquivalente Kugel: $N = 4/3 p a_1^3 d/m$, wobei a_1 der Kugelradius, d die D., m die M. eines materiellen Elementes sind. In analoger Weise ist $n = 4/3 p (a^3 - r^3) \delta/m$, wobei a der Kugelradius ist, gleichbedeutend mit dem zu lösenden Körper, am Endpunkt des Vorganges ($t = 0$), r der Kugelradius im Zeitpunkt t . Analog zum Obigen: $v' = \rho' \cdot \text{Oberflächeneinheit} \cdot \delta/m$, wobei ρ' die Schichtdicke des sich in der Zeiteinheit verkleinernden Körpers bedeutet, wenn das Lösungsm. im Überschuß vorhanden ist; denn nur dann kann sich dieser Vorgang abspielen. Durch Einführen der angegebenen Ausdrücke in (III) ergibt sich

$$-d r / d t = P / 4\pi r^2 \cdot \rho' / a_1^3 (c + r^3), \quad (\text{IV})$$

indem man einfachheitshalber gesetzt hat: $c = (a_1^3 - a^3)$. P bezeichnet den veränderlichen Oberflächenwert des sich lösenden Körpers. Verf. glaubt nachgewiesen zu haben, daß die Gleichung IV selbst in dem Falle anwendbar ist, wo P die Summe der kleinen Oberflächenteilchen des sich lösenden Körpers bedeutet. Wenn diese Teilchen gleichgroß sind, ist $P/4r^2 \pi = \text{const.}$ Es wird angenommen, daß ρ' die wirkliche Konstante der Lösungsgeschwindigkeit ist. (Roczniki Chemji 9. 19—40. Warschau, Chem. Lab. d. Staatl. geolog. Inst.) HOYER.

R. Karnop und G. Sachs, *Versuche über die Rekrystallisation von Metallen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 537.) Die Verss. werden an 3—10 mm dicken Stangen aus handelsüblichem Al (99,3% Al; 0,4% Fe; 0,2% Li) ausgeführt. Die Rekrystalli-

sationstemp. von 3—25% gedehnten Proben liegen um so höher, je geringer der Reckgrad u. je größer das Korn des Ausgangsmaterials ist. Nur bei feinkörnigem Ausgangsmaterial (≥ 20 Krystalle pro 1 cm Stablänge) entstehen bei geringen Reckgraden einzelne große Krystalle, bei hohen Reckgraden dagegen nur feines Korn. Bei grobkörnigen Proben tritt bei allen Verformungsgraden nur eine mittlere Korngröße auf. — Durch Anlassen (Zwischenglühungen) wird die Auslösung des Rekrystallisationszwanges nur wenig beeinflußt. Es verbleibt aber nach der Hauptauslösung ein Restzwang, der erst mit steigender Temp. langsam verschwindet u. nur durch die Korngröße, nicht in der Rekrystallisationstemp. sich äußert. Es wird gezeigt, daß eine Entfestigung auch ohne Rekrystallisation auftreten kann. — Die Verfestigung nach aufeinanderfolgenden gleichartigen Verformungen ist stets größer, als wenn diese Deformationen verschieden gerichtet sind. Vff. zeigen, daß die Zurückbildg. einer Verformung (z. B. eine auf eine Dehnung folgende Stauchung) die Rekrystallisationstemp. stark heraufsetzt u. die Krystallgröße vermindert. — Werden gedehnte Proben in einem Ofen bei gleicher Temp. teils belastet, teils unbelastet erhitzt, so rekrystallisieren die belasteten Proben langsamer. Diese Verringerung der Rekrystallisation tritt allgemein bei zusätzlichen Verformungen bei höheren Temp. auf u. wird von einer Vergrößerung der neu entstehenden Krystalle begleitet. (Ztschr. Physik 52. 301—13. 4/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) COHN.

G. Tammann, *Die Einwirkungsgrenzen, die Spitzen auf den Linien des Leitvermögens und die Röntgeninterferenzen metallischer Mischkrystalle*. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Theorie der Einw.-Grenzen u. den Zusammenhang zwischen den Einw.-Grenzen, Spitzen auf den Linien des Leitvermögens, Potential-Konzentrationskurven u. Röntgeninterferenzen geht Vf. auf die Verss. von LE BLANC, RICHTER u. SCHIEBOLD (C. 1928. II. 1739) ein. Diese Verss. hatten ergeben, daß die Resistenzgrenze bei Einw. von HNO_3 auf Cu-Au-Legierungen unscharf ist. Vf. glaubt, dies so erklären zu können, daß HNO_3 in diesem Falle auch Au gel. habe. Dann kann keine scharfe Einw.-Grenze auftreten. (Ann. Physik [5] 1. 309—17. 9/2.) LORENZ.

M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Tammann: Die Einwirkungsgrenzen, die Spitzen auf den Linien des Leitvermögens und die Röntgeninterferenzen metallischer Mischkrystalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund ihrer Unterss. (vgl. C. 1928. II. 1739) glauben Vff. die TAMMANNschen Feststellungen ablehnen zu können. (Ann. Physik [5] 1. 318—20. 9/2. Leipzig.) LORENZ.

G. Tammann, *Entgegnung auf die Bemerkungen der Herren M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hält seine Feststellungen aufrecht. (Ann. Physik [5] 1. 321—22. 9/2.) LORENZ.

Hans Handovsky, *Erwiderung auf die Bemerkung von Otto Warburg*. Rechtfertigung der angegriffenen (C. 1928. II. 1523) Behauptungen. (Biochem. Ztschr. 202. 157—58. 10/11. 1928.) OPPENHEIMER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Marius Badoche, *Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften des Arsens und seiner Abkömmlinge*. (Vgl. C. 1929. I. 1078.) *Arsenik, Na-Arsenit, Arsensäureanhydrid, Na_2HAsO_4 , Kakodylsäure, Diphenylarsinsäure, Arrhenal, p-Äthoxyphenylarsinsäure, Diphenylmethoxyarsin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsOCH}_3$, u. Phenyläthoxyarsin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{OCH}_3)_2$, AsCl_3 , AsBr_3 u. As_2S_3 , Phenylchlorarsin, Diphenylchlorarsin, p-Tolyldichlorarsin, Diphenylcyanarsin, Triphenylarsin u. Phenylarsenimin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}:\text{NH}$, wurden auf ihre katalyt. Eigg. gegenüber der Autoxydation von Acrolein, Benzaldehyd, Terpentinöl, Na_2SO_3 in alkal. u. saurer Lsg., Furfurol, Styrol, Önanthol u. Propionaldehyd geprüft. Wie alle bisher untersuchten Metalloide u. deren Verb. zeigen diese As-Derivv. gegenüber der Autoxydation katalyt. Einfluß in positivem oder negativem Sinne. Die organ. Derivv. sind in dieser Hinsicht viel aktiver als die rein anorgan., die halogenierten wirksamer als die übrigen. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 917—21. 19/11. 1928.) BLOCH.*

Charles Moureu, Charles Dufraisse und Marius Badoche, *Autoxydation und antioxygene Wirkung*. (33.) *Katalytische Eigenschaften von Antimon, Wismut und ihren Verbindungen und von einigen Vanadiumverbindungen*. (vgl. vorst. Ref.) 1. Sb u. Sb-Verbb. Das Metall u. seine Sauerstoffverb. sind wenig aktiv. Die Halogenverb. sind im allgemeinen sehr aktiv. SbCl_3 u. SbBr_3 sind gute Antioxygene für Propylaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfurol, Terpentinöl. StJ_3 übt dieselbe Wrkg. aus auf dieselben 4 Aldehyde, ist aber prooxygen gegenüber Terpentinöl. Die Oxydation von Styrol wird durch das Jodid um das Zwei-, durch das Bromid um

das Fünfzehn-, durch das Chlorid um das Zwanzigfache beschleunigt. Die 3 Halogenverb. sind antioxygen gegenüber Na_2SO_3 in alkal. Lsg. u. prooxygen gegenüber Na_2SO_3 in schwach saurer Lsg. — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$ ist gutes Antioxygen für Furfurol, verlangsamt die Oxydation des Benzaldehyds u. schwach die von Na_2SO_3 in alkal. Lsg. Gegenüber Styrol ist es nach einer inakt. Periode prooxygen. Es ist prooxygen gegenüber Na_2SO_3 in saurer Lsg. — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$ verlangsamt deutlich die Oxydation von Furfurol u. von Na_2SO_3 in alkal. oder saurer Lsg. Nach einer inakt. Periode beschleunigt es die Oxydation von Styrol. — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ bewirkt starke Verzögerung der Oxydation von Propylaldehyd; ausgezeichnetes Antioxygen gegenüber Acrolein, Furfurol, Benzaldehyd, Styrol u. Terpentinöl. 2. Bi u. Bi-Verb. Das Metall verlangsamt deutlich die Oxydation von Styrol, schwach die von Na_2SO_3 in alkal. Lsg. Das *Sesquioxyd* verlangsamt deutlich die Oxydation von Styrol, schwach die von Terpentinöl u. von Na_2SO_3 in alkal. Lsg. Das *Nitrat* verlangsamt nach einer inakt. Periode die Oxydation von Furfurol; es wirkt stark verzögernd auf die Oxydation der beiden Lsgg. von Na_2SO_3 . Es ist stark prooxygen bei Styrol. — Das *Trichlorid* u. *Tribromid* zeigen nur schwache oder gar keine Wrkgg. Das *Trioxid* ist im allgemeinen sehr akt. Es ist ein wirksames Antioxygen für Benzaldehyd, Furfurol, Propylaldehyd. Bei Acrolein beobachtet man nach einer starken antioxygenen Wrkg. von einigen Tagen eine plötzliche beschleunigte Oxydation. Starke Beschleunigung bei Styrol. Die Oxydation von Na_2SO_3 in alkal. Lsg. wird stark verlangsamt. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ verlangsamt die Oxydation von Benzaldehyd, Furfurol, Propylaldehyd, Na_2SO_3 in alkal. Lsg. Es beschleunigt die von Styrol, Terpentinöl u. Na_2SO_3 in saurer Lsg. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Bi}$ u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ zeigen dieselben Wrkgg. Dagegen ist letztere Verb. antioxygen für Styrol, während die Tripropylverb. prooxygen gegenüber Styrol ist. — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Bi}$ ist ein gutes Antioxygen für Acrolein u. Furfurol, weniger gut für Benzaldehyd. Es verlangsamt die Oxydation von Styrol u. beschleunigt die von Terpentinöl. 3. V-Verb. Das *Sesquioxyd* beschleunigt die Oxydation von Benzaldehyd, Terpentinöl, Styrol. Es ist prooxygen, aber weniger stark gegenüber Furfurol u. Propylaldehyd. Das *Anhydrid* u. *Ammoniumvanadat* sind prooxygen für Benzaldehyd, Propylaldehyd, Furfurol u. Styrol. Das Anhydrid ist es auch gegenüber Acrolein u. Terpentinöl. Ammoniumvanadat übt keine Wrkg. auf Terpentinöl aus. Das *Oxychlorid* ist antioxygen gegenüber Benzaldehyd, Furfurol, den beiden Lsgg. von Na_2SO_3 u. auch — nach einer inakt. Periode — gegenüber Terpentinöl. Es beschleunigt die Oxydation von Acrolein u. Styrol. — Alle hier aufgeführten Katalysatoren wurden im Verhältnis von etwa 1:100 angewandt. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 1092 bis 1096. 10/12. 1928.) K. WOLF.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Adolf Smekal, *Über die Inversprozesse spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge (strahlungslose Zweierstoßbindung)*. In spontanen strahlungslosen Quantenvorgängen (AUGER-Prozessen) müssen im statist.-kinet. Wärmegleichgewicht 2 der positiven u. negativen Einstrahlung entsprechende Prozesse existieren. 1. Inversprozesse, welche strahlungslos bei Zweierstoß verlaufen; auf die bekannten Schwierigkeiten wird hingewiesen u. gezeigt, daß wellenmechan. für die strahlungslose Bindung im Zweierstoß eine endliche Wahrscheinlichkeit möglich u. notwendig ist. 2. Erzwungene strahlungslose Korpuskularemission. (Ann. Physik [4] 87. 959—64. 8/12. 1928.) HART.

A. Sommerfeld, *Zur Frage nach der Bedeutung der Atommodelle*. Es wird eine kurze Übersicht über die Entw. der Atommodelle von W. THOMSON bis SCHRÖDINGER gegeben, wobei auch einige quantenmechan. Begriffe erläutert werden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 426—30. Sept. 1928.) HARTECK.

G. Gamow, *Die Quantentheorie des Kernzerfalls*. Es wird gezeigt, daß ein früher (C. 1928. II. 2702) entwickeltes Kernmodell nicht nur den natürlichen α -Strahlenkernzerfall in gleicher Weise wie die auf ähnlichen Annahmen fußende Theorie von GURNEY u. CONDON (C. 1928. II. 2326) erklärt, sondern auch auf die künstliche Atomzertrümmerung anwendbar ist. (Nature 122. 805—06. 24/11. 1928. Kopenhagen, Inst. f. Theor. Phys.) LESZYNSKI.

John Mead Adams, *Bemerkung über die innere Austrittsarbeit bei der Elektronenemission des Silbers*. Im Hinblick auf den Widerspruch, in dem der sich aus den Verss. von ROSENFELD u. WITMER (C. 1928. II. 1525) ergebende Wert 3 für die Zahl der Leitungselektronen pro Atom Ag im Gitter zu der gewöhnlichen Valenzzahl 1 steht,

verweisen Vff. auf Literaturstellen, nach denen Ag-Verbb. höherer Wertigkeit existieren. (Ztschr. Physik 52. 882. 9/1. Los Angeles.) LESZYNSKI.

Joseph Kaplan, *Die Stabilität des Silberatomrumpfes*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert das Ergebnis der Unters. von ROSENFELD u. WITMER unter Berücksichtigung der Unters. von GRIMM u. SOMMERFELD über die Wertigkeit des Silbers (C. 1926. I. 3000). Die Notwendigkeit der Annahme von drei Leitungselektronen zeigt, daß die abgeschlossene Schale aus 10 4d-Elektronen gegenüber der Elektrizitätsleitung nicht die gleiche Stabilität besitzt, wie gegenüber chem. Einwv. Es müssen also Elektronen, die bei fast allen chem. Rkk. als festgebunden anzusehen sind, bei der Betrachtung der Elektrizitätsleitung als so frei angesehen werden, daß sie die Rolle von Leitungselektronen annehmen können. Das Auftreten höherwertiger Ag-Verbb. (vgl. vorst. Ref.) beweist, daß die 4d-Elektronen nicht denselben Stabilitätsgrad besitzen, wie eine Edeltgasschale. (Ztschr. Physik 52. 883. 9/1. Los Angeles.) LESZYNSKI.

F. Hund, *Quantenmechanik und chemische Bindung*. Es wird mittels der neuen Quantenmechanik das Verständnis des Molekelbaues vertieft. Qualitativ erhält man die Elektronenzustände eines Mol., wenn man gedanklich die Entfernung der Kerne ändert. Für weitgetrennte Kerne erhält man Zustände, die sich von denjenigen zweier getrennter Atome oder Ionen wenig unterscheiden. Für sehr nahe Kerne erhält man Zustände, die sich von denen eines einzigen Atoms mit gleicher Elektronenzahl wenig unterscheiden. Die gesuchte Termordnung liegt zwischen bekannten Grenzfällen. Der Unterschied zwischen Atom- u. Ionenmoll. wird erläutert. (Ztschr. Elektrochem. 34. 437—42. Sept. 1928.) HARTECK.

W. Heitler und **G. Herzberg**, *Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung*. Die quantenmechan. Theorie der homöopolaren chem. Bindung (vgl. LONDON, C. 1928. I. 1741. II. 2617, HEITLER, C. 1928. I. 2567) verlangt, daß in manchen Fällen Atome zuerst angeregt werden müssen, um ihre Valenz voll betätigen zu können. Diese Behauptung, für die bisher ein experimenteller Beweis noch ausstand, wird durch eine Diskussion bereits bekannter bandenspektroskop. Befunde an N_2^+ , CN, SiN, CO^+ , BO u. AlO sichergestellt. Es ergibt sich z. B., daß das vierwertige C-Atom durch Anregung um etwa 1,6 V (5S -Zustand) aus dem normalen zweiwertigen C-Atom entsteht. Bei dieser Anregung wird nach der Theorie ein Elektron der L_1 -Schale in die L_2 -Schale gehoben. (Ztschr. Physik 53. 52—56. 1/2. Göttingen.) E. JOSEPHY.

Henry Terrey und **Cyril Maynard Wright**, *Die Krystalstrukturen von Quecksilber, Kupfer und Kupferamalgam*. Die SHEARER-Röhre der Röntgenstrahlenapparatur war mit Cu-Antikathode ausgestattet u. wurde mit 35—40 KV u. 2—4 Milliamp. betrieben. In die evakuierbare Kamera konnte zentral, den Röntgenstrahlen ausgesetzt, die capillare Spitze eines Dewargefäßes eingelassen werden, auf welcher etwas in die Kamera gebrachtes Hg durch Destillation niedergeschlagen wurde. Die Messungen an Hg erfolgten bei ca. -150° u. ergaben rhomboedr. Struktur mit $a_0 = 2,996$ Å. Für Cu wurde gefunden $a_0 = 3,603$ Å. Die Amalgame — von 90—20% Cu-Geh. — wurden jeweils sofort nach Darst. u. mehrere Tage darauf nach ihrem Hartwerden untersucht. Die Unters. ergaben, daß die Amalgame im frischen Zustande nur mechan. Gemenge der Komponenten waren, was sich an der Konzentrationsabhängigkeit der Cu-Linien u. dem äußerst schwachen, meist gänzlich fehlenden Auftreten von Amalgamlinien zeigte. In den harten Amalgamen wurde eine Verb. mit 27—40% Cu gefunden, die bei höherem Cu-Geh. vom Cu-Interferenzbild verdeckt wird. Bei Darst. mit einem Hg-Geh. über 70% u. Abpressen des Hg-Überschusses nach Erhärten, wurde ein Amalgam mit 30—35% Cu erhalten, welches bessere u. linienreichere Interferenzbilder ergab. Dieses Amalgam ist in der ganzen Konzentrationsreihe vorhanden. Seine genaue Struktur entzieht sich gegenwärtig der Best.; ihm scheint ein einfaches tetragonales Gitter zuzukommen mit Achsenverhältnis 0,64 u. möglicherweise die Zus. Cu_3Hg_4 . (Philos. Magazine [7] 6. 1055—69. Nov. 1928. London, Univ. Coll.) KYR.

J. de Smedt, *Röntgenanalyse von festem Schwefelkohlenstoff*. Es werden zwei scharfe Krystallogramme von festem CS_2 erhalten, der bei -135° gefroren u. mit K α -Linie von Cu bestrahlt wurde. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. Es sind 3 Moll. in der Elementarzelle. Die Koordinaten der 3 C-Atome sind: 0, 0, 0; $1/2a$, 0, $1/3c$; 0, $1/3a$, $1/3c$. Die Koordinaten der S-Atome sind von einem Parameter p abhängig, der die Entfernung C—S bestimmt. Für $p = 0,157a$ hat das System dichte Packung. (Physica 9. 5—8. 6/2.) K. WOLF.

K. Philipp und **K. Donat**, *Die weitreichenden α -Teilchen des Radiums C*. Als Fortsetzung früherer Unters. von K. PHILIPP (C. 1927. I. 979) wurden die weitreichenden α -Strahlen des RaC nach der WILSONSchen Nebelmethode untersucht. An Stelle der früher verwendeten Plattenkamera wurde ein Kinoaufnahmeapparat verwendet, der für stereoskop. Einzelaufnahmen auf Normalkinofilm umgebaut war. Mit Hilfe einer kleinen Projektionseinrichtung konnten die Filmbilder etwa 25-fach vergrößert u. die weitreichenden Strahlen ausgemessen werden. Auf 3000 Aufnahmen wurden insgesamt 221 weitreichende α -Strahlen festgestellt. Zwei Geschwindigkeitsgruppen von 9,2 u. 11,0 cm Reichweite waren erkennbar, außerdem wurden noch einige Teilchen mit einer Reichweite größer als 11 cm beobachtet. Auf 10^6 α -Teilchen kommen 29 α -Teilchen von 9,2 cm, 4 von 11,0 u. 0,5 von noch größerer Reichweite. Diese Ergebnisse bzgl. der 9,2 u. 11,0-Teilchen stehen im Einklang mit den Messungen von RUTHERFORD u. CHADWICK (C. 1924. II. 2733.) (Ztschr. Physik 52. 759—66. 9/1. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst.) WRESCHNER.

Lise Meitner, *Das β -Strahlenspektrum des Radiothors als Absorptionsspektrum seiner γ -Strahlen*. Zur Aufnahme eines genauen β -Strahlenspektrums des Radiothors wurde ein Radiothor frei von allen seinen Zerfallsprodd. in möglichst dünner Schicht als lineare Strahlungsquelle hergestellt. Zur Abtrennung von den Folgeprodd. wurde eine sehr geringe Menge Zirkonnitrat als Träger für das Radiothor zugesetzt. Das von seinen Folgeprodd. quantitativ befreite Radiothor wurde elektrolyt. auf einen 0,3 mm dicken u. ca. 6—8 mm langen Pt-Draht niedergeschlagen. Die Aufnahme der β -Strahlenspektren erfolgte wie üblich im Felde eines Halbringmagneten mit tellerförmigen Polschuhen. Die erhaltenen Aufnahmen lassen deutlich 6 β -Strahlengruppen erkennen, 2 sehr schwache (langsamere) u. 4 verhältnismäßig starke. Bei der Zuordnung der β -Strahlengruppen zu bestimmten γ -Strahllinien müssen die Intensitäten der Gruppen berücksichtigt werden. Die beiden schwachen Gruppen konnten nicht eingeordnet werden, für die 4 starken Gruppen folgt aus den Energiedifferenzen, daß sie aus den L- u. M-Niveaus stammen müssen. Sie werden von 2 γ -Linien ausgel. (Wellenlänge $1,45 \cdot 10^{-9}$ u. $1,40 \cdot 10^{-9}$ cm), deren Energien genau mit den Energien der beiden $K\alpha$ -Linien des Folgeprod. übereinstimmen. Die Ausphotometrierung der 4 Gruppen zugleich mit der stärksten Gruppe von ThB ergibt, daß ein relativ sehr hoher Prozentsatz der zerfallenden Radiothoratomome eine der beiden γ -Linien emittiert. Wenn diese also die beiden $K\alpha$ -Linien des Folgeprod. darstellen, so bedeutet dies, daß nahezu jedes α -Teilchen des Radiothors beim Durchgang durch die Elektronenhülle die K-Strahlung des Folgeprod. anregt. Es werden die Schwierigkeiten diskutiert, die der Deutung der beiden Linien als $K\alpha$ -Linien entgegenstehen. (Ztschr. Physik 52. 637—44. 31/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kais. Wilh.-Inst.) WRESCHNER.

Lise Meitner, *Das γ -Strahlenspektrum des Radiothors in Emission*. Die Ausmessung des β -Strahlenspektrums des Radiothors führt auf 2 γ -Linien von den Wellenlängen 140 u. 145 X-E. (vgl. vorst. Ref.). J. THIBAUD (C. 1926. I. 2649) hat das γ -Strahlenspektrum nach der Drehkrystallmethode untersucht u. 2 Linien von 168 u. 145 X-E. gefunden, wobei nach seinen Aufnahmen die langwelligere Linie von 168 X-E. etwas intensiver ist. Eine Trennung der kurzwelligeren Linien in 2 Linien von 140 u. 145 X-E. war nach der Drehkrystallmethode nicht möglich. Zur Aufklärung des Widerspruches in den Resultaten der Drehkrystallmethode u. der Herleitung der γ -Linien aus den „natürlichen“ β -Strahlenspektren hat Vf. die Drehkrystallaufnahmen wiederholt. Es wurde einerseits mit Radiothor gearbeitet, das mit ThX u. seinem Zerfallsprodd. im Gleichgewicht war, andererseits mit ThX + Zerfallsprodd. allein u. gefunden, daß die Linie von 168 X-E. eine Doppellinie ist, die dem ThB angehört, u. die durch dessen γ -Strahlen angeregten $K\alpha$ -Linien des Folgeprod. darstellt. (Ztschr. Physik 52. 645—49. 31/12. 1928. Berlin-Dahlem, Kais. Wilh.-Inst.) WRESCHNER.

Chr. Gerthsen, *Die Zerstreungsgesetze von Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper. Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von E. Homma*. Vf. hat bereits in einer früheren Arbeit (Ann. Physik [4] 80 [1926]. 609) darauf hingewiesen, daß in der Arbeit von HOMMA (C. 1926. II. 1614) über die Zerstreungsgesetze von Kanalstrahlen die Annahme einer Proportionalität von Kanalstrahlengeschwindigkeit u. Entladungsspannung der näheren Begründung entbehrt. Vf. kritisiert die Best. des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels von Kanalstrahlen. Dieser ist nicht aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Ringen einer Ebene, sondern vielmehr aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Kugelzonen abzuleiten. Nach Ansicht des Vfs. bringen die HOMMASchen Messungen keine Klärung der Zerstreungsgesetze der Kanal-

strahlen. (Ann. Physik [4] 87. 1000—03. 18/12. 1928. Kiel, Physikal. Inst. d. Univ.) REINICKE.

Maurice Ponte, *Fortschritte in der Physik der Röntgenstrahlen und ihre Anwendungsgebiete*. Neue Forschungsergebnisse. (Rev. gén. Sciences pures appl. 40. 11—21. 15/1.) JUNG.

Ivor Backhurst, *Die Absorption der Röntgenstrahlen von 0,63—2 Å*. Mit einer Röntgenröhre, die sich für diese Absorptionsunterss. besonders eignet, mißt Vf. die Absorption durch Ag, Al, Pt, Au u. Cu für Wellenlängen von 0,63—2 Å. Die kub. Beziehung zwischen Absorption u. Wellenlänge wird bestätigt. Weiter werden gemessen: der K-Absorptionssprung des Cu u. die L-Absorptionssprünge bei Pt u. Au. Die erhaltenen Werte werden mit den theoret. verglichen. (Philos. Magazine [7] 7. 353—73. Febr. Physics Department, National Physical Lab.) LORENZ.

G. H. Dieke, *Die Bedeutung der Spektroskopie für die moderne Physik*. Ein Habilitationsvortrag. (Physica 9. 15—32. 6/2.) K. WOLF.

William Clarkson, *Die Spektralerscheinungen bei Funkenentladungen*. Vf. gibt eine Zusammenfassung der elektr. u. opt. Eigentümlichkeiten von Funkenentladungen. Nach Besprechung der Faktoren, die die opt. Eigenheiten bestimmen, werden die Entladungsphasen u. die Beziehungen zwischen Strom-Zeit-Spannung in einem oscillierenden Funken von allgemeinen Gesichtspunkten abgeleitet u. in dynam. Charakteristika schematisiert. Da die beobachteten u. die aus dem Schema abgeleiteten Eigg. gut übereinstimmen, ist das Schema geeignet zur Erklärung der Funkenerscheinungen. — Mit Hilfe dieses Schemas wird die Intensitätsänderung der Bogen- u. Funkenlinien von Helium (in einem Funken) erklärt. (Philos. Magazine [7] 7. 322—31. Febr. Utrecht, Univ., Phys. Inst.) LORENZ.

Henry Crew, *Über den Einfluß einer Wasserstoffatmosphäre auf die Bogenspektren gewisser Metalle*. Vf. untersucht den Einfluß von H₂ auf die Bogenspektren der Elemente Mg, Zn, Al, Cd u. C unter Ausschaltung von Poleffekten. Der Einfluß des H₂ äußert sich im wesentlichen in einer großen Intensitätsveränderung der Linien. (Öfters treten die Linien von Verunreinigungen überaus deutlich hervor.) Die Intensitätsveränderung hat vielleicht ihre Ursache darin, daß die Zahl der Zusammenstöße in einer Mischung von Metaldampf u. H₂ größer ist als in Luft. (Philos. Magazine [7] 7. 312—16. Febr. Evanston, Illinois, Univ.) LORENZ.

L. Eckstein, *Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon*. Die Unters. über den Einfluß von Druck u. Fremdgaszusatz auf die Absorption einiger roter Neonlinien (photoelektr. mittels Verstärkerschaltung gemessen) ergibt folgendes: Die graph. Darst. der Druckabhängigkeit (Absorption als Funktion des Gasdrucks; Druck in der Emissionsröhre konstant) zeigt für die verschiedenen Wellenlängen ein Maximum bei 1,2 mm Hg-Druck. Fremdgaszusatz, u. zwar mehratomige Gase wie Wasserstoff oder Stickstoff, aber auch Argon, verringern die Absorption stark; im übrigen einatomige, wie Helium, nur wenig. In allen Fällen ist der Zusatzdruck gesteigert. (Ann. Physik [4]. 87. 1003 bis 1034. 18/12. 1928. Frankfurt a. M., Physik. Inst. d. Univ.) REINICKE.

St. Pieńkowski, *Über den Ursprung der Bande $\lambda = 2476,35—2482,72$ im Hg-Spektrum*. Die scheinbar kontinuierliche Bande $\lambda = 2482,72—2476,35$ wurde in eine Reihe von Linien aufgel., u. zwar kann man sie in einer Serie von 7 Dubletts mit den Abständen $\Delta\nu = 6,18 \text{ cm}^{-1}$ anordnen. In jeder Dublette beträgt die Differenz der Schwingungen $\Delta\nu = 15,13 \text{ cm}^{-1}$. In jedem Dublettenzweig existiert eine unregelmäßige Linie. Das Trägheitsmoment des diese Bande emittierenden Moleküls wurde berechnet u. erlaubt die Schlußfolgerung, daß es sich um Quecksilberhydrid handelt. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1928. 171—79. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) REINICKE.

Pierre Le Roux, *Einfluß der Temperatur auf die Absorption einer Turmalinprobe*. (Journ. Physique Radium [6] 9. 365—76. Nov. 1928. — C. 1928. II. 2103.) K. WOLF.

Jean Becquerel, *Existenz von zwei verschiedenen magnetischen Drehungsvermögen, in Richtung der Achse und senkrecht zur Achse, bei einem einachsigen Krystall*. (Journ. Physique Radium [6] 9. 337—45. Nov. 1928. — C. 1929. I. 1193.) K. WOLF.

Jean Becquerel und **W. J. de Haas**, *Zerlegung des Faradayeffekts in zwei Erscheinungen verschiedener Ursprungs: diamagnetische und paramagnetische Drehungspolarisation*. (Journ. Physique Radium [6] 9. 346—56. Nov. 1928. — C. 1929. I. 25.) K. WOLF.

Marc de Hemptinne, *Photochemische Zersetzung von Benzaldehyddampf.* (Journ. Physique Radium [6] 9. 357—64. Nov. 1928. — C. 1928. II. 15.) K. WOLF.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

P. Debye, *Die elektrischen Momente der Molekeln und die zwischenmolekularen Kräfte.* Kurzes Referat, Zusammenstellung von Dipolmomenten einer Anzahl von Gasen u. von verd. Lsgg. (Ztschr. Elektrochem. 34. 450—52. Sept. 1928.) HART.

V. A. Bailey und A. J. Higgs, *Über das Anhaften von Elektronen an den Molekülen HCl und NH₃.* Nach der früher (C. 1926. I. 583) beschriebenen Methode wird die Wahrscheinlichkeit h , daß ein Elektron bestimmter Geschwindigkeit sich dauernd an ein Mol. haftet, für HCl u. NH₃ gemessen. — Diese Werte zusammen mit anderen früher gemessenen ergeben die Möglichkeit, eine Beziehung zwischen h u. dem Dipolmoment festzustellen. Ist dieses groß (H₂O, HCl, NH₃), dann ist auch h groß; ist das Dipolmoment klein (O₂, N₂, H₂, C₂H₄, Edelgase), dann ist auch h klein. Bei Cl₂ sind neue Messungen von h vorgesehen, da die alten Werte von h im Vergleich mit dem kleinen Dipolmoment zu groß sind. (Philos. Magazine [7] 7. 277—86. Febr. Sydney, Univ.) LORENZ.

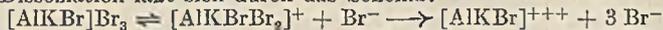
M. Hłasko und D. Ważewski, *Über die elektrische Leitfähigkeit von HCl, HBr und HJ und über die Beweglichkeit des H⁺-Ions.* Es wurden bestimmt die spezif. u. die Grenzleitfähigkeit ($\lambda_{\infty}^{\text{HCl}} = 431,5$; $\lambda_{\infty}^{\text{HBr}} = 433,7$; $\lambda_{\infty}^{\text{HJ}} = 432,3$) wss. Lsgg. von HCl, HBr u. HJ u. die Äquivalentleitfähigkeiten dieser Säuren höher gefunden als bekannt. In verd. wss. Lsgg. ist HJ stärker als HBr, u. dieses stärker als HCl; jedoch sind die Differenzen sehr klein. Im Gegensatz hierzu ist in sehr konz. Lsgg. (1—8-n.) die Äquivalentleitfähigkeit u. der Dissoziationsgrad von HCl stärker als von HBr, u. diese wieder stärker als HJ. Vff. erklären diese Erscheinung aus der NERNST-THOMSONSchen Regel über die Differenz der DE. äquivalenter, konz. Lsgg. Die Viscositäten der Lsgg. nehmen ab von HCl über HBr nach HJ (Differenzen auch hier sehr klein). Auch die D.D. dieser Lsgg. wurden bestimmt. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1928. 181—90. Wilna, Mineral-chem. Inst. d. Univ.) REINICKE.

M. Chanoz und G. Cluzet, *Elektrische Leitfähigkeit des reinen Äthylalkohols und seiner wässerigen Verdünnungen.* Abs. A. ist kein vollkommener Nichtleiter; er verhält sich wie ein schwacher Elektrolyt. Die Ionisation kann folgende sein: 1. C₂H₅⁺, OH⁻, 2. C₂H₅O⁻, H⁺, 3. C₂H₅⁺, C₂H₅⁻, OH⁻, H⁺. Die erste Möglichkeit ist am wahrscheinlichsten. Die elektr. Leitfähigkeit, die beim abs. A. kleiner ist als die von dest. W. nimmt mit der wss. Verd. zu. Das Maximum liegt bei ca. 3% A. abs. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1999—2001. 4/1. Lyon, Labor. f. Biophysik d. Univ.) OPP.

Bohdan von Szyszkowski und Adam von Skapski, *Anwendung der Verteilungskoeffizientenmethode zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten und dissoziierten Anteils von Salicylsäure in Neutralsalzlösungen.* Zur Unters. des Dissoziationsgleichgewichts von Salicylsäure wurden die Verteilungskoeffizienten derselben zwischen Bzl. einerseits u. wss. Lsgg. von NaCl, NaClO₃, NaNO₃, BaCl₂, Na₂SO₄ u. MgSO₄ andererseits experimentell bestimmt, die Werte tabelliert u. graph. dargestellt. Die Salzkonz. betragen 0,005 bis 2,0 Mol./l. Aus den Meßergebnissen wurden nach einer allgemeinen Anleitung zur Berechnung „die Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten (f_0) u. des dissoziierten (f) Teiles der Salicylsäure errechnet. Auf thermodynam. Grundlage wurde eine allgemein gültige Formel für die Löslichkeitsbeeinflussung schwacher Elektrolyte durch Neutralsalze erhalten: $\bar{v}/c = (1 - \alpha)/f_0 + \alpha/f$, wobei \bar{v} die Löslichkeit in der Salzlsg., c dieselbe in W. u. α den Dissoziationsgrad in W. bedeuten. Die Löslichkeitswerte der Salicylsäure in den genannten Salzlsgg. erfüllen die Forderungen dieser Formel sehr befriedigend. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 238—62. Okt. 1928. Krakau, Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) HANDEL.

W. Plotnikow und Sophie Jakubson, *Elektrochemische Untersuchung des System AlBr₃-KBr in Benzol.* Leitfähigkeitsmessungen ergeben, daß AlBr₃ allein in C₆H₆ gel. den Strom nicht leitet, daß aber Zugabe von KBr eine mit der Konz. schnell steigende Leitfähigkeit bewirkt. Diese wird sowohl durch wachsende Gehalte von AlBr₃,⁶ wie durch Verdünnung der Lsg. mit C₆H₆ herabgesetzt. — Kryoskop. Messungen ergaben eine starke Abnahme der Gefrierpunktniedrigung der AlBr₃-Benzollsgg. bei Zusatz von KBr. KBr bewirkt offenbar eine mit seiner Konz. zunehmende Polymerisation unter Komplexbldg., etwa gemäß der Formel (AlBr₃)_m·(KBr)_n. — Bei der Elektrolyse wird kathod. metall. Al abgeschieden, während anod. wohl primär Br

entsteht, wofür auch der für die Zersetzungsspannung gefundene Wert (1,92 V) spricht; denn dieser stimmt näherungsweise mit dem aus der THOMSONSchen Formel aus der Bildungswärme von AlCl_3 errechneten Wert überein, bei Berücksichtigung, daß Komplexbildungswärme u. Lösungswärme in diese nicht eingehen. — Die elektrochem. Unters. machen ein komplexes Kation mit einem Al-Atom u. KBr-Moll. wahrscheinlich. Die elektrolyt. Dissoziation läßt sich durch das Schema:



darstellen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 251—59. Nov. 1928. Kiew.) COHN.

Kwanji Murata, *Elektrodenpotential von Nickel*. II. *Der Einfluß von eingeschlossenem Wasserstoff auf das Elektrodenpotential von Nickel*. (I. vgl. C. 1928. I. 2580.) In der Kette $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 (0,05\text{-mol.}) | \text{gesätt. KCl} | \text{KCl} (0,1\text{-n.}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ bewirkt eine längere kathod. Polarisation einer Ni-Elektrode in verd. Säure u. in H_2 -Atmosphäre eine leichte Abnahme der anfänglichen EK. der Kette. — Ein Einfluß von adsorbiertem H_2 auf das Kathodenpotential von reduziertem Ni-Pulver konnte nicht beobachtet werden, wie auch an Potentialmessungen von Ni-Elektroden, die sich sowohl in einer Atmosphäre von reinem N_2 , wie in einem Gemisch von $\text{N}_2 + \text{H}_2$, befanden, bestätigt werden konnte. Enthält jedoch eine Elektrode Spuren von O_2 , so hat H_2 einen deutlichen Effekt u. bringt die Elektrode selbst bei niedriger Temp. in den akt. Zustand zurück. (Bull. chem. Soc. Japan 3. 253—61. Okt. 1928. Tohoku, Elektrochem. Lab. d. Univ.) COHN.

Marie Andauer, *Über an der Grenzfläche von Metall und Luft auftretende Potentialdifferenzen*. Durch Best. der Knickpunkte von Spannungs-Fallzeitkurven hat Vf. in einer früheren Arbeit (C. 1927. I. 1795) für Weißblech, Sb, Bi u. Zn den Potentialunterschied an der Grenzfläche Metall/Luft annähernd gleich gefunden. Neuere Vers., mit stärkeren Po-Präparaten bei sonst gleicher Versuchsanordnung, an weiteren Metallen zeigen aber, daß die Potentialdifferenz der Doppelschicht Metall/Luft nicht vernachlässigt werden darf. Die Knickpunkte der Spannungs-Fallzeitkurven sind in Volt für: Al —0,83; Zn —0,74; Ni —0,32; Fe —0,15; Sb —0,16; Weißblech —0,12; Messing —0,10; Bi —0,07; Cu +0,13; Ag +0,16; Pt +0,25. — Nach GREINACHER (Ann. Physik 16 [1905]. 708) ist die Ursache für die Spannung Metall/Luft in einer an der Metalloberfläche angelagerten W.-Haut zu suchen. Um den Einfluß dieser W.-Haut zu klären, wird die Spannungsänderung bei Erhitzung des Metalls gemessen. (Der Einfluß des Heizstromes u. des Temp.-Gefälles zwischen Metalldraht u. Elektroskop wird eliminiert.) — Es ergibt sich, daß die an Pt grenzende Luftschicht durch Temp.-Erhöhung auf 180° um 0,53 V negativer wird; bei weiterer Erhitzung auf Rotglut sinkt die Änderung wieder auf —0,3 V u. ändert sich auch bei noch höheren Temp. dauernd, so daß die Spannungsänderung am Pt nicht ausschließlich durch Entfernung einer W.-Haut zu erklären ist. — Auch bei Fe-, Ni- u. Ag-Draht konnte diese Spannungsabnahme durch Erhitzen beobachtet werden, die bei Abschmiegeln des Drahtes vor der Messung noch erhöht wurde u. recht temperaturabhängig war. Annähernd konstante Werte für die Spannungsänderung des Potentials Metall/Luft bei Erhitzung in weitem Temp.-Intervall ergaben Messungen an Messingdraht. Die Änderung betrug ca. —0,60 Volt. Für Messing läßt sich die Spannungsänderung also gut mit der Entfernung einer W.-Haut erklären. — Unter Bezugnahme auf das absol. Potential Messing/Luft berechnet Vf., wie in der früheren Arbeit (l. c.), die absol. Potentialdifferenz des Hg einer 0,1-n. KCl-Hg₂Cl₂-Elektrode gegen 0,1-n. KCl-Lsg. zu +0,26 Volt. — Da das auf die H₂-Elektrode bezogene Potential der 0,1-n. Hg₂Cl₂-Elektrode $E_H = +0,337$ V beträgt, ergibt sich hiernach der Nullpunkt der absol. Potentialskala zu $E_H = +0,597$ V, in angenäherter Übereinstimmung mit dem Wert von K. BENNEWITZ (C. 1927. I. 1795). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 357—68. Dez. 1928. Budapest, III. chem. Inst. Univ.) COHN.

Richard Lorenz und Fritz Michael, *Pyrochemische Daniellketten*. Die Messung der EK. bei 400 bis 600° ergab für die schmelzflüssige Daniellkette $\text{Sn} | \text{SnCl}_2 | \text{TlCl} | \text{Tl}$ $E_t = 403 + 0,45 (t - 500)$ Millivolt [in erstarrtem Zustand $E_t = 370 + 0,18 (t - 427)$], für $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{TlCl} | \text{Tl}$ $E_t = 365 + 0,39 (t - 500)$, für $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{Sn}$ $E_t = 306 - 0,1 (t - 500)$, für $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$ $E_t = 276 - 0,095 (t - 500)$, für $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{CdCl}_2 | \text{Cd}$ $E_t = 148 - 0,13 (t - 575)$, für $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{TlCl} | \text{Tl}$ $E_t = 110 + 0,48 (t - 500)$ Millivolt. Für Mg-haltige Ketten zwischen 600 u. 800° ergab sich: $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$ $E_t = 1078 + 1,075 (t - 720)$, $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{CdCl}_2 | \text{Cd}$ $E_t = 964 + 1,07 (t - 720)$, $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{TlCl} | \text{Tl}$ $E_t = 530 - 0,43 (t - 720)$, $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 | \text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$ $E_t = 759 - 0,73 (t - 720)$ Millivolt. Durch Aufstellen von Ring-

schlüssen wurden die Ergebnisse kontrolliert u. die Mg-Ketten aus den Einzelkombinationen berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 137. 1—17. Frankfurt a. M., Phys. Chem. Inst. d. Univ.)

HANDEL.

W. Plotnikow, Mark Rabinowitsch und P. Zywojinski, *Elektrolyse durch ein Krystalldiaphragma*. Bei Elektrolyse von AgNO_3 -Lsg. mit zwischengeschaltetem Krystalldiaphragma aus zusammen geschmolzenem α -Jodsilber mit 10% AgCl -Zusatz sind die kathod. Ag-Abscheidung u. die anod. HNO_3 -Bldg. in guter Übereinstimmung mit dem FARADAYSchen Gesetz. In den Kathodenraum diffundiert keine Spur Säure hinüber, unabhängig von der Konz. derselben im Anodenraum. — Der Stromtransport im Diaphragma ist ausgesprochen unimolekular in bezug auf Ag. Auf der Anodenseite ist ein mit der Dauer der Elektrolyse fortschreitender frischer Hauch von Halogensilber zu beobachten. — Falls im Innern des Diaphragmas durch irgendwelche Einflüsse (z. B. photochem.) festes Ag dispergiert erscheint, so findet auch eine anscheinend kataphoret. Wanderung desselben nach der Anode zu statt, wo es sich in schwarzer höchstdisperser Form abscheidet. Beim Erhitzen wandelt sich dieses getrocknete schwarze Silberpulver unter Glüherscheinung in ein silbergraues Prod. um. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 260—67. Nov. 1928. Kiew, Polytechn. Inst.)

COHN.

Yogoro Kato und Toru Murakami, *Das Kathodenpotential bei der Elektrolyse von Chromsäure*. Die bei der Elektrolyse von Chromsäure aufgenommene Stromdichte-Potentialkurve verläuft unterhalb 0,8 V stetig, weist aber bei höherer Spannung verschiedene Stufen u. Knickpunkte auf, welche auf den Einfluß der großen H⁺-Überspannung zurückgeführt werden. — Die Chromierung von Platin u. Kohle ist ziemlich schwierig, leicht jedoch bei Metallen mit hoher H-Überspannung. Letztere pflegt bei längerer Elektrolysendauer kontinuierlich abzusinken. — SO_4^{2-} setzt die kathod. Polarisation herab, erhöht sie aber in Ggw. von Chromionen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 226 B—27 B. Okt. 1928. Tokyo, Higher Techn. School.) COHN.

Giichiro Fuseya, *Allgemeine Eigenschaften von Additionsreagenzien bei der elektrolytischen Fällung*. VII. u. VIII. *Wirkung von zugesetzten kolloiden Stoffen auf das Elektrodenpotential von Kupfer*. Teil I u. II. (VI. vgl. C. 1928. II. 128.) Im Widerspruch mit den Verss. von N. ISGARISCHEW (C. 1922. I. 2) fand Vf. bei Zusatz von Gelatine zu Cu-Sulfatlsg. eine Steigerung des reversiblen Polarisationspotentials gegen reines kolloidfreies Cu. Die von ISGARISCHEW gefundene Erniedrigung des Elektrodenpotentials durch Gelatinezusatz konnte reproduziert werden, wenn man mit kolloidhaltigen Elektroden arbeitete, die z. B. aus gelatinehaltiger CuSO_4 -Lsg. Cu-plattiert waren. — Auch Zusatz von Gummi arabicum u. WITTES Pepton zur CuSO_4 -Lsg. setzt das Potential gegen reine Cu-Elektroden herauf, während es auch hier wieder gegen kolloidhaltige Elektroden, die aus peptonhaltiger Cu-Lsg. verkupfert worden waren, herabgesetzt wird. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 240 B—42 B. Okt. 1928. Tohoku, Univ.)

COHN.

Kurt Ikenmeyer, *Die magnetische Suszeptibilität der Alkali- und Erdalkalihalogenide*. An wss. Lsgg. der folgenden Salze werden die magnet. Suszeptibilitäten gemessen: LiCl , NaCl , KCl , LiBr , NaBr , KBr , RbBr , LiJ , NaJ , KJ , CsJ , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , MgBr_2 , BaBr_2 , MgJ_2 , SrJ_2 . Die Messung erfolgt nach einer Retorsionsmethode; die Apparatur wird mit Luft u. W. geeicht. Das unmittelbare Messungsergebnis, die Suszeptibilität wird mittels der gemessenen D. auf Massensuszeptibilität umgerechnet. Die letztere ergibt sich dem Prozentgeh. der Lsg. proportional u. ermöglicht daher eine additive Aufteilung auf W. u. Salz. Dadurch, daß der Retorsionswinkel bei reinem W. sowohl in die Steigung der Konz.-Retorsionswinkel-Geraden, als auch unabhängig in deren Nullwert eingeht, liegt eine Kontrolle dieser Aufteilung. Vf. stellt die empir. Abhängigkeit der so gefundenen Molekularsuszeptibilitäten von der Summe der beiden Kernladungszahlen in einem Diagramm zusammen. Es ergibt sich, daß die Werte eine mäßige Streuung um eine glatte Kurve aufweisen, die nahezu gerade verläuft. Aus den korrigierten Werten werden dann nach dem Vorgange von JOOS die Ionensuszeptibilitäten berechnet, indem sie im CsJ im umgekehrten Verhältnis der Quadrate der Kernladung verteilt u. dann schrittweise für die anderen Ionen ermittelt werden. Diese „Atomsuszeptibilitäten“ sind gleichfalls von der Kernladungszahl linear abhängig, wie es teilweise bereits bekannt war. Die gefundenen Molekularsuszeptibilitäten setzen sich durchweg aus ihnen additiv zusammen. (Ann. Physik [5] 1. 169—91. Febr. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) EITZ.

Helmut Kulenkampff, *Bemerkung zum Diamagnetismus der edelgasartigen Ionen*.

(Vgl. vorst. Ref.) Nach der LANGEVINSchen Theorie des Diamagnetismus ist die Atomsuszeptibilität proportional der Elektronenzahl mal dem Quadrat des mittleren Kernabstandes. Die experimentell gefundene lineare Beziehung zwischen Suszeptibilität u. Kernladungszahl geht in die theoret. über, wenn man den Atomradius als Summe zweier Anteile darstellt, von denen der erste für alle Atome, der zweite nur für Ionen gleicher Ladung denselben Wert hat. Der erste Anteil ist aus der Neigung der Geraden zu berechnen; er wird nicht nur größenordnungsmäßig, sondern auch seinem Zahlenwert nach gleich dem Radius des BOHRschen H-Atoms im Grundzustande gefunden; also ist die empir. Änderung der Suszeptibilität mit der Kernladungszahl ausschließlich durch universelle Konstanten auszudrücken. Der zweite Anteil enthält einen empir. Parameter, dessen Bedeutung noch nicht feststeht. (Ann. Physik [5] 1. 192—94. Febr. München, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

EISENSCHITZ.

F. Bourion und Hun, *Magnetische Untersuchung von Zirkoniumhydrat*. Wird das durch NH_3 ausgefällte *Zirkoniumhydratgel* entwässert, so zeigt es eine spezif. magnet. Suszeptibilität, die eine lineare Funktion des W.-Geh. ist, sofern mehr als 5% W. vorhanden sind. Das Zr-Hydrat verhält sich in magnet. Hinsicht wie ein Gemisch von W. u. ZrO_2 , das schwach paramagnet. ist. Die Suszeptibilität der Hydrate mit einem W.-Geh. < 5% ist keine lineare Funktion des W.-Geh. Diese Anomalie läßt sich durch Änderungen des ZrO_2 erklären, die bei den zur weiteren Entwässerung erforderlichen höheren Temp. auftreten. Wird Zr-Anhydrid längere Zeit calciniert, so wird es diamagnet. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 49—60. Jan.) K. WOLF.

N. Akulow, *Über die Magnetostriktion der Eiseneinkristalle*. Vf. gibt eine mathemat. Berechnung für die Ausdehnungsenergie der Dipolgritter, sowie die Elektro- u. Magnetostriktion beliebiger Krystalle. Die hiernach für die Magnetostriktion der Eisenkrystalle berechneten Kurven entsprechen genau den experimentellen Kurven von K. KONDA u. J. MASHIYAMA (C. 1927. I. 1918). Es ergibt sich für die absol. Größe bei theoret. Berechnung der Magnetostriktion dieselbe Größenordnung wie beim Experiment. Vf. schließt daraus, daß die Ionen des Fe kein merkliches Dipolmoment haben, u. daß diese Ionen bei der Berechnung der magnet. Kupplungskräfte in erster Annäherung als einfache Dipole behandelt werden können. (Ztschr. Physik 52. 389 bis 405. 4/12. 1928. Moskau, Magnet. Lab.)

COHN.

J. B. Seth, Chetan Anand und Mahabir Dayal, *Änderung der Magnetisierungsintensität eines Eisendrahtes beim Recken*. Vff. messen die Änderung der Magnetisierungsintensität von Eisendraht, der verschiedenen schwachen magnet. Feldern ausgesetzt ist, bei gleichzeitiger Dehnung des Drahtes. — Die im Diagramm Dehnung-Galvanometerausschlag (lineare Funktion der Magnetisierungsänderung) aufgenommenen Kurven zeigen ein Maximum in der Nähe der Elastizitätsgrenze. Das Maximum wird mit steigenden Feldstärken immer ausgeprägter. Bedingung für sein Auftreten ist die vollständige Entmagnetisierung des Drahtes vor jeder neuen Dehnung. — Für die Identität der Molekularmagnete mit den Eisenmoll. spricht der auffallende Parallelismus zwischen den Dehnungs/Ausschlagkurven bei vollständiger Entmagnetisierung u. den Dehnungs/Belastungskurven für die Belastung eines Drahtes. (Ztschr. Physik 52. 382—88. 4/12. 1928. Lahore, Government College.)

COHN.

Kurt Wohl, *Über den Gaszustand niedrigsiedender Stoffe*. (Vgl. C. 1928. I. 2787.) Vf. resümiert: 1. Die zweiten Virialkoeffizienten, die die Abweichung vom idealen Gaszustand bei kleinen Drucken messen, korrespondieren innerhalb der Gruppe Ne, N_2 , Ar u. O_2 sehr vollkommen miteinander, wenn man sie mit den krit. Drucken reduziert. Oberhalb der krit. Temp. ist auch eine gewisse Korrespondenz mit den Normalstoffen vorhanden. Diese mehr oder weniger nahe Verwandtschaft der Stoffe erhält sich im allgemeinen bis in die Nähe des krit. Vol., doch nimmt im weitesten Abstand vom idealen Gaszustand, unterhalb $2,5 v_{\text{krit.}}$ u. $1,6 T_{\text{krit.}}$, die Kompressibilität der permanenten Gase merklich stärker zu als die der Normalstoffe. Daher gilt die A. WOHLsche Hauptzustandsgleichung, die sich für Normalstoffe sehr bewährt hat, oberhalb der krit. Temp. auch für die genannten Gase mit 1—2% Genauigkeit auch für den Druck, wenn man diesem unterschiedlichen Verh. durch eine Änderung der Temp.-Funktion des c-Gliedes von $(T_{\text{krit.}}/T)^{1/2}$ in $(T_{\text{krit.}}/T)^{1/3}$ Rechnung trägt. Unterhalb der krit. Temp. ist die Kompressibilität der permanenten Gase im ganzen stabilen Gasgebiet erheblich kleiner als die der Normalstoffe. H_2 u. besonders He liegen so weit abseits, daß die A. WOHLsche Gleichung sich auch oberhalb von $T_{\text{krit.}}$ ihnen nicht auf einfache Weise anpassen läßt. — 2. Die Temp.-Abhängigkeit der VAN DER WAALSschen Größe b für den verd. Zustand ist innerhalb des Meßgebietes

erheblich u. für verschiedene Stoffe nicht bei irgendwie reduzierten übereinstimmenden Tempp. von der gleichen Größenordnung. Sie steigt daher im reduzierten Maßsystem von He zu den Normalstoffen an. Hingegen ist a in bezug auf Absolutwert u. Temp.-Abhängigkeit bei verschiedenen Stoffen im reduzierten Maßsystem nahezu gleich. $d a/d T$ ist bei allen permanenten Gasen oberhalb $T_{krit.}$ sehr klein u. nimmt mit abnehmender Temp. beschleunigt zu, so daß im verd. Zustand kein Entartungseffekt zu bemerken ist. Nimmt man $d b/d T$ aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände heraus, so ist damit der übliche Ansatz für das Potential mit konst. Exponenten des Mol.-Abstandes im Anziehungs- u. Abstößungsglied als unbrauchbar zur Beschreibung des elast. Mol.-Stoßes erwiesen. — 3. Die Kenntnis von b für kleine Gasdichten bei $T = 0$ gestattet, die Packungsdichte des Fl.-Vol. daselbst anzugeben. Für N_2 u. Ar ergibt sich nahezu dichteste Kugelpackung, so daß diese erst recht für Normalstoffe anzunehmen ist; Ne, H_2 , He haben steigend abnehmende Packungsdichte, die nur durch Existenz einer Nullpunktsenergie zu deuten ist. Das Verhältnis der Nullpunktsenergie zur potentiellen Energie der Fl. muß bei den tiefstd. Stoffen am größten sein. — 4. Bei He, H_2 u. etwas auch bei Ne ist die Größe der krit. Daten durch die Nullpunktsenergie beeinflußt, doch ist für den beobachteten krit. Punkt ein höherer Energieinhalt als der therm.-klass. fraglich. Folglich sind die beobachteten krit. Daten den klass. Zustandsgebieten bei kleinem Druck u. hoher Temp. nicht adäquat u. müssen, wenn man die Korrespondenz mit den übrigen Stoffen prüfen will, durch idealisierte krit. Daten ersetzt werden. Postuliert man für letztere die Gültigkeit der bei Normalstoffen bestehenden Beziehungen, so ist nur noch e in e krit. Größe (Druck oder Temp.) frei wählbar. Die Red. mit diesen auf klass. Verh. korrigierten krit. Daten führt zu einer sehr weitgehenden Korrespondenz der zweiten Virialkoeffizienten sämtlicher permanenter Gase — ein Beweis, daß die Nullpunktsenergie die maßgebende Ursache für die Sonderstellung von H_2 u. He ist. Auch das besondere Verh. des He beim Übergang zu höheren Drucken läßt sich indirekt durch die Nullpunktsenergie erklären; im Entartungsgebiet selbst müßte die Nullpunktsenergie eine Verkleinerung der VAN DER WAALSSchen Anziehung bewirken. — 5. Die Normalstoffe fügen sich zwanglos diesem Bilde vom Verh. der permanenten Gase ein. Der Unterschied beider ist nicht quantenhaft. Er besteht, abgesehen von der Temp.-Abhängigkeit von b in einer etwas größeren Temp.-Abhängigkeit der VAN DER WAALSSchen Anziehung bei den Normalstoffen; doch ist diese immer noch viel kleiner, als bisher angenommen wurde. — 6. Die Vers., die VAN DER WAALSSche Anziehung auf Grund der Vorstellung zu deuten, daß die Moleküle räumlich begrenzte Mehrfachpole im Sinne der alten Quantentheorie sind, führen zu großen Abweichungen von der Erfahrung. Insbesondere steht die Annahme, daß bei mehratomigen Stoffen die Anziehung bei mittleren u. tiefen Tempp. wesentlich auf Orientierung der Molekeln beruhe, im Widerspruch zu der weitgehenden Korrespondenz zwischen ein- u. zweiatomigen Stoffen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 77—114. Jan. Berlin, Univ., phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

James A. Beattie und Oscar C. Bridgeman, *Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten*. Namentlich in bezug auf das mitgeteilte Zahlenmaterial u. die theoret. Grundlagen ausführlicher als C. 1927. II. 1230 u. 1929. I. 853. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 63. 229—308. Dez. 1928. Cambridge Mass. Mass. Inst. of Technology.) W. A. ROTH.

Evald L. Skau und Blair Saxton, *Die Beziehungen zwischen Gefrierpunkt und Löslichkeit bei geometrischen Isomeren*. I. Die β -Chlorcrotonsäuren. Ist N_A der Molenbruch der bei T^0 aus der Lsg. auskristallisierenden Komponente A, ΔH_A ihre molekulare Schmelzwärme bei der Temp. T , so gilt in idealen Lsgg.:
$$\frac{d \log N_A}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_A}{4575}$$

Das ideale Gesetz wird nur bei Mischung von zwei sehr ähnlichen Komponenten gelten, die aber keine Mischkristalle bilden sollen. In dem von MORRELL u. HANSEN (Journ. chem. Soc., London 85 [1905]. 1520) studierten System Crotonsäure-Isocrotonsäure scheint ein idealer Fall vorzuliegen, falls man die neu bestimmte Schmelzwärme der reinen Crotonsäure beim F. (71,4°) 3100 cal (3695—13,56t + 0,0736t²; LYNN, Diss. Yale Univ. 1925) benutzt. — Die Vf. untersuchen das ähnliche System β -Chlorcrotonsäure- β -Chlorisocrotonsäure. F. der β -Chlorcrotonsäure 93,6°, der β -Chlorisocrotonsäure 60,5°. Die Mischungen befinden sich mit einem Thermolement in einem dünnen, durch h. Luft außen beheizten Reagenzglas, das in einem kleinen Dewargefäß hängt;

dies ist von einem elektr. beheizten u. mit Thermoelement versehenen Cu-Mantel umgeben, der in einem versilberten Weinholdbecher steht. Das System ist innerhalb der Versuchsfehler ungefähr ideal. *Lösungswärme* pro Mol. β -Chlorcrotonsäure 5,22 kcal, pro Mol. β -Chlorisocrotonsäure 4,12 kcal; *Schmelzwärmen*, aus spezif. Wärmen abgeleitet, 4,95 kcal für 1 Mol. β -Chlorcrotonsäure, 3,30 kcal für 1 Mol. β -Chlorisocrotonsäure. Der Temp.-Koeffizient der Schmelzwärmen ist für beide Isomere fast derselbe. Der Unterschied zwischen den Lösungs- u. Schmelzwärmen übersteigt die Versuchsfehler ($\pm 0,1$ kcal) erheblich. Bei der β -Chlorisocrotonsäure tritt beim Abkühlen nach *eutekt. Punkt* (41,5°) keine instabile Modifikation auf. Die Ursachen der kleinen Abweichungen vom idealen Fall werden diskutiert (kleiner Betrag von Mischungswärme u. kleine Volumänderung beim Mischen der Fl.?). Komplexe oder Mischkristalle treten nicht auf. Vielleicht geben weniger polare Isomere idealere Verhältnisse. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2693—2701. New Haven, Conn.) W. A. ROTH.

O. Fuchs, *Zur Existenz einiger azeotroper Gemische*. Im Gegensatz zu den Angaben von TH. HANOTTE (C. 1926. II. 739), der aus dem Gemisch *Methylacetat-W.* den Ester bei der Dest. W.-frei erhielt, stellte Vf. fest, daß das Methylacetat aus dem Gemisch bei einem Siedepunkt, der 0,6—0,7° unter dem des reinen Esters lag, mit einem W.-Geh. von 12—13 Mol.-% destillierte. Bei Unters. des azeotropen Gemisches CH_3OH -*Äthylacetat* ergaben die Verss., abweichend von LECAT, bei einem Gemisch mit 43 Gew.-% CH_3OH für die 40°-Isotherme den Maximaldampfdruck (300 mm). Das von LECAT angegebene ternäre azeotrope Gemisch CH_3OH -*Aceton-Methylacetat* schien nicht zu existieren, da sich die Zus. beim Fraktionieren dauernd änderte. Aus den Versuchsergebnissen ließ sich bei der außerordentlich schwierigen Trennung dieses ternären Gemisches nur der Schluß ziehen, daß unter bestimmten Bedingungen die erste Fraktion CH_3OH -Methylacetat acetonfrei erhalten werden könnte. (Chem.-Ztg. 51. 402. 1927. Konstanz, Lab. d. Holzverkohlungs-Industrie A.-G.) POETSCH.

P. W. Bridgman, *Die Kompressibilität und der Druckkoeffizient des Widerstandes von Zirkon und Hafnium*. Das Hf-Stück (2 mm Durchmesser, 2,6 cm lang, 0,00112 Ohm) bestand aus mehreren Kristallen, daher waren die Kompressibilitätsmessungen etwas unregelmäßig. — *Zirkon*: bei 30° $-dV/V_0 = 10,97 \times 10^{-7} p - 7,44 \times 10^{-12} p^2$; bei 75° $-dV/V_0 = 11,06 \times 10^{-7} p - 7,80 \times 10^{-12} p^2$ ($p = \text{kg/qcm}$); bei 30° $dW/W_0 = -4,31 \times 10^{-7} p + 6,5 \times 10^{-12} p^2$; bei 75° $dW/W_0 = -6,01 \times 10^{-7} p + 5,8 \times 10^{-12} p^2$. Der Druckkoeffizient des Widerstandes ist ungewöhnlich klein. Der spezif. Widerstand bei 30° ist $49,2 \times 10^{-6}$, der Temp.-Koeffizient zwischen 0 u. 100° 0,00403. — *Hafnium*: bei 30° $-dV/V_0 = 9,01 \times 10^{-7} p - 2,37 \times 10^{-12} p^2$; bei 75° $-dV/V_0 = 8,81 \times 10^{-7} p - 2,37 \times 10^{-12} p^2$. Das zweite Glied ist wahrscheinlich etwas zu klein gefunden; bei 30° $dW/W_0 = -10,0 \times 10^{-7} p$; spezif. Widerstand bei 30° $35,7 \times 10^{-6}$, Temp.-Koeffizient zwischen 0 u. 100° 0,00398. — Bei obigen Angaben ist angenommen, daß die Kompressibilität in allen Richtungen gleich ist. Obige Kompressibilitäten von Hf u. Zr passen gut in das period. System. Der Einfluß des Druckes auf den Widerstand steht, wie auch die Zahlen für Hf zeigen, in keinem direkten Zusammenhang mit der Kompressibilität. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 63. 347—50. Dez. 1928. Cambridge, Mass. Harvard Univ., Jefferson Phys. Lab.) W. A. ROTH.

E. Rüchardt, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von C_p/C_v* . Setzt man ein LEYBOLDSches Präzisionsglasrohr mit genau passender Stahlkugel auf eine 5—6 l fassende Gasflasche, so führt die Kugel wenig gedämpfte Schwingungen von ca.

1 Sek. Periode aus. Aus der Periode kann C_p/C_v abgeleitet werden: $k = \frac{4\pi^2 m V}{q^2 p T^2}$,

wo m die M. der Kugel, V das Vol. der Flasche + unterem Rohrteil, q der Querschnitt der Röhre, p der Druck in der Flasche, T die Schwingungsdauer der Kugel ist. Vf. findet für *Luft* 1,39 statt 1,40, für CO_2 1,27 statt 1,30. Vorlesungsverg.!(Physikal. Ztschr. 30. 58—59. 15/1. München, Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH.

W. Swietoslawski, *Über die Eliminierung systematischer Fehler bei älteren thermochemischen Daten. Eine Erwiderung an P. E. Verkade und J. Coops jun.* VERKADE u. COOPS (C. 1928. II. 626) unterscheiden nicht zwischen den Arbeiten des Vfs., in denen er Korrekturfaktoren angibt, u. denen, wo er nur die Homogenität der älteren Zahlenwerte untersucht u. nur provisor. Faktoren angibt. Vf. weist auf seine frühere Antwort (C. 1928. II. 2443) hin u. betont die Nützlichkeit seiner krit. Forschungen seit 1917. Es wäre Unrecht, wenn man alle früheren Messungen rettungslos verwerfen wollte. Allerdings sind viele Messungsreihen inhomogen oder durch nicht eliminierbare,

zufällige Fehler beeinträchtigt (STOIMANN, SCHMIDLIN, LEMOULT). VI. hat oft betont, daß weitere vergleichende Messungen nötig seien. Die Zahlen von RICHARDS, SWARTS, ZUBOW u. VALEUR sind in Zusammenarbeit mit den Forschern selbst umgerechnet worden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 1—6. 15/1. Warschau, Phys.-chem. Inst. Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

Ernst Cohen und J. Kooy, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie*. XII. *Die Lösungswärme*. I. (XI. vgl. C. 1929. I. 1313.) Schon PERSON u. BERTHELOT-ILOSVAY hatten gefunden, daß die Lösungswärmen von Salzen von deren Vorgeschichte abhängt. COHEN-HELDERMANN-MOESVELD hatten die alten Erfahrungen an CdJ_2 bestätigt (C. 1924. II. 3). Jetzt werden K_2SO_4 , KNO_3 , Ti_2SO_4 , KCl u. NaCl untersucht: Best. der Lösungswärme isotherm. bei 20,00° durch elektr. Kompensation der negativen Wärmetonung in dem früher verwendeten, hier nochmals beschriebenen Calorimeter, dessen Wasserwert nur approximativ bekannt zu sein braucht. Ein ausführliches Beispiel (KNO_3) wird gegeben.

K_2SO_4 : Kritik der vorliegenden Zahlen. — Konz. der Endlsg. K_2SO_4 , 400 H_2O ; Dauer eines Vers. 50 Min. Lösungswärme für ein Mol. $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ $-6,284 \pm 0,004$ kcal. Beim Schmelzen entweicht ein wenig SO_3 ; beim Abschrecken der Schmelze erhält man kleinere Lösungswärmen, die nicht durch die geringfügige Zers. zu erklären sind. Der geringe Alkaligeh. verzögert die Umwandlung von $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ in $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$; Stabilisieren mit wenig W. u. Trocknen bei 300° führt sofort zu der Lösungswärme des α -Salzes, die sonst erst nach Monaten wieder erreicht wird. Bildet sich (z. B. beim Schmelzen im elektr. Ofen oder unter Überleiten von SO_3) kein Alkali, so findet man sofort $-6,284$ kcal. oder nur geringe Abweichungen. Schreckt man auf etwa 700° erhitztes K_2SO_4 in Eis ab, so beobachtet man ebenfalls eine kleinere Lösungswärme (Differenz bis zu 50 cal., bei alkalihaltigem Salz bis zu 500 cal.). — KNO_3 : Endlsg. KNO_3 , 200 H_2O . Temp. 20,00°; Dauer des Vers. 28 Min. Reines $\alpha\text{-KNO}_3$ gibt die Lösungswärme $-8,336 \pm 0,002$ kcal. Die Stabilisierungsgeschwindigkeit des festen KNO_3 ist groß, so daß nur geringe Abweichungen von obigem Wert auftreten. Vergleiche mit ROTH (C. 1927. II. 2382) ergeben für 20,5° u. KNO_3 , 350 H_2O kleinere Werte ($-8,426$ kcal. gegen $-8,518$; die kleineren sind die richtigen! Anm. des Ref.). — Ti_2SO_4 : Endlsg. Ti_2SO_4 , 3200 H_2O , 20,0°, 45 Min. Versuchsdauer, Unsicherheit doppelt so groß als bei den ersten beiden Salzen. D_{30}^{20} 6,77. Die Lösungswärme des gewöhnlichen rhomb. Ti_2SO_4 ist $-7,940 \pm 0,060$ kcal. Umkrystallisieren unter Abschrecken, Umkrystallisieren aus Pyridin-W.-Gemisch gaben keine Andeutung von Allotropie, wohl aber Fällungen mit stark gekühltem A. oder Methylalkohol, wo Unterschiede bis zu 260 cal. pro Mol. auftreten ($-7,674$ kcal.); Erwärmen auf 160° führt wieder zu n. Werten. Die Vergrößerung der Oberfläche kann die Differenz nicht erklären. — Bei KCl u. NaCl können die Vff. die von BERTHELOT u. ILOSVAY beobachteten Schwankungen der Lösungswärme nicht finden (vgl. ebenso bei E. LANGE u. DÜRR, C. 1926. I. 2544), dennoch können die alten Beobachtungen richtig sein. Die in der Literatur vorhandenen Werte differieren stark. — Endlsg. KCl , 200 H_2O , 20,00°, $-4,373 \pm 0,002$ kcal.; bei 25° $-4,191 \pm 2$ kcal.; Temp.-Koeffizient 36,4 cal. pro Grad. — NaCl : Auch hier streuen die bisher vorliegenden Werte, wenn auch weniger stark als bei KNO_3 , K_2SO_4 u. KCl . — Endlsg. NaCl , 100 H_2O ; bei 20,0° $-1,100 \pm 0,004$ kcal., bei 25° $-0,965 \pm 0,002$ kcal. Temp.-Koeffizient 27 cal. pro Grad. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 139. 273—350. Dez. 1928. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Jakowlew, *Synthese und Eigenschaften kolloidaler Hydroxyde aus metallischem Aluminium und Magnesium*. I. Mitt. Die Sole wurden durch Einw. von dest. W. auf Al- u. Mg-Pulver in Anwesenheit von Hg hergestellt u. auf ihre Absorptionsfähigkeit in bezug auf verd. (0,01—0,8-n.) Na-Tartratlg. untersucht. Ungeachtet der großen Dispersität (45—64 μm) war die Absorption der aus metall. Al gewonnenen Sole geringer als die der nach GREM aus $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hergestellten. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1551—55. 1928.)

ANDRUSSOW.

A. Boutaric und M. Dupin, *Einige Bemerkungen über die Flockung von Goldsolen*. (Vgl. C. 1929. I. 728.) Die Verss. wurden mit einem Goldsol durchgeführt, das nach ZSIGMONDY durch Red. einer Lsg. von AuCl_3 mit Formaldehyd gewonnen wurde. Die Flockung ist von einer Farbänderung begleitet. Die Unters. der Änderung der Undurchsichtigkeit im Roten ergibt, daß die Undurchsichtigkeit mehr

oder weniger langsam zunimmt, ein Maximum erreicht u. dann wieder abnimmt. Die zur Erreichung dieses Maximums erforderliche Zeit bei steigenden Elektrolytmengen läßt sich nicht genau bestimmen. Bei kleinen Elektrolytmengen flockt nicht alles Au aus; nach dem Absetzen des ausgeflockten Au hat das Sol eine rosa Farbe. Die ausgeflockte Au-Menge nimmt mit der Konz. des Elektrolyten zu u. wird vollständig ab einer bestimmten Elektrolytmenge. Die Erscheinung der period. Flockung tritt auch bei Au-Solen auf durch Th-, Al- u. Fe-Chlorid. Eine Tabelle bringt die hierfür gefundenen Konz. a , b , c , wobei die eine Flockungszone bei Elektrolytmengen zwischen a u. b , $b > a$ erfolgt, die andere bei Elektrolytmengen $> c$, wo $c > b$. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 28—29. Jan.) K. WOLF.

A. Dumanski und P. Scherschnew, *Schützende Wirkung von Kieselsäure- und Zinnhydroxydsolen auf kolloidales Silber*. Durch Red. verd. AgNO_3 -Lsgg. mittels schwach alkal. ($\text{pH} = 10,4$ — $11,2$) Formalinlsgg. wurde kolloidales Silber verschiedener Dispersität u. Farbe hergestellt u. der Dialyse unterworfen. Im Beisein von kolloider Kieselsäure bzw. Zinnhydroxyd sind die Ag-Sole viel stabiler, einheitlicher in der Farbe u. besitzen höhere Dispersität. Die *Lichtabsorption* (500 — $725 \text{ m}\mu$) hat für ungeschützte Ag-Sole ein Maximum bei 550 — $580 \text{ m}\mu$, das für geschützte Ag-Sole nach dem Ultraviolett verschoben ist. Bei ungeschützten Ag-Solen hoher Dispersität ist der Verlauf der Absorptionskurve analog dem bei geschützten. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60. 1593—1600. 1928. Woronesch, Landw. Hochsch.) ANDRUSSOW.

L. J. Weber und Hans Neugebauer, *Theoretische Betrachtungen über das Traube-Whangsche Phänomen*. Das in der Arbeit von J. TRAUBE u. S. H. WHANG (C. 1929. I. 210) beobachtete Phänomen, daß bei kleinen Geschwindigkeiten u. Drucken W. in Capillaren mit einer Wandschicht von polaren oberflächenaktiven Stoffen eine um ein mehrfaches erhöhte Durchflußgeschwindigkeit hat als in Capillaren ohne polare Wandschicht, wird von Vff. theoret. erklärt u. rechnerisch erfaßt. — Vff. gehen von der Überlegung aus, daß die an der Wand adsorbierten W.-Moll. unter der Wrkg. einer Kraft K eine tangential zur Wand gerichtete Geschwindigkeit $u = K \cdot B$ erhalten, wobei B von dem im Sekundenmittel wandernden Bruchteil der Moll. abhängt u. sich aus dem Anziehungsgesetz Wandschicht-W. berechnen läßt. — B , als Ausdruck der freien Beweglichkeit in der Adsorptionsschicht, wird mit der die Homogenität des Adsorptionfeldes in tangentialer Richtung steigernden Polarität der Wandschichtmoll. wachsen. — In der HELMHOLTZschen Formel für die Viscosität ist der „Gleitkoeffizient“ λ durch $B \cdot \eta$ zu ersetzen. Mit Hilfe dieser Gleichung werden aus den in der TRAUBE-WHANGschen Arbeit angegebenen Zahlen die Beweglichkeiten B des W. der Adsorptionsschicht an den verschiedenen wandschichtbildenden Stoffen berechnet. Die Beweglichkeiten geben ein Maß für die Polarität der Stoffe. — Vff. geben eine Korrektur der STOKESSchen Formel der Fallgeschwindigkeit durch Einführung des Faktors $B \cdot \eta$, u. heben die Wichtigkeit des TRAUBE-WHANGschen Phänomens für alle Fälle, in denen eine Substanz sich reibend in einer anderen bewegt, hervor. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 161—68. Nov. 1928. Berlin, Kolloidchem. Lab. d. Techn. Hochsch.) COHN.

Eligio Perucca, *Über die Eigentümlichkeiten von Quecksilberoberflächen*. Im Hinblick auf die Unters. von OLIPHANT (C. 1928. II. 2631) u. BIRUMSHAW (C. 1928. II. 2629) weist Vff. auf seine früheren Veröffentlichungen (C. 1921. III. 281. 1922. I. 492) hin, in denen eine (atomare oder molekulare) Anordnung in der Quecksilberoberfläche begründet wurde. (Philos. Magazine [7] 7. 418—19. Febr. Torino.) LOR.

A. Frumkin und A. Obrutschewa, *Die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers. Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von K. Bennewitz und A. Delijannis*. Vff. schreiben die von BENNEWITZ u. DELIJANNIS (C. 1927. I. 1795) gefundenen Diskrepanzen der Maxima der nach der Tropfenmethode u. der mit einem Capillarelektrometer aufgenommenen Elektrocapillarkurven dem Umstande zu, daß die genannten Vff. die Potentiale von tropfendem Hg mit dem von ruhendem Hg verglichen haben, aber bei sehr kleinen Hg-Konz. das Potential des tropfenden Hg sehr stark mit der Tropfgeschwindigkeit variiert. — Vff. wiederholen die Verss. von BENNEWITZ u. DELIJANNIS mit der Änderung, daß sie zwecks Tropfenausbildung bei konstantem Potential das tropfende Hg mit dem ruhenden Hg leitend verbinden. Sie finden im untersuchten Intervall einen gleichmäßigen Anstieg des Tropfengewichts mit fallender Hg-Ionenkonz. ohne Maximabldg. — Bei geeigneter Wahl des Maßstabes decken sich die mittels eines Capillarelektrometers bestimmten Werte der Oberflächenspannung des Hg in 0,1-n. KNO_3 -Lsg. mit der Kurve des Tropfengewichts, so daß es für die Auf-

nahme der Elektrocapillarkurven belanglos erscheint, ob die Hg-Ionenkonz. durch chem. Mittel oder durch Polarisation variiert wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 246—50. Nov. 1928. Moskau, KARPOV-Inst. f. Chem.) COHN.

H. Freundlich und **K. Söllner**, *Zur Erklärung des „elektrocapillaren“ Becquerelphänomens.* Als „elektrocapillares“ Becquerelphänomen wird die Erscheinung bezeichnet, daß bei Trennung einer Metallsalzlsg. durch eine poröse Wand von einer Lsg., welche mit den Metallionen einen wl. Nd. bildet, auf der Seite des Metallsalzes eine Metallabscheidung auftritt. — Vff. finden, daß dieses Phänomen durch Kreisströme, welche die Konzentrationskette zwischen beiden Lsgg. hervorruft, bedingt ist. Und zwar muß die EK. der Konzentrationskette größer sein, als die zur Metallabscheidung notwendige Zersetzungsspannung. Von letzterer hängt es auch ab, welches Anion auf der anderen Seite der Membran abgeschieden wird. Die Berechnung der EK. u. Zers.-Spannung bei Kupplung von verschiedenen Metallsalzen mit Na₂S-Lsg. bestätigt diese Auffassung. — An den Systemen AgNO₃-KOH u. CuSO₄-KOH ist in reinen Lsgg. die Zers.-Spannung zu hoch, wird aber durch Zusatz von Depolarisatoren zur Lauge (PbO beim Ag u. Traubenzucker beim Cu) so weit herabgesetzt, daß auch hier Metallabscheidung auftritt. — Eine weitere notwendige Bedingung für das Auftreten des Becquerelphänomens ist die metall. bzw. halbmetall. Leitfähigkeit des wl. Metallnd., da anderenfalls die zur Metallabscheidung führenden Kreisströme sich nicht ausbilden können. Es konnte so gezeigt werden, daß infolge der fehlenden metall. Leitfähigkeit der beim Lösungs paar CuSO₄-K₂Fe(CN)₆ gebildeten Cu₂Fe(CN)₆-Membran keine Cu-Abscheidung auftritt. Letzteres trennt auch das Becquerelphänomen scharf von der Elektrostenolyse, welche ja auch an Ferrocyanokupfermembranen zu beobachten ist, u. für die wohl höhere Potentialgefälle maßgebend sind. — Besonders schön konnten Vff. das Phänomen an dem Lösungs paar AgNO₃-Lsg.-Na₂Se-Lsg. zeigen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 138. 349—56. Dez. 1928. Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) COHN.

Hajime Isobe, *Das Adsorptionsvermögen von sauren, neutralen und alkalischen Erden und der Dampfdruck des an sie adsorbierten Wassers.* Es wird gefunden, daß das Adsorptionsvermögen neutraler japan. Erden für Luftfeuchtigkeit am höchsten ist. Durch Neutralisation saurer Erden mit Natriumsilicat bzw. alkal. Erden mit AlCl₃ kann deren Adsorptionsvermögen erhöht werden. — Auch die Wasserdampfcurven bei variierenden Tempn. weisen für die verschiedenen Erden charakterist. Unterschiede auf. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 106—09. Nov. 1928.) COHN.

N. B. Guerrant und **W. D. Salmon**, *Über einige Faktoren, die die Adsorption von Chinin, Oxalat und Glucose durch Fullererde bedingen.* Verschiedene Sorten von Fullererde haben eine verschiedene Adsorptionsfähigkeit, die [H⁺] spielt besonders für die Adsorption von Elektrolyten eine wichtige Rolle. Erhitzen von Fullererde bei Rotglut (30 Min. lang) verändert die Adsorptionskraft für Oxalat u. Glucose nur wenig. Mit h. HCl behandelte Erde adsorbiert nur halb so viel Chinin u. nur 1/6 so viel Oxalat wie unbehandelte Erde, die Adsorption der Glucose wird dabei wenig beeinflusst. (Journ. biol. Chemistry 80. 67—89. Nov. 1928. Auburn, Lab. of Animal Nutrition, Alamba Polytechnic Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Ashutosh Ganguli, *Über die hydrolytische Adsorption an Huminsäure.* Bei der Adsorption verschiedener Elektrolyte (NaCl, KCl, BaCl₂, AlCl₃, K₂SO₄) an Huminsäure ist die elektrometr. gemessene [H⁺] nach erfolgter Adsorption direkt proportional der Konz. des Elektrolyten (bezogen auf gleiche Mengen Huminsäure). Die Adsorption ist also hydrolyt. Als Mechanismus der Adsorption wird vorgeschlagen: Huminsäure + KCl + n H₂O = [Huminsäure, n H₂O, K]Cl u. [Huminsäure, n H₂O, K]Cl + H⁺ + OH⁻ ⇌ [Huminsäure, n H₂O, K]OH⁻ + HCl. Das Kation ist also fest gebunden in der Doppelschicht, während das Anion durch elektrost. Anziehung in der beweglichen Schicht gehalten ist, daher gegen das stärker negative OH⁻ leicht ausgetauscht werden kann. — Der Einfluß der Wertigkeit macht sich so bemerkbar, daß bei gemeinsamem Anion Al > Ba > K > Na, u. bei gemeinsamem Kation SO₄⁻² > Cl⁻ adsorbiert wird. (Philos. Magazine [7] 7. 317—22. Febr. Calcutta, Univ., Phys.-chem. Laboratorium.) LORENZ.

B. Anorganische Chemie.

Alfred Stock und **Erich Pohland**, *Borwasserstoffe.* XII. *Zur Kenntnis des B₁₀H₁₄.* (XI. vgl. Stock, C. 1926. II. 2546.) Die Verarbeitung von 6 g B₄H₁₀ (vgl. XI. 1.

STOCK, SIECKE u. RITTER, C. 1924. I. 2032) hatte fast $1\frac{1}{2}$ l B_2H_6 -Gas u. ca. 400 mg $B_{10}H_{14}$ geliefert; die Rohre blieben nach Entnahme des B_2H_6 u. des unveränderten B_4H_{10} 4 Jahre evakuiert stehen. Beim Öffnen enthielten sie an Flüchtigem außer $B_{10}H_{14}$ nur etwas H_2 u. eine kleine Menge B_3H_9 , ferner einige Zehntel g des gelben nichtflüchtigen Hydrids, während sich das nichtflüchtige farblose Hydrid nur in sehr geringer Menge fand. Das gelbe, nach Extraktion mit CS_2 zurückbleibende, sehr feuchtigkeitsempfindliche Prod. ist kaum l. in CS_2 , Bzl., PAe., Ä., Chlf. u. CCl_4 ; von A., Aceton u. Pyridin wird es mit gelber bis roter Farbe ziemlich gut aufgenommen, wobei es aber den Anschein hat, als ob ein Gemisch mehrerer Stoffe vorliegt. Aus der Pyridinlsg. lassen sich beim Eindunsten vielleicht einheitliche, stark doppelbrechende gelbe Krystalle gewinnen, die bis 200° erhitzt, zurückgehaltenes Pyridin abgeben u. sich ohne zu schmelzen zersetzen, indem spurenweise H_2 u. etwas flüchtiges Borhydrid entstehen; der Rückstand ist noch in Pyridin, nicht mehr in A. l. — Unters. des erhaltenen B_3H_9 (fast rein): 0° — Tension 67,8 mm; F. -51° ; Mol.-Gew. aus DD. 62,6. Vff. stellen daraus die schon früher beschriebene salzartige Verb. $B_5H_9 \cdot 4 NH_3$ dar, die bei 3-std. Erwärmen im Einschlußrohr auf 200° an flüchtigem H_2 u. das in der Kälte schön krystallisierende $B_3N_3H_6$ (vgl. STOCK, POHLAND u. MARK, C. 1926. II. 2545) lieferte. — Unters. des durch fraktionierte Kondensation gereinigten $B_{10}H_{14}$: F. $99,6-99,7^\circ$. Dampfdruckformel: $\log p = -3218,5 \cdot 1/T + 1,75 \log T - 0,005 \cdot 372 T + 7,4106$; daraus Kp_{760} ca. 213° ; Verdampfungswärme beim Kp. 10 600 cal., beim absol. Nullpunkt 14 700 cal.; TROUTONSche Konstante 21,8. Beim Erhitzen auf ca. 170° beginnt allmählich leichte Zers. D. des festen $B_{10}H_{14}$ bei 99° 0,92, des geschmolzenen bei 100° 0,78 Mol.-Gew. aus DD. 122,9. Nach vielmonatigem Aufbewahren bei Zimmertemp. im Vakuum keine Anzeichen von Zers. Bei 48-std. Erwärmen im evakuierten Einschlußrohr auf 200° nur geringe Zers., bei weiterem 24-std. Erhitzen auf 250° weitgehender Zerfall, wobei eine amorphe, gelbe, nichtflüchtige, in CS_2 unl. Substanz, etwa der Zus. $B_{10}H_6$ entsteht, die bei 15-std. Erwärmen mit W. auf 100° unter Entw. von H_2 eine gelbe Lsg. liefert. Die gelbe Lsg. hinterläßt beim Eindampfen bei Zimmertemp. einen gelblichweißen Rückstand, der sich in W. u. NaOH wieder mit gelber Farbe löst. Die Lsg. red. $KMnO_4$, aber weder Cu(II) noch Ni(II); beim Ansäuern Zers. unter H-Entw. u. Entfärbung. Luft u. O_2 wirken bei Ausschluß von W. auch bei tagelangem Erwärmen auf $50-60^\circ$ auf $B_{10}H_{14}$ nicht ein; beim Erhitzen von 14 mg $B_{10}H_{14}$ mit 43 ccm O_2 in einem 75 ccm-Einschmelzrohr auf 100° heftige Explosion. In W. unl. Bei Zimmertemp. nur sehr langsam hydrolysiert, bei 100° nach 36 Stdn. prakt. vollständig. Anwesenheit von Luft beschleunigt die Hydrolyse. Bei Hydrolyse mit W.-Überschuß treten keine anderen Borhydride auf; bei Einw. von wenig W. auf überschüssiges $B_{10}H_{14}$ trat dagegen vorübergehend eine dem W. an Flüchtigkeit gleichende B-Verb. auf. NaOH löst reinen $B_{10}H_{14}$ farblos. Die Lsg. entwickelt anhaltend H_2 ; beim Ansäuern trübt sie sich erst, wird bald wieder klar, wobei Borwasserstoffgeruch auftritt u. starkes Reduktionsvermögen gegen $KMnO_4$ bestehen bleibt. — $B_{10}H_{14}$ bindet in der Kälte 6 NH_3 locker, gibt sie aber bei Zimmertemp. wieder ab; in der Hitze komplizierte Rk. unter H-Entw. ohne Bldg. von $B_3N_3H_6$. Bei 16-std. Erhitzen von $B_{10}H_{14}$ mit NH_3 auf 120° verlief die Rk. wahrscheinlich im wesentlichen gemäß: $B_{10}H_{14} + 3 NH_3 = B_{10}H_{11}(NH_2)_3 + 3 H_2$; das feste Rk.-Prod. löste sich in NaOH ohne H-Entw. unter Freiwerden von NH_3 . Die Lsg. reduzierte $KMnO_4$ u. gab nach dem Ansäuern (nur schwache H-Entw.) mit Cu(II)-Lsg. einen braunroten Nd. Bei 110-std. Erhitzen von $B_{10}H_{14}$ mit NH_3 auf 170° überzog sich das ganze Rohr mit einem weißen Beschlag; Gesamtrk.: $B_{10}H_{14} + 8,5 NH_3 = B_{10}N_{8,5}H_{12,3} + 13,6 H_2$, wohl unter Spaltung des B_{10} -Mol. Ein Teil des Rk.-Prod. löst sich beim Kochen mit W., ein anderer erst in NaOH unter Freiwerden von NH_3 ; beide Lsgg. reduzieren $KMnO_4$, aber nicht mehr Cu(II). Elektrolyseverss. mit der Lsg. des $B_{10}H_{14}$ in fl. NH_3 ergeben, daß diese Elektrolytcharakter haben muß. — HCl reagiert auch bei 100° u. in Ggw. von $AlCl_3$ nicht mit $B_{10}H_{14}$. Dagegen ließ sich $B_{10}H_{14}$ ziemlich leicht jodieren unter Bldg. eines uneinheitlichen, an der Luft rauchenden Prod. der Formel $B_{10}H_{4,5}J_{9,5}$; dunkle, strahlig-krystallin., bei 130° noch nicht flüchtige M. Ein Teil löst sich in CS_2 u. die Lsg. schied beim Konzentrieren Krystalle der Zus. $B_{10}H_{12}J_2$ aus; in Lsg. blieben nicht näher untersuchte höherjodierte Prod. Der in CS_2 unl. Teil des Jodierungsprod. gab an Bzl. nur Spuren freies J ab; Zus. annähernd $B_{10}H_2J_{12}$. $B_{10}H_{12}J_2$ löst sich im Gegensatz zu $B_{10}H_{14}$ in W. u. Lauge unter H-Entw. — Krystallograph. Unters. des $B_{10}H_{14}$ durch Hermann Möller. Rhomb. Symmetrie; Achsenverhältnis a : b : c = 0,6935 : 1 : 0,2728. Röntgenograph. Unters. ergibt einen Elementärkörper mit 8 $B_{10}H_{14}$

mit den Dimensionen $a = 14,46 \text{ \AA}$; $b = 20,85 \text{ \AA}$; $c = 5,69 \text{ \AA}$. Raumgruppe V_h^{21} . Im Krystall müssen 2 Moll. $B_{10}H_{14}$ zu einem Doppelmol. vereinigt sein. — Vff. nehmen an, daß $B_{10}H_{14}$ keine grundsätzlich andere Struktur zukommt als den einfacheren Borhydriden; die vorhandenen quantitativen Abweichungen im Verh. könnten wohl durch die größere Länge der B-Kette erklärt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 90—99. 9/1. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) KRÜGER.

Walther Dilthey und Emil Hölterhoff, *Zur Kenntnis der Kieselsäuren*. (Vgl. DILTHEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 923.) Bei der Einw. von $4\frac{1}{2}$ Moll. Triphenylcarbinol auf 1 Mol. $SiCl_4$ in absol. Ä. bei Zimmertemp. ($12-13^\circ$) fällt allmählich hydrat. SiO_2 in mkr. kleinen, tropfenförmigen, etwas lichtbrechenden Gebilden aus. Dabei entwickelt sich lebhaft HCl. Die Präparate verlieren an der Luft langsam W., nach $\frac{1}{2}$ -std. Trocknen an der Luft betrug der W.-Geh. $26,2-29,6\%$, liegt also über derjenigen einer Metalkieselsäure (23% W.); $Si(OH)_4$ wird auch bei $+2^\circ$ nicht erhalten. Auch bei Anwendung von nur 3 Moll. Triphenylcarbinol auf 1 Mol. $SiCl_4$ wird nicht Metakieselsäure nach der Gleichung: $SiCl_4 + 3(C_6H_5)_3COH = SiO(OH)_2 + HCl + 3(C_6H_5)_3C-Cl$ erhalten, sondern Prodd. mit einem um 1% höheren W.-Geh.. An der Luft oder im Vakuum bis zu einem W.-Geh. von 17% bzw. 13% getrocknete Präparate mit 27% W. nehmen bei der Wiederwässerung nur bis zu 25% W. auf. Vff. schließen, daß das W. in ihren Kieselhydraten nicht Adsorptions- sondern Konstitutionswasser ist, das allerdings nur relativ locker gebunden ist. Die aus Ä. ausfallenden Hydrate sind nicht monomolekular. Die Vergrößerung des Mol. erfolgt wahrscheinlich durch intermolekulare W.-Abspaltung, die über $(HO)_3Si-O-Si(OH)_3$ u. $(HO)_3Si-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_3$ zu $(HO)_3Si-O-[Si(OH)_2]_n-O-Si(OH)_3$ führt. Bldg. langgestreckter Kettenmoll. durch bevorzugtes Wachstum an den Enden könnte entsprechend den Ideen von MEYER die Faserstruktur gewisser Silicate bedingen. In höher sd. Lösungsm. (CS_2 , Chlf., CCl_4 , Bzl) werden wasserärmere Hydrate erhalten; der W.-Geh. ist um so geringer, je höher die Temp. ist u. fällt bei Anwendung von 3 statt $4\frac{1}{2}$ Moll. Triphenylcarbinol, wobei jedoch Ausnahmen von diesen Regeln vorkommen. — Absol. Ä., CS_2 u. CCl_4 werden von $CaCl_2$ prakt. nicht zurückgehalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 24—31. 9/1. Bonn, Univ.) KRÜGER.

H. Staudinger, *Bemerkung zu der Arbeit von W. Dilthey und E. Hölterhoff: Zur Kenntnis der Kieselsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet sich dagegen, daß DILTHEY u. HÖLTERHOFF die von ihm seit Jahren vertretene Anschauung über den Zusammenhang der Faserstruktur mit dem Aufbau aus großen Moll. (vgl. C. 1920. III. 230; STAUDINGER, JOHNER, SIGNER, MIE u. HENGSTENBERG, C. 1927. II. 2662) als Ideen von K. H. MEYER bezeichnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 442. 6/2.) KRÜGER.

Robert Schwarz und Hartmut Richter, *Zur Kenntnis der Kieselsäuren*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1928. I. 172.) Bei Verwendung sowohl von Aceton als auch von A. u. Methylalkohol als Extraktionsmittel verlieren die durch Hydrolyse von $SiCl_4$ oder SiF_4 bei 0° erhaltenen SiO_2 -Gele ihr W. bis auf $\sim 23\%$, d. h. bis auf einen der Polymetakisieselsäure $[SiO_2 \cdot H_2O]_x$ entsprechenden Geh. Entwässerung nach dem Ammoniakverf. (vgl. BILTZ u. ROHLFS, C. 1928. I. 665) ergab das Molverhältnis $SiO_2 : H_2O : NH_3 = 6 : 2,95 - 3,5 : 1,7 - 2,14$. Durch fl. NH_3 wird also eine sekundäre Änderung bewirkt, die als Anhydrierung bis zur Stufe der Disäure aufgefaßt werden kann. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der NH_3 -Extraktion mit denen des Aceton-Verf. beruht auf dem starken Entwässerungsvermögen des fl. NH_3 , beweist aber nichts gegen die Existenz eines Hydrats. Durch Steigerung der Temp. der Hydrolyse werden wasserärmere u. zwar bei 100° auf die Zus. $3 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ stimmende Hydrate erhalten. In letzterem Fall liefern NH_3 -Extraktion u. Acetonverf. fast die gleichen Werte, u. die Menge des adsorbierten NH_3 ist ungewöhnlich gering; dies wird auf den eigenartigen Bau der bei hoher Temp. entstandenen Gele zurückgeführt. — Durch Hydrolyse von $TiCl_4$ bei 0° u. Entwässerung mit Aceton gewonnene TiO_2 -Gele zeigten einen dem W.-Geh. von $TiO_2 \cdot 2 H_2O$ nahekommenen W.-Geh. ($32,5\%$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 31—36. 9/1. Frankfurt a. M., Univ.) KRÜ.

Fusao Ishikawa und Hosaku Murooka, *Untersuchungen an Ammoniumsulfid und Bisulfid*. I. Über die Löslichkeit und den Umwandlungspunkt von Ammoniumsulfid. Es werden Löslichkeiten von Ammoniumsulfid in W. vom kryohydrat. Punkt bis 100° , sowie die Gefrierpunkte einiger ungesätt. Lsgg. bestimmt. — Der Umwandlungspunkt des Monohydrats $(NH_4)_2 \cdot SO_3 \cdot H_2O$ in $(NH_4)_2SO_3$ liegt bei $80,8^\circ \pm 0,2^\circ$. Die Krystalle des Monohydrats neigen, besonders bei langsamer Ausbildg. großer Krystalle, dazu, W. zu okkludieren, ohne daß jedoch diese wasserreicheren Krystalle ($\frac{1}{3}-1\frac{1}{2} H_2O$)

eine definierte höhere Hydratstufe darstellen. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 110—11. Nov. 1928.)

COHN.

Lansing S. Wells, *Reaktion des Wassers mit Calciumaluminaten*. Es handelt sich um die Unters. des Mechanismus der Rk. des W. mit einem hoch Al_2O_3 -Zement (5,09% SiO_2 , 10,92% Fe_2O_3 , 38,98% Al_2O_3 , 1,90% TiO_2 , 40,83% CaO , 0,81% MgO u. 2,83% Unl.) u. den folgenden Calciumaluminaten: $3CaO \cdot 5Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ u. $3CaO \cdot Al_2O_3$. Da der Wasserzusatz zu $3CaO \cdot Al_2O_3$ eine sehr heftige Rk. hervorruft, konnten die Änderungen in der Zus. der sich ergebenden wss. Lsgg. bei diesem Aluminat nicht verfolgt werden. Frühere Unters. zeigten, daß sein Abbinden auf der Bldg. von wasserhaltigem Tricalciumaluminat beruht. Andererseits war es, da die Aktivität der anderen Aluminate u. des Zements gegen W. bedeutend geringer war als die des $3CaO \cdot Al_2O_3$, möglich, den Reaktionsmechanismus bei der Bldg. u. Zers. der metastabilen Calciumaluminatlsgg. zu verfolgen. Im allerersten Reaktionsverlauf geht in jedem Falle ein Teil des Kalks u. Al_2O_3 als das Ca-Salz der einbas. Aluminiumsäure in Lsg. Die Gesamtkonz. dieses Aluminats hängt von der chem. Zus. des wasserfreien Aluminats oder Zements, aus dem es entstanden ist, wie auch von der Rk.-Zeit ab. Die Monocalciumaluminatlsgg. sind jedoch metastabil u. zersetzen sich bald unter Abscheidung eines Teiles des Al_2O_3 u. CaO . Das molekulare Verhältnis des CaO zum Al_2O_3 , die nach der Fällung in Lsg. bleiben, wächst u. war in jedem Fall von einem Anwachsen des p_H von rund 11,1 auf 11,75 begleitet. Gleiche Änderungen finden in den metastabilen Lsgg. statt, wenn sie von der Rk.-Mischung abfiltriert werden. Ein Teil des CaO u. Al_2O_3 wird ebenso gefällt u. es ergeben sich ähnliche „Gleichgewichts“-Lsgg. wie bei denen, wo das Aluminat oder der Zement längere Zeit mit dem W. in Berührung bleiben. In beiden Fällen wird das Gleichgewicht scheinbar erst nach mehreren Wochen erreicht. Die chem. Analysen u. mkr. Unters. des aus den metastabilen Lsgg. abgeschiedenen Materials lassen erkennen, daß wasserhaltige Al_2O_3 u. wasserhaltiges Tricalciumaluminat bei Erreichung des Gleichgewichts ausgeschieden wurden. Die Konst. der in Lsg. befindlichen Aluminate wurde im Lichte früherer Unters. betrachtet, in denen gezeigt worden war, daß Aluminiumhydroxyd ein amphoterer Elektrolyt u. wie eine Säure vor allem monobas. ist. Berechnungen auf Grundlage elektrometr. Messungen u. chem. Analysen ergaben, daß Al_2O_3 in Lsg. als das Ca-Salz der monobas. Aluminiumsäure vorkommt u. daß die Menge des „freien“ Calciumhydroxyds im Überschuß über dieses Salz der bestimmende Faktor des p_H ist. Die Schlußfolgerungen von SLADE, BLUM u. HEYROVSKY, daß Aluminiumsäure eine relativ starke monobas. Säure ist, wurden bestätigt. Es wird in der Arbeit gezeigt, daß die konzentrierteren Monocalciumaluminatlsgg. metastabil sind, da sie in bezug auf die unlöslichere Form der Aluminiumsäure (wasserhaltige Al_2O_3) u. auch auf das wasserhaltige Tricalciumaluminat übersätt. sind. — Eine Unters. wurde auch angestellt über die Änderungen in Aluminatlsgg. bei wachsender Calciumhydroxyd-Konz. Mit steigender Konz. werden größere Teile Gesamt- Al_2O_3 gefällt, bis bei $p_H = 12,0$ oder darüber die Al_2O_3 vollständig aus der Lsg. ausgefällt ist. Etwas CaO wird auch mit dem Al_2O_3 gefällt. Das Mol.-Verhältnis $CaO : Al_2O_3$ in dem gefällten Material steigt mit wachsender p_H . Ein Tetracalciumaluminat der Zus. $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ scheint bei $p_H = 12,0$ gebildet zu werden. — Analoge Änderungen in der Aluminatlsg. werden durch Calciumhydroxyd bewirkt, das durch Hydrolyse von Tricalciumsilicat in solchen Lsgg. in Freiheit gesetzt wird. Die Hydrolyse von β -Dicalciumsilicat scheint durch eine Aluminatlsg. größtenteils unterbunden zu werden. Auch eine Unters. über die elektrometr. Titration von $AlCl_3$ mit $Ca(OH)_2$ wurde angestellt. — Die Al-Fällung als Hydroxyd ist zwischen $p_H = 6,0$ u. 7,5 vollständig, was eine Bestätigung der Schlußfolgerungen von BLUM ist. Merkbare Wiederlösung des Aluminiumhydroxyds findet in Lsgg. mit p_H größer als 9,0 statt. Das Al_2O_3 löst sich bei $p_H = 10,9$ vollständig. Bei höheren Alkalitäten wird ein Calcium-Chlor-Aluminat gebildet. Dies Aluminat kann auch durch die Rk. von $CaCl_2$ mit einer Aluminatlsg. gebildet werden; seine chem. Zus. hängt von der Zus. der Aluminatlsg. u. der Konz. des $CaCl_2$ ab. Übersteigt die Konz. des letzteren 3%, so nähert sich die Zus. des Chloraluminats dem $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Die opt. Eigg. dieser Verb. wurden bestimmt. Barium-Chlor-Aluminat scheint löslicher als das Calciumsalz zu sein. NH_4Cl u. $MgCl_2$ zersetzen Calciumaluminatlsgg. unter Fällung von $Al(OH)_3$ bei NH_4Cl u. einer Mischung von $Al(OH)_3$ u. $Mg(OH)_2$ bei $MgCl_2$. (Bureau Standards Journ. Res. 1. 951—1009. Dez. 1928. Washington.)

WILKE.

Jan Šebor, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Thoriumemanation*. Es wird experimentell

zeigt, daß die Unterschiede zwischen den Werten, die in der Literatur für die Emanation des Thoriums angegeben werden, nicht auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind. Vf. ist der Meinung, daß der Verlauf der Zerfallskurve eine Funktion der Akkumulationszeiten darstellt. Vf. hat seine Verss. mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, mit 48,02% ThO_2 , sowie mit ThX in verschiedener Form ausgeführt. Die Resultate sind in Form von zahlreichen, anschaulichen Tabellen wiedergegeben. (Chemické Listy 22. 521—26. 10/12. 1928.)

GÜNTHER.

H. Remy und A. Lührs, *Über Ruthenhydroxytrichlorid, Ruthentetrachlorid und Ruthentrichlorid*. (Vgl. C. 1928. I. 2921.) Bei der Umsetzung von RuO_4 mit HCl entsteht $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ durch Hydrolyse von RuCl_4 . Diese Hydrolyse findet langsam selbst in mit HCl gesätt. Lsgg. statt, macht aber auch in mäßig verd. Lsgg. halt, wenn 1 Cl durch OH ersetzt ist. Die Cl-Abspaltung kann auch unter gleichzeitiger Red. des Ru erfolgen, gemäß $\text{RuCl}_4 = \text{RuCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$; diese Zers. wird jedoch gerade unter den Bedingungen, wo sie nach Ansicht früherer Forscher beschleunigt werden sollte (Erwärmen bzw. Eindampfen), tatsächlich verhindert, wenigstens wenn das Erwärmen ohne Hindurchleiten eines indifferenten Gases vorgenommen wird. Wurde durch die zu untersuchende Lsg. zunächst bis zum Aufhören der Cl-Abgabe CO_2 geleitet u. dann die Wertigkeit des Ru nach der Zinnchlorürmethode von HOWE (C. 1927. II. 405) — bei reinem Ru^{IV} wird genau 1 Äquivalent SnCl_2 verbraucht — so zeigte sich in einigen Fällen teilweise Red. zu Ru^{III} ; das ganze Ru bleibt jedoch 4-wertig, wenn vor dem Austreiben des Cl die Bedingungen für Hydrolyse geschaffen worden waren. $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ gibt beim Durchleiten von CO_2 kein Cl ab, u. es findet darin auch keine Erniedrigung der Wertigkeit statt. Weitgehende Hydrolyse tritt beim Abdampfen bzw. Erhitzen ein; wird die Lsg. vor dem Eindampfen genügend verd., so bleibt Ru restlos in 4-wertigem Zustande. Nach dem Verf. von KRAUSS u. KÜKENTHAL (C. 1924. I. 1347) entstehen Lsgg., die außer Ru^{III} auch beträchtliche Mengen Ru^{IV} enthalten; häufig überwiegt sogar Ru^{IV} bedeutend. Wenige Male wiederholtes Abrauchen von RuO_4 mit konz. HCl hat auf die Wertigkeit des Ru nur sehr geringen Einfluß. Stärkere Red. erfolgt beim Abrauchen bis zur Trockne oder häufigerer Wiederholung des Abrauchens bis zum Sirup, macht aber stets halt, wenn etwa die Hälfte des Ru zu Ru^{III} reduziert ist. Die Ergebnisse der SnCl_2 -Titration stimmen mit denjenigen der Amalgamtitation überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 200—09. 9/1. Hamburg, Univ.) KRÜGER.

D. Organische Chemie.

Stanislav Landa, *Ein Beitrag zum Studium der langsamen Oxydation der Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1928. I. 1940.) Vf. hat seine Unterss. mit weißem Paraffin, F. 51° u. mit Triakontan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$, durchgeführt. Die langsame Oxydation des Paraffins wurde nach der Methode SCHULZ (Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie 19. 300 u. 20 [1912]. 3) mit Luftsauerstoff unter Erwärmen (280—300°) ausgeführt. Vf. erhielt hierbei: H_2O , gasförmige, in H_2O l. Prodd., fl. Verb., ölige Bestandteile, etwas Asphalt u. Säuren; die letzteren wurden nicht untersucht. Nach Trennung der einzelnen Bestandteile u. durch nachfolgende, fraktionierte Dest. konnte Vf. aus den in H_2O l., fl. Prodd. u. aus den öligen Bestandteilen die folgenden Verb. nachweisen: *Formaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Oenanthaldehyd, Caprylaldehyd, Methylalkohol, A., Aceton u. Methyläthylketon*. Aus dem Vorhandensein der Ketone u. der niederen Alkohole schließt Vf., daß das Paraffin nicht nur normale, sondern auch Kohlenwasserstoffverb. mit verzweigter Kette enthält.

Das Triakontan hat Vf. durch Elektrolyse einer wss.-alkoh. Lsg. des Kaliumsalzes der Palmitinsäure dargestellt. Die Darst. der Palmitinsäure erfolgte nach KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 2256) aus japan. Wachs. Neben dem Triakontan, Kp.₁₄ 301°, F. 66°, entstehen hierbei viele andere Verb., wie z. B. auch das bisher unbekannte *Pentadecylen*, Kp.₁₅ 144—145°. Die langsame Oxydation wurde ebenfalls nach SCHULZ durchgeführt u. ergab: etwas Koksrückstände, ölige Prodd., in H_2O unl. Verb., in H_2O l. Prodd. u. gasförmige Prodd. Von den in H_2O l. Prodd. konnte Vf. nachweisen: *Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure*. Das ölige Prod. wurde fraktioniert destilliert. Aus den fraktionierten Bestandteilen wurden die Säuren mittels Soda entfernt. Aus den beiden höheren Fraktionen bildete sich hierbei bis zu 50% Seife. Vf. beschränkte seine Unterss. auf die erste Fraktion. Die einzelnen Bestandteile dieser Fraktion waren: *Caprylaldehyd, Heptylaldehyd, Valeraldehyd, Butyraldehyd*. Die anderen Fraktionen enthielten gleichfalls hauptsächlich

Aldehyde. Alkohole u. Ketone hat Vf. nicht nachweisen können. (Chemické Listy 22. 294—98. 499—502. 25/11. 1928.)

GÜNTHER.

V. Grignard und Tchëoufaki, *Über die α -Diacetylenkohlenwasserstoffe*. Nach GRIGNARD u. PERRICHON (C. 1926. I. 2912) lassen sich α -Diacetylene, $R \cdot C : C \cdot C : C \cdot R$, durch Einw. von 1 Mol. J auf 2 Moll. einer Acetylen-Mg-Verb., $R \cdot C : C \cdot MgX$, darstellen. Vf. haben diese Rk. weiter untersucht, um die Eigg. des aus 2 dreifachen Bindungen gebildeten konjugierten Systems kennen zu lernen. Das Verf. gibt nur gute Resultate, wenn man die Mg-Verb., welche kein überschüssiges C_2H_5MgBr enthalten darf, unter Schütteln so schnell wie möglich mit der konz. äth. J-Lsg. versetzt so daß eine heftige Rk. eintritt, u. nach kurzem Stehen hydrolysiert. Dargestellt wurden: *Dipentin* oder *Dekadiin*-(4,6), Kp.₁₂ 88°. *Dihexin* oder *Dodekadiin*-(5,7), Kp.₈ 103°. *Diheptin* oder *Tetradekadiin*-(6,8), Kp.₄ 118—119°. *Diphenyldiacetylen* oder *1,4-Diphenylbutadiin*-(1,3), F. 86,5—87°. *Di*-[*asymm. m-xyllyl*]-*diacetylen* oder *1,4-Di*-(2',4'-*dimethylphenyl*)-*butadiin*-(1,3), F. 145,5—146° (l. c. nicht rein erhalten). *Dibenzyl*diacetylen oder *1,6-Diphenylhexadiin*-(2,4), F. 101°. *Diphenäthyl*diacetylen oder *1,8-Diphenyloctadiin*-(3,5), F. 118°. Die aliphat. Diacetylene sind farblose, am Licht gelb werdende Fll. von ziemlich starkem Acetylengeruch. Ihre Mol.-Refrr. sind fast n., dagegen weisen die aromat. Diacetylene starke Exaltationen auf, besonders wenn die Kerne direkt an den dreifachen Bindungen haften. — Sodann wurde die Einw. von J auf $BrMg \cdot C : C \cdot MgBr$ untersucht. Mit 1 Mol. J pro Mol. Mg-Verb. entstehen wenig *Monojodacetylen*, Kp. 32°, u. bis zu 65% *Monojoddiacetylen*, $CH : C \cdot C : CJ$, Kp. 71°, D_{15}^4 1,824, $n_D^{15} = 1,5058$, $EM_D = -0,95$, lichtempfindlich. Mit $\frac{1}{2}$ Mol. J wird nur die Ausbeute verschlechtert u. die Hälfte des Acetylens zurückgewonnen. Mit 1,5 Moll. J erhält man nach Entfernung einer Spur Überschuß mittels Thiosulfat wenig der beiden obigen Verb., ferner das schon von LESPIEAU u. PRÉVOST (C. 1925. II. 1594) beschriebene *Dijoddiacetylen*, F. 101—105° (Zers.), u. *Monojodtriacetylen*, $CH : C \cdot C : C \cdot C : CJ$, Nadeln, F. 52°. Letzteres liefert mit $HgCl_2$ unter Verdrängung des J (l. c.) die Verb. $C_6HCl_2Hg_3$. — Obiges Monojoddiacetylen bildet wie die 1-Jodacetylene (l. c.) ein n. Mg-Deriv., welches durch Eiswasser zu *Diacetylen*, Kp. 9,5—10°, zers. wird. — Erhitzt man Monojoddiacetylen mit dem Mg-Deriv. des Phenylacetylens 3 Stdn. u. hydrolysiert, so erhält man *Phenyltriacetylen*, $C_{12}H_{10}$, schwach aromat. riechende Fl., Kp.₁₈ 52°, D_{18}^{18} 0,9708, $n_D^{18} = 1,534$, keine (!) Exaltation. *HgCl_2*-Verb., $C_{12}H_6Cl_2Hg_3$. — Bei der Hydrolyse des Rk.-Prod. aus $BrMg \cdot C : C \cdot MgBr$ u. 1,5 Moll. J setzt sich ein schweres, dunkles, krystallin. Pulver ab, welches aus reinem C besteht. Derselbe ist offenbar aus mehreren Moll. der Komponenten entstanden, z. B.: $3 C_2Br_2Mg_2 + 3 J_2 = 6 MgBrJ + C_6$. Natürlich ist weitere Assoziation möglich. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 357—61. 28/1.) LB.

Prafulla Chandra Rây und Nirmalendunath Ray, *Tetraäthylphosphoniumnitrit*. Dieses Salz kann direkt aus Tetraäthylphosphoniumjodid (Darst. verbessert) u. $AgNO_2$ erhalten werden, aber die Umsetzung erfolgt nicht glatt, weil das Jodid mit AgJ ein unl. Doppelsalz bildet. Daher führt man das Jodid besser mit Ag_2O in das Hydroxyd über, neutralisiert mit verd. H_2SO_4 , setzt das Sulfat mit der berechneten Menge $Ba(NO_2)_2$ um u. verdampft das Filtrat im Vakuum über H_2SO_4 . *Tetraäthylphosphoniumnitrit*, $(C_2H_5)_4P \cdot NO_2$, ist krystallin., schwach gelblich u. sehr zerfließlich. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 733—34. 31/12. 1928. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

Henry Gilman und J. Merriam Peterson, *Verschiedene quantitative Studien über Organomagnesiumhalogenide*. Es wurde die Einw. von Hitze u. Licht u. das Verb. gegen Stickoxyd, Triphenylmethan u. einige akt. H enthaltende Verb. am *Äthylmagnesiumbromid* untersucht u. weitere Vers. über die Rkk. des Bromids mit Triphenylchlormethan, Triphenylphosphinoxyd u. Phenylallyläther angestellt. Unters. über die Aditionsfähigkeit einiger Organometallverb. an das *asymm. Diphenyläthylen* verliefen negativ.

Versuche. *Äthyl-MgBr* wurde bei verschiedenen Temp. 1 Stde. lang erhitzt. Bei 100 u. 150° fand prakt. keine Zers. statt, bei 200° wurden im Durchschnitt 6,7, bei 300° nach 1 Stde. 14,3, nach 2 Stdn. 17,8% zers. — Erhitzen mit p-Cymol (Kp. 177°) lieferte die Grignardverb. unverändert zurück. Ebenso waren starkes Sonnenlicht oder die Strahlen der Hg-Bogenlampe wirkungslos. — Während bei der Rk. mit Triphenylchlormethan eine 100%ig. Umsetzung stattfand, wurden Diphenyl- u. Triphenylmethan nicht angegriffen. $NaHCO_3$, NO u. Bis-(α -oxybenzyl)-p-tolyllarsin reagierten nicht mit C_2H_5MgBr , Triphenylphosphinoxyd u. Phenylallyläther wurden beim Kochen zu ca. 10 bzw. 5% umgesetzt. — Beim Kochen von *asymm. Diphenyläthylen* mit

Benzyl-, p-Bromphenyl-MgBr u. Phenylcalciumjodid wurde in allen Fällen das Olefin unverändert zurückerhalten, mit überschüssigem C_2H_5MgCl lieferten 15 g der Äthylenverb. 13,3 g unverändert zurück. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 247—50. 15/2. Ames [Jowa, U. S. A.], Jowa State Coll.)

POETSCH.

Arne Fredga, *Über Selencyanpropionsäuren*. I. Vf. beschreibt Darst., Eigg. u. Trennung der Selencyanpropionsäuren voneinander. Die Best. von Selen wurde in einem selbst konstruierten App. durch Verbrennung mit HNO_3 in konz. H_2SO_4 ausgeführt. Ferner wurde noch die durch Zers. der Selencyanpropionsäure entstandene Diselendilactylsäure untersucht.

Versuche. α -Selencyanpropionsäure, $C_4H_5O_2NSe$, aus α -Brompropionsäure u. Selencyankalium u. Zers. des *K-Salzes*, $C_4H_4O_2NSeK$ (hygroskopische Nadeln, sll. in W.) mit verd. H_2SO_4 (vgl. SIMON, Monatsh. Chem. 26 [1905]. 959). Tafeln aus Bzl. F. 69—70°. Sll. in W., A., Ä., Essigester, h. Bzl., unl. in PAe. Zerfließt an der Luft unter Gasentw. u. Bldg. von Diselendilactylsäure. Aus Leitfähigkeitsmessungen von Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° wurde die Affinitätskonstante der Säure im Mittel zu $2,31 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. — Spaltungsvers. mit dem Strychnin- bzw. Chininsalz hatten geringen Erfolg. Dagegen wurde *akt. Selencyanpropionsäure* über akt. Brompropionsäure dargestellt. Sie ist in wss. Lsg. rechts-, in HCl schwach linksdrehend. — *K-Salz der akt. Säure*. Nadeln aus h. A., die sich beim Erkalten in stark doppelbrechende Krystalle verwandeln. Stark rechtsdrehend. — β -Selencyanpropionsäure. Aus β -Chlorpropionsäure u. Selencyankalium bei nachfolgender Einw. von verd. H_2SO_4 . Tafeln oder Prismen aus Bzl. F. 58°. Die Affinitätskonstante der Säure wurde im Mittel zu $1,40 \cdot 10^{-4}$ wie oben bestimmt. — *Diselendilactylsäuren*, $C_6H_{10}O_4Se_2$. Als Kaliumsalze beim Erhitzen des aus α -Brompropionsäure u. Selencyankalium entstandenen Rk.-Prod. auf 90°. Trennung der Isomeren durch fraktionierte Fällung mit Aceton. — *Freie Säure, niedrigschmelzende Form*. Gelbe Krystalle aus CCl_4 , F. 70,5—72,5°. Ll. in W. Geht beim Aufbewahren in wss. Lsg. in die hochschmelzende Form über. — *Freie Säure, hochschmelzende Form*. Schwach grünstichig-gelbe Nadeln aus CCl_4 . F. 107—108°. Zl. in W. Trennung der beiden Formen voneinander durch Auslesen der Krystalle. Vf. bestimmt ferner die Geschwindigkeitskonstante der Zers. der α -Selencyanpropionsäure mittels der damit verbundenen Drehungsänderung. In n. HCl folgt die Drehungsänderung der monomolekularen Formel. In 5,45-n. HCl zeigt die Geschwindigkeitskonstante fallende Tendenz. Wahrscheinlich wirken die Prodd. der Hydrolyse des Cyans hemmend auf die Rk. Vf. nimmt an, daß sich die Rk. folgendermaßen abspielt: $R \cdot SeCN = RSe- + (CN)-$; $2 RSe- = RSe-SeR$; $2 CN- = (CN)_2$, wobei nur die erste Rk. mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 56—69. Febr. Upsala, Labor. f. organ. Chem. d. Univ.)

MEINHARD-WOLFF.

Tsuneo Suzuki und Torao Kurita, *Über einen Versuch, Wasserstoff aus höheren Fettsäuren zu entfernen*. Vf. haben versucht, *Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure* u. ihre Ester unter vermindertem Druck (10—0,1 mm) u. bei relativ niedriger Temp. (Raumtemp. bis 200°, gelegentlich auch 300°) in Ggw. von Katalysatoren (Ni, Pt u. zahlreiche Metalloxyde) zu dehydrieren. Es hat sich aber gezeigt, daß obige Säuren u. Ester unter diesen Bedingungen auch bei 300° prakt. keinen H abspalten. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. Suppl. 9. Nr. 7. 5—6. 20/12. 1928. Tokio.) LINDENBAUM.

D. Holde, W. Bleyberg und I. Rabinowitsch, *Über die sogenannte Arachinsäure und andere hochmolekulare Säuren des Erdnußöls*. Techn. Erdnußölfettsäuren werden durch fraktionierte Hochvakuumdestst., Umkrystallisieren der Säuren bzw. ihrer Ester u. fraktionierte Fällung der Li-Salze verarbeitet. Bei der Unters. der 1. u. letzten Esterfraktionen ergibt sich folgendes: Eine *n-Dokosansäure* (ident. mit *n-Behensäure*) ist zugegen. Daneben finden sich kleine Mengen einer *Heneikosansäure*, deren Einheitlichkeit allerdings noch nicht vollkommen feststeht. In den höchstmolekularen Fraktionen wird eine *Pentakosansäure* nachgewiesen, der jedoch Spuren einer höheren Fettsäure beigemischt sind.

Versuche. Die rohen Erdnußölfettsäuren werden zur Entfernung ungesätt. sowie veresterter Säuren zunächst aus Aceton bzw. 96- u. 90°/ig. A. umkrystallisiert u. h. verseift. Durch Umkrystallisieren der Methylester aus Methanol wird als Hauptanteil eine Fraktion vom F. 48—50° erhalten (die Mutterlauge geben neben fl. Anteilen noch eine Fraktion vom F. 27—28°), die durch fraktionierte Dest. unter Ausschaltung der niedrig sd. Anteile mit hoher JZ. u. anschließendes Umlösen aus A. bzw. Bzl.-A. weiter gereinigt wird. Dieses Estergemisch wird durch Dest. (0,12—0,18 mm) in

4 Fraktionen zerlegt: 36,9 g vom F. 48—50°; 29,7 g vom F. 52—54°; 10,6 g vom F. 55—57°; 3 g vom F. 57—60°. — Die niedrigst-sd. Mylesterfraktion wird verseift u. die Säure noch dreimal dest. (Kp._{0,08} 216—217°; F. 78,2—78,8°) u. die Rückstände vereinigt (F. 735—75°). Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Chlf. wird *n*-Behensäure, C₂₂H₄₄O₂, F. 79,2—80,1°, erhalten; aus den Mutterlaugen kommt eine *Heneikosansäure*, C₂₁H₄₂O₂, F. 68,5—69°, der, wie die fraktionierte Li-Fällung ergibt, noch eine andere Säure in geringer Menge beigemischt sein dürfte. — Die höchstsd. Mylesterfraktion wird analog behandelt. Durch mehrmaliges Umlösen aus Aceton u. fraktionierte Li-Fällung wird das Vorliegen einer anscheinend einheitlichen *Pentakosansäure*, C₂₅H₅₀O₂, F. 78—78,8°, erwiesen; bei der fraktionierten Dest. lassen sich indes auch höherschm. u. höhermolekulare Anteile gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 177—83. 9/1. Berlin, Techn. Hochschule.) W. WOLFF.

W. F. Jakób und **E. Łuczak**, *Beitrag zur Kenntnis der Hydrate (Krystallwassergehalt) von Calciumoxalat*. (Vgl. W. F. JAKÓB, C. 1924. II. 2190. 1926. II. 1774.) Es werden die Bedingungen zur Herst. von Calciumoxalat mit 3 u. mit 2 $\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser beschrieben. Das erstgenannte Salz wurde erhalten, wenn 6 ccm einer $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. Ca(NO₃)₂ oder CaCl₂ in 800 ccm W. von 0° gel., mit 45 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. Natriumcitrat (neutral) vermischt, einen Zusatz von etwa 60 ccm 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. von Ammoniumoxalat innerhalb von 3 Stdn. (etwa 6 Tropfen je Min.) unter ständigem Rühren erhielten. Der krystallin. Nd. wurde abgenutscht, mit k. W., dann mit A. u. Ä. gewaschen: Rhomb. Täfelchen, sehr unbeständig, verlieren über H₂SO₄ aufbewahrt, langsam etwa 2 H₂O, rasch bei 50°. CaC₂O₄ + 2 $\frac{1}{4}$ H₂O wird erhalten, wenn 8 ccm einer $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. Ca(NO₃)₂ oder CaCl₂ mit 300 ccm W. verd., mit 20 ccm einer neutralen $\frac{1}{1}$ -n. Lsg. Natriumcitrat versetzt, auf 45—50° erwärmt, unter ständigem Rühren einen Zusatz von 30 ccm einer 1 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. Ammoniumoxalat innerhalb von 15 Min. (40 Tropfen je Min.) erhielten. Der krystallin. Nd. wird genutscht, mit W., A., Ä. gewaschen: Doppelseitige, abgeflachte Pyramiden, verlieren bei 50—80° $\frac{1}{4}$ H₂O, ebenso beim Aufbewahren über H₂SO₄, während bei 100° ein weiteres Mol. W. entweicht. (Roczniki Chemji 9. 41—48. 1929. Lemberg, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) HOYER.

Kalvoi Venkatakrishna Hariharan, **Kottiazath Narayana Menon** und **John Lionel Simonsen**, *α -Isopropylglutaconsäure*. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 207—14. 1928. — C. 1928. I. 2077.) LINDENBAUM.

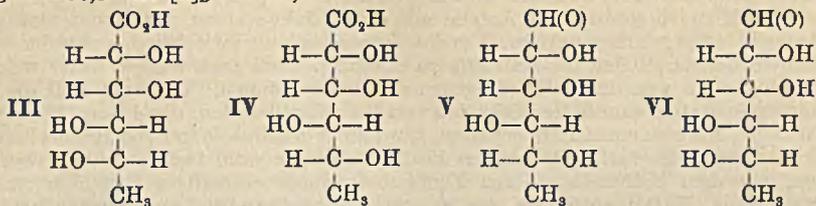
R. Małachowski und **M. Masłowski**, *Untersuchungen über Aconitsäuren*. I. *Stereochemie der Aconitsäuren*. (Roczniki Chemji 9. 49—55. — C. 1929. I. 989.) HOYER.

M. Giedroyciówna, **Z. Jermianowska** und **R. Małachowski**, *Untersuchungen über Aconitsäuren*. II. *Über Konstitution und Bildungsart der Aconitsäureanhydride*. (Roczniki Chemji 9. 56—77. — C. 1929. I. 990.) HOYER.

Emil Votoček und **L. Beneš**, *Die Oxydation der Methylpentonsäuren mit salpetriger Säure und die Reduktionsprodukte des 5-Ketorhamnolactons*. In Anlehnung an die Verss. von KILIANI (C. 1922. I. 946 u. III. 1332), der durch Oxydation der l-Rhamnonsäure zur 5-Ketorhamnonsäure, CH₃·CO·CHOH·CHOH·CHOH·COOH gelangte, oxydierten Vff. die folgenden Lactone: l-Rhamnolacton, Rhodionlacton u. Fukonolacton. Hierbei bildeten sich die Lactone der Ketonsäuren, die in der Wärme die FEHLINGSche Lsg. reduzierten u. mit Jod u. NaOH starke Jodoformldg. hervorriefen. Vff. haben nur das Lacton der Keto-l-rhamnonsäure krystallin erhalten, die beiden anderen Ketonsäuren konnten nicht in reiner Form isoliert werden.

Die günstigste Darst.-Weise des Lactons der Keto-l-rhamnonsäure erreichten Vff. bei der Anwendung von 1 Mol. des Lactons auf 1 Mol. HNO₃ mit möglichst wenig H₂O. Die Ausbeuten betragen in solchen Fällen 61—71,5%. KILIANI (l. c.) glaubte durch Red. des 5-Ketorhamnolactons mit Na-Amalgam einen neuen Abkömmling der Methylpentonsäure mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -84,9^\circ$ bis $-87,7^\circ$, nach 16 Stdn. $[\alpha]_D = -50^\circ$ gefunden zu haben; diese neue Ketonsäure, die KILIANI Guleonsäure nannte, sollte mit der l-Rhamnonsäure stereoisomer sein. Vff. haben die Behauptungen KILIANIS widerlegt; sie machten nach KILIANIS Angaben dieselben Verss. Vff. erhielten hierbei ein Gemisch von Prodd., die sie mit Hilfe von Phenylhydrazin trennten. Es bildete sich hauptsächlich ein zwl. Phenylhydrazid der l-Rhamnonsäure, F. 195—196°, also keine neue Ketonsäure. Erst nach Verarbeitung der Mutterlaugen des Phenylhydrazidprod. mit Barytwasser gelangten Vff. zu der neuen Säure, der *Guleomethylonsäure* bzw. zu deren Lacton. Dieses neue Lacton bildet kein Phenylhydrazidprod. u. ist mit dem Lacton der Keto-l-rhamnonsäure stereoisomer; dies neue

Lacton unterscheidet sich von dem l-Rhamnolacton auch durch das Drehvermögen: $[\alpha]_D = -58,3^\circ$ bis $[\alpha]_D = -38,3$.



Versuche. *Rhamnolacton* (I), aus Rhamnose, die aus den Knollen der Stechdornbeere gewonnen wurde, Brom u. H_2O . — *5-Ketorhamnolacton*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (II), aus I durch Oxydation mit HNO_3 , aus h. A. ($96\%_{\text{ig}}$), F. 196° . Drehungsvermögen von II in H_2O -Lsg. in 0 Stdn. $[\alpha]_D = -25,7^\circ$, in 6 Stdn. $[\alpha]_D = -24,7^\circ$. — *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 176° (KILIANI gibt hierfür 150° an). — Reduktion von II in l-Rhamnonsäure u. d-Guleomethylonsäure nach KILIANI mit Na-Amalgam u. H_2CO_3 im CO_2 -Strom. Vf. erhielten bei der Red. ein Gemisch von Lactonen dieser Säuren, die sie mit Hilfe des Phenylhydrazins trennten; Vf. wandten hierbei auf einen Teil des Lactons 8 Teile A. ($96\%_{\text{ig}}$) u. 1 Teil Phenylhydrazin an. Mit $85\%_{\text{ig}}$ A. trennten Vf. das entstandene kristalline Phenylhydrazinprod., F. $195-196^\circ$, von dem sirupartigen Prod. Das Phenylhydrazin wurde bei beiden Prodd. mit Barytwasser entfernt u. auf diese Weise wurden die Lactone der beiden Säuren erhalten, das Lacton der l-Rhamnonsäure (III) u. das Lacton der d-Guleomethylonsäure (IV). IV gibt mit Phenylhydrazin keine kristalline Verb. u. schmilzt unscharf von $103-153^\circ$; $[\alpha]_D = -58,3^\circ$ bis $[\alpha]_D = -38,3^\circ$. Die beiden Lactone haben Vf. alsdann mit Na-Amalgam in verd. H_2SO_4 reduziert. IV ergab eine sirupartige Zuckerverb., die d-Guleomethylrose V, $[\alpha]_D = -17,1-19,1^\circ$. *Osazon*, F. $140-142^\circ$. $\alpha = -0,28^\circ$, V ist stereoisomer mit der l-Rhamnose (VI). III gab mit Phenylhydrazin gleichfalls das Osazon von VI; identifiziert wurde VI durch das p-Bromphenylosazon, F. $224-225^\circ$. Vf. haben die Vers. durch zahlreiche Tabellen erläutert. (Chemické Listy 22. 362—64. 385—91. 10/10. 1928.) GÜN.

K. Bernhauer und K. Schön, *Über Zuckeroxydationen und -zersetzen.* I. Mitt. *Die Einwirkung von Chloramin auf Glucose.* Die Angabe von BLEYER u. BRAUN (C. 1927. II. 805), daß Glucose in Ggw. von Chloramin zur Oxydation 8 Äquivalente O_2 benötige, ist nur unter sehr bestimmten Bedingungen richtig. Falsch ist die Annahme, daß Zerfall quantitativ in CO_2 u. Essigsäure vor sich gehe. Letztere konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen wurde Ameisensäure erkannt. (Biochem. Ztschr. 202. 159—63. 10/11. 1928. Prag, Biochem. Abt. d. chem. Lab. d. dtsh. Univ.) OPP.

Yojiro Tsuzuki, *Acetylieren von Kohlenhydraten mit Essigsäureanhydrid und Alkalirhodanid.* (Vgl. C. 1929. I. 742.) Vf. hat untersucht, ob sich das l. c. benutzte ZnCl_2 durch andere Dispergierungsmittel ersetzen läßt. Nach v. WEIMARN (C. 1927. II. 2651 u. früher) u. ÖSTWALD u. FRENKEL (C. 1928. I. 655) sind sll. Salze, z. B. *Alkalirhodanide*, in konz. wss. Lsg. zur Dispergierung hochkomplexer Substanzen sehr befähigt. Tatsächlich fand Vf., daß sich Stärke auch mittels NaSCN (statt ZnCl_2) leicht acetylieren läßt. Jedoch ist das Prod. von dem früheren etwas verschieden, gibt mit organ. Solvenzien hochviscose Lsgg. u. liefert eine mit W. verkleisternde Stärke zurück. — Auch einfache Kohlenhydrate lassen sich so acetylieren. Man versetzt das Gemisch von Zucker u. ca. 4 Teilen Acetanhydrid mit wenig ($1/10-1/5$ des Zuckers) NaSCN , rührt gut, hält die Temp. durch Kühlen auf $80-100^\circ$ u. noch 1 Stde. auf dieser Temp., gießt dann in W. *Glucose* u. *Galaktose* wurden so mit 40 bis 60% Ausbeute zu den β -*Pentaacetylderiv.* acetyliert. — NaSCN wirkt ebenso gut wie die ca. 5-fache Menge Na-Acetat, u. zwar auch das nicht getrocknete (ca. $70\%_{\text{ig}}$). Auch KSCN ist brauchbar. LiSCN wurde noch nicht untersucht. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 21—23. Jan. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

F. W. Klingstedt, *Über die Begleitstoffe der Cellulose.* I. Nach einer Übersicht über die bis jetzt vorliegenden Unters. über die Hemicellulosen, besonders über die Best.-Methoden der daraus durch Hydrolyse entstehenden Zucker, gibt Vf. eine Darst. über das qualitative u. quantitative Vork. der verschiedenen Begleitstoffe der *Cellulose*. Die Hemicellulosen sind mit dem *Lignin* wahrscheinlich acetalartig verbunden, u. da der Holzstoff, aus dem der größte Teil des Lignins durch saure Reagenzien entfernt wurde, nie hemicellulosefrei erhalten wurde, so muß man annehmen, daß

ein Teil dieser Polysaccharide nicht oder vielmehr nicht allein mit Lignin verknüpft ist. Man kann aber noch nicht entscheiden, ob die Hemicellulose oder ihre gegen hydrolysierende Mittel beständigeren Anteile mit der Cellulose chem. verbunden sind oder nur irgendwie festgehalten werden. Um den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Kohlehydratbestandteilen des Zellstoffs zu erkennen, muß man wissen, unter welchen Bedingungen sie von der Cellulose getrennt werden können. Vf. fand, daß die aus Cellulosepräparaten, durch Mercerisation von 2 Sulfitzellstoffen, die 4,5- u. 20% Xylan u. 6 u. 3,20% Mannan enthielten, erhalten, gewonnene α -Cellulose frei von Hemicellulosen war. Man kann die furfurolliefernden Bestandteile, die wohl fast nur aus Xylan bestehen, aus dem Sulfitzellstoff aus Fichtenholz durch einmaliges Durchkneten mit 17 bis 18%ig. NaOH entfernen, wenn man mit genügender Laugenmenge arbeitet u. sie mindestens 1 Stde. einwirken läßt. Die Abtrennung gelingt unabhängig vom Ligningeh. des Zellstoffs. Da keine saure Vorhydrolyse zur Entfernung nötig ist, muß geschlossen werden, daß das Pentosan im Zellstoff mit dem Lignin nicht verbunden ist. Es werden die Angaben anderer Forscher nachgeprüft u. immer gefunden, daß Xylan u. die übrigen Hemicellulosen durch genügend starke Alkalien aus gewöhnlichen Sulfitzellstoffen leicht u. vollständig entfernt werden. — Zur Unters. des durch Chlorierung isolierten Zellstoffs wurde als Rohmaterial knotenfreies Roggenstroh verwendet. Der Strohcellstoff mit 25% Pentosan gab nach einmaliger Behandlung mit 17%ig. NaOH pentosanfreie Cellulose. — Der Pentosangeh. eines ungebleichten Natronzellstoffs (aus Kiefernholz durch das Sulfatverf.) sank nach einmaliger Auslaugung von 5,5 auf 1,9%, nach zweimaliger auf 1,5%. Die Hemicellulose der Natronzellstoffe sitzt also fester an der Cellulose als die derjenigen Stoffe, die durch saure Medien dargestellt wurden. — Im experimentellen Teil (mitbearbeitet von E. Olsen) gibt Vf. die Analysen für *gebleichten Sulfitzellstoff* aus Fichte, *ungebleichten Sulfitzellstoff*, *Natronzellstoff*, *denitrierten Zellstoff* u. *Strohcellstoff*. (Biochem. Ztschr. 202. 106—14. 10/11. 1928. Abo, Finnland.)

MICHEEL.

Tadashi Nakashima, *Benzyläther der Cellulose*. Baumwollpapier wird in 40 bis 50 Vol.-%ig. NaOH getaucht u. die Alkalicellulose mit in Bzl. oder Toluol gel. Benzylchlorid veräthert. Durch einmalige Behandlung erhält man quantitativ Diäther der C₆-Einheit. — Alkalicellulose, mit 10—20 Vol.-%ig. NaOH hergestellt, ergibt Äther, die weniger als 1/2 Mol. Benzyl auf 1 Mol. C₆H₁₀O₅ enthalten. Beim Schütteln mit Kupferoxydammoniaklg. blieb der Monoäther zurück. Die Benzyläther außer den niedrigen u. Monoäther, sind ll. in Chlf., Bzl. u. CCl₄, unl. in Ä., A. u. W. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 8 B. Jan.)

MICHEEL.

Tadashi Nakashima und **Ichiro Sakurada**, *Über die selektive Wirkung der drei Hydroxylgruppen der Cellulose*. Bei Veresterung von Cellulose mit NaOH u. Fettsäurechlorid wird ein Diester erhalten, die Veresterung mit Toluolsulfochlorid dagegen ergab nur einen Monoester. Auch bei der Verätherung finden sich diese Unterschiede, Monochloressigsäure gibt mit Alkalicellulose Monoglykolsäureäther, während durch Benzylierung der Cellulose nur ein Diester entsteht. Es gibt also bei der Rk. der 3 OH-Gruppen der Cellulose 3 Fälle: 1. ist ein OH reaktionsfähig, höhere Derivv. entstehen schwer, 2. sind 2 OH-Gruppen reaktionsfähig, der Rest wenig u. 3. können alle 3 OH reaktionsfähig sein. Man kann also annehmen, daß die Mono- u. Diderivv. ziemlich einheitliche Verb. sind, da 1 oder 2 Hydroxyle eines Glucosebausteins selektiv reagierten. Vff. untersuchen die Umsetzung des *Cellulosemonoesters* der *p-Toluolsulfosäure* mit Hydrazin um festzustellen, ob eins der sekundären Hydroxyle 2 oder 3 des Glucosebausteins oder das primäre in 6-Stellung sich an der Rk. beteiligt haben. Ganz genau läßt sich die Best. nicht durchführen, aber da Hydrazinderivv. (jedoch nicht mit dem theoret. N-Geh.) gebildet sind u. die abgespaltene Toluolsulfosäure die in die Komponente eingetretenen Hydrazinreste überwiegt, so schließen Vff. auf Rk. eines sek. Hydroxyls. In den Benzyläthern läßt sich die selektive Wrkg. der 3 Hydroxylgruppen gut studieren. Über Darst. der Mono- u. Dibenzyläther vgl. vorst. Ref., durch Auflösen von Diäther in Benzylchlorid u. Erhitzen mit Ag₂O erhält man einen Triäther. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 9 B—10 B. Jan.)

MICHEEL.

Ichiro Sakurada, *Über Celluloseamin und Celluloseanilin*. Der Cellulosemonoester der *p-Toluolsulfosäure* wird mit starkem wss. Ammoniak 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, u. man erhält ein Präparat folgender Zus.: 1 Celluloseamin + 1 Cellulose + 1/2 Ester, nach 60-std. Erhitzung blieb die Zus. dieselbe. Bessere Ausbeuten werden beim Erhitzen mit bei 0° mit NH₃ gesätt., wasserfreiem A. erhalten nach 20 Stdn.: 1 Celluloseamin + 1 Cellulose + 1/4 Ester u. nach 90 Stdn. war nur

noch $\frac{1}{10}$ Ester nachzuweisen. — Beim Erhitzen von Toluolsulfocellulose mit Anilin in wasserfreiem Glycerin erhält man in 20 Stdn. auf dem Wasserbade: 2 Cellulose-anilin + 1 Cellulose + 2 Ester u. nach 100 Stdn. 2 Celluloseanilin + $\frac{1}{2}$ Cellulose + 1 Ester. Methylanilin verhält sich ähnlich. — Vf. versuchte, aus dem Rk.-Gemisch die unveränderte Toluolsulfosäurecellulose zu verseifen u. die Cellulose mit Kupferoxydammoniak herauszulösen u. erhielt ein *Celluloseamin*: $C_{12}H_{19}O_5 \cdot NH_2$ u. ein *Celluloseaminlin*, $C_{12}H_{19}O_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 11 B—12 B. Jan.)

MICHEEL.

Ichiro Sakurada, *Zur Kenntnis der Celluloseglykolsäure*. Zur Herst. u. Reinigung der schon von JANSEN u. LILLENFELD dargestellten *Celluloseglykolsäure* wurde *Cellulose* mit Alkali versetzt, nach Auspressen der überschüssigen Lauge Monochloressigsäure oder besser deren Na-Salz zugegeben u. das Rk.-Prod. durch wiederholtes Ausfällen mit A. gereinigt. Die durch Behandeln mit Mineralsäure aus dem Na-Salz abgetrennte Celluloseglykolsäure war in W. unl., löste sich aber bei Zusatz von A. Während sich bei der Methylierung oder Äthylierung verhältnismäßig leicht höhere Äther der Cellulose gewinnen lassen, konnte in das Cellulosemolekül nicht mehr als 1 Mol. Glykolsäure eingeführt werden. Durch elektrometr. u. konduktometr. Titration des Na-Salzes wurde die Neutralisationskurve u. die Leitfähigkeit bestimmt (Kurven vgl. Original). Beim Kochen mit Säuren u. Alkalien wurde die Säure nicht verseift, bei Zusatz von $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $AgNO_3$ bzw. $CuSO_4$ zu einer wss. Lsg. des Na-Salzes bildeten sich die betreffenden Salze, von denen das Cu-Salz leicht gereinigt werden konnte. Bei Einw. von bas. Farbstoffen ließ sich die Celluloseglykolsäure leicht färben. Das Na-Salz bildete mit Viscose eine homogene Lsg. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 12—15. Feb.)

POETSCH.

Ichiro Sakurada, *Untersuchungen über die Allylcellulose*. Eine Suspension von *Baumwollpapier* in 40—50%ig. NaOH lieferte bei Behandlung mit *Allylbromid* die Di- bzw. Triäther der *Cellulose*. Die Halogenabsorption gab mit der Elementaranalyse ein übereinstimmendes Resultat; die Doppelbindung war bei der Rk. nicht angegriffen worden. Das *Tetrabromid* des Cellulosediallyläthers wurde in beinahe reiner Form isoliert. Die gut gereinigten Äther waren beim Erhitzen beständig u. erlitten bei 210° anscheinend keine Veränderung. In A., Bzl., CCl_4 lösten sich die Äther teilweise, doch konnten sie nicht vollständig in Lsg. gebracht werden. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 18. Feb.)

POETSCH.

Tadashi Nakashima, *Über die Cellulosexanthogenessigsäure*. Ließ man auf *Viscose* verd. Essigsäure unter Zusatz von Na-Acetat einwirken, bildete sich zunächst eine durchsichtige u. dünnfl. Lsg., die nach längerem Einwirken wieder dicker wurde u. sich zuletzt in eine gallertartige M. umwandelte. Das Rk.-Prod. war in W. l. u. ließ sich mit A. oder Salzlsg. ausfällen; der S-Geh. wurde durch 5 Min. langes Kochen mit verd. H_2SO_4 nicht verändert. Die aus dem Na-Salz durch H_2SO_4 freigemachte *Cellulosexanthogenessigsäure* war in W. unl., beim Lösen in Alkali wurde sie nach längerem Stehen hellgrün u. gallertartig unter Regenerierung von Cellulose. Aus den analyt. Unters. der gebildeten Rk.-Prodd. ergab sich, daß bei Anwendung eines größeren Überschusses von Monochloressigsäure die Ausbeute an Xanthogenessigsäure stieg. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 15—17. Feb.)

POETSCH.

Tadashi Nakashima, *Untersuchungen über die Cellulosexanthogenamide*. Bei der Einw. von NH_3 oder Aminen auf eine wss. Lsg. des Na-Salzes der Cellulosexanthogenessigsäure bei Zimmertemp. wurde die Säure unter günstigen Bedingungen quantitativ in das Amid übergeführt. Bei der Analyse des gereinigten Rk.-Prod. betrug das Verhältnis des N zum S 1:1; es war ein Cellulosemolekül mit etwa einem Xanthogenamidradikal gebunden. Als Nebenprod. wurde bei der Rk. die Bldg. von Thioglykolsäure nachgewiesen. Bei Einw. von überschüssigem NH_3 wurden die einmal gebildeten Amide wieder zers., der N- u. S-Geh. nahm ab u. zuletzt wurde Cellulose regeneriert. In analoger Weise ließen sich Äthylamin u. Anilin als primäre u. Diäthylamin u. Methylanilin als sekundäre Amine verwenden. Tertiäre Amine reagierten nicht. Das gewonnene *Cellulosexanthogenamid* war in W. u. den gebräuchlichen Lösungsm. unl., in wss. Alkali bildete es eine transparente viscose Lsg., die sich aber allmählich unter Bldg. von Cellulose zersetzte. Gegen verd. Mineralsäuren war es beständig u. wurde, einen Tag lang auf 105° erhitzt, nicht zers. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 17—18. Feb.)

POETSCH.

H. Pauly und **K. Feuerstein**, *Hadromal, Lignin und Coniferylaldehyd; dessen Darstellung und Nachweis. Höhere Alkalikondensate des Acetaldehyds*. In längeren

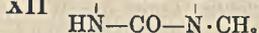
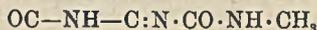
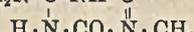
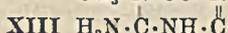
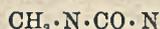
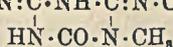
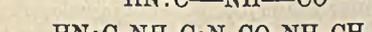
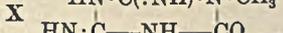
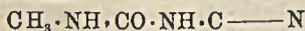
Ausführungen wird gezeigt, daß weder HOFFMEISTER (C. 1927. II. 2448) noch KLASON (C. 1928. I. 1280) den von PAULY u. WÄSCHER (C. 1923. I. 1163) synthetisierten *Coniferylaldehyd*, $C_8H_8(CH:CH\cdot CHO)(OCH_3)^3(OH)^4$ (I), in irgend einer Form in Händen gehabt haben, womit auch ihre Beweisführungen für die Natur des „*Hadromals*“ u. *Lignins* in sich zusammenfallen. — HOFFMEISTERS Prodd. waren trotz der angeblich höheren FF. nichts als *Vanillin* (II). „*Hadromal*“ enthält keine Spur I, sondern neben viel Holzgummi, Tannin, Brenzcatechin u. sonstigen phenol. Substanzen hauptsächlich II. Der F. von reinstem I liegt wie der von reinstem II bei 82,5°; Unterscheidung ist also nur mittels der Misch-FF. möglich. Sonst ist I in allen Eigg. von II verschieden. Während HOFFMEISTERS „*Hadromal*“ 2 J addiert, vermag I wie Zimtaldehyd kein J anzulagern. Das synthet. Prod. HOFFMEISTERS kann unmöglich I gewesen sein, da sich, wie schon TIEMANN u. jetzt auch Vff. festgestellt haben, freies II mit Acetaldehyd nicht kondensiert. Hätte HOFFMEISTER I in Händen gehabt, so müßte ihm auch die Schwerlöslichkeit der Bisulfitverb. in überschüssigem Bisulfit aufgefallen sein. — Die Nachprüfung der KLASONschen Verss. hat ergeben, daß unter den angegebenen Bedingungen das Methoxymethylvanillin überhaupt nicht mit Acetaldehyd reagiert. Trotzdem erhält man ein Prod. von den beschriebenen Eigg. u. der annähernden Zus. des Naphthylaminsalzes der α -Lignohydrosulfonsäure. Dieses leitet sich aber, wie ein Blindvers. zeigte, von einem Gemisch zweier bisher unbekannter ungesätt. Aldehyde $C_8H_{12}O_2$ u. $C_{10}H_{14}O_2$ ab, gebildet durch Selbstkondensation des Acetaldehyds. Aus I u. H_2SO_4 läßt sich das KLASONsche Prod. nicht erhalten. KLASONS Mißerfolg ist darauf zurückzuführen, daß sein Methoxymethylvanillin ca. 15% freies II enthielt; die freien OH-Gruppen wirken antikatalyt. — Einem „*Coniferylparaldehyd*“, den KLASON für die Stammsubstanz des α -Lignins erklärt, sind Vff. noch nicht begegnet. I polymerisiert sich bei längerem Liegen nicht.

Versuche. Darst. von I verbessert. Vanillinatrium u. Chlormethyläther in Toluol 5 Stdn. stehen lassen, mehrfach mit 2% NaOH schütteln, Methoxymethylvanillin im Hochvakuum dest. Dieses (frisch gereinigt) in wss. CH_3OH + einigen Tropfen 5% KOH bei 66–68° allmählich mit 6% Acetaldehydsg. versetzen, dabei durch wenige Tropfen KOH stets lakmusalkal. halten, schließlich mit Essigsäure neutralisieren, ausbenzolen, im Hochvakuum fraktionieren, erstarrte Hauptfraktion mit wenig Ä. waschen, Methoxymethyläther (Kp. 182–184°; Ausbeute 45%) wie früher versetzen. Kp. 2,5 157°, D. 1,1562, $n_{D,20} = 1,65635$, $M_D = 56,61$ (ber. 47,49). H_2SO_4 -Lsg. orangefarbig, mit W. indigoblau, dann blaue Flocken. Mit $FeCl_3$ k. keine, w. blaugrüne Färbung infolge Bldg. von II. Alkalisalze eigelb, die Haut braun-gelb färbend. Mit β -Naphthylaminhydrochlorid ziegelrot. Mit Benzidin in Essigsäure blutrot noch bei 1:40 Napph. Im Original sind die Eigg. von I u. II tabellar. gegenübergestellt. Besonders hervorzuheben ist, daß sich I u. seine Derivv. durch Hefegärung zu den Alkoholen reduzieren lassen (vgl. auch C. 1927. I. 3197). — *Methoxymethylconiferylalkohol*, $C_{12}H_{16}O_4$. Aus dem Methoxymethyläther von I, gel. in wenig Ä., in einer wss. Gärsg. aus Zucker, $(NH_4)_3PO_4$ u. Hefe (36°, 6 Tage), nach Klären mit Kieselgur einengen, ausäthern. Dickes Öl, Kp. 2,5 166–168°. *Phenylurethan*, $C_{19}H_{21}O_5N$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 86°. — *Coniferylalkohol*. Ebenso aus I. Dickes Öl, nicht destillierbar. *Phenylurethan*, $C_{17}H_{17}O_4N$, aus Bzl.-PAe., F. 108°. — *Coniferaldiphloroglucin*, $C_{22}H_{20}O_8$. Aus I in w. W. mit Phloroglucin in 5-n. HCl (W.-Bad). Dunkelcarminrotes Pulver aus verd. HCl, F. oberhalb 300°. Alkal. Lsgg. purpurfarbig. — *Diconiferbenzidin*, $[-C_6H_4\cdot N:CH:CH:CH\cdot C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4]_2$. Aus I u. Benzidin in sd. CH_3OH . Aus Äthylenbromid braunrot, kristallin., F. 216°, wl. Wird gleichzeitig HCl eingeleitet, so entsteht das *Hydrochlorid*, $C_{32}H_{26}O_4N_2$, 2 HCl, rotbraunes Pulver ohne F., durch sd. W. dissoziiert. — *Divanillalbenzidin*, $C_{28}H_{21}O_4N_2$. Wie vorst. aus II. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 225,5°, leichter l. *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{24}O_4N_2$, 2 HCl, zinnoberrotes Pulver ohne F., durch sd. W. dissoziiert. — Das Benzinderiv. kann zum Nachweis von I neben II dienen, da 100 g sd. Bzl. 2,67 g Deriv. von II, aber nur 0,064 g Deriv. von I lösen. — Selbstkondensation des Acetaldehyds: 1,5 l 6% Aldehydsg. mit 40 ccm 5% KOH versetzen, 6 Stdn. auf 66–68° erwärmen, dabei durch weiteren Zusatz von etwas KOH dauernd alkal. halten, mit Essigsäure neutralisieren, mit NaCl sättigen, ausbenzolen, mehrfach fraktionieren. Erhalten: 1. *Aldehyd* $C_8H_{12}O_2$, Kp. 14 72–74°, Kp. 176–178°, D. 2,0 0,9767, $n_{D,20}^{20} = 1,4967$, $M_D = 41,94$, $M_{\beta-\alpha} = 1,49$, hellgelb, lichtbrechend, stechend u. süßlich riechend, brennend u. scharf schmeckend, nicht mit W. mischbar; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; *Semicarbazon*, $C_9H_{15}O_2N_3$, gelbliche Nadeln aus W., F. 195°. 2. *Aldehyd* $C_{10}H_{14}O_2$,

Kp.₁₂ 116—120°, D.₄²⁰ 1,035, n_D²⁰He = 1,5447, M_D = 50,75, M_{2-α} = 2,20, dick, gelb, stark lichtbrechend, sonst wie vorst.; *Semicarbazon*, C₁₁H₁₇O₂N₃, Nadeln aus W., F. 133°. Beide mit Phloroglucin-HCl tiefrote Ndd., mit Benzidin-Eg. Orangefärbung. — KLASONS Verf. ohne Methoxymethylovanillin ergab ein braunes Naphthylaminsalz, dessen Analysen auf ein Gemisch von C₈H₁₂O₂ + H₂SO₃ + C₁₆H₇N u. C₁₀H₁₄O₂ + H₂SO₃ + C₁₀H₉N stimmten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 297—311. 6/2. Würzburg.)

LINDENBAUM.

K. H. Slotta und R. Tschesche, Über Isocyanate. VI. Kondensationen von Methylisocyanat mit Cyanamid unter dem Einfluß von Triäthylphosphin. (V. vgl. C. 1927. I. 3081.) Bei der Einw. von Cyanamid auf Methylisocyanat in Ä. bei Ggw. von Triäthylphosphin entsteht *Bis-[methylcarbaminy]-cyanamid*, (CH₃·NH·CO)₂·N·CN (I), dessen Konst. aus der leichten Abspaltbarkeit eines Methylisocyanatrestes gefolgert wird. Bei allen Rkk. von I bildet sich zunächst *Methylcyanharnstoff*, CH₃·NH·CO·NH·CN (VII), der dann seinerseits weiter verändert wird. So entsteht bei der Behandlung mit Diazomethan *N,N'-Dimethyl-N-cyanharnstoff*, CH₃·NH·CO·N(CH₃)·CN (II), mit überschüssigem H₂S *N^ω-Methylthiobiuret*, CH₃·NH·CO·NH·CS·NH₂ (III), mit NH₃ *N-Methyl-N'-guanylharnstoff*, CH₃·NH·CO·NH·C(:NH)·NH₂ (IV) u. mit NH₃ *Methylcarbaminyllaminotetrazol* (V). Schließlich gelingt auch die Isolierung der beiden Spaltprodd. von I, indem einerseits beim Eintragen von I in methylalkoh. Hydrazinhydrat das Methylisocyanat in Form von *N,N'-Bis-[methylcarbaminy]-hydrazin*, CH₃·NH·CO·NH·NH·CO·NH·CH₃ (VI), andererseits VII beim Behandeln von I in Methanol mit H₂S bis zu dem Eintritt von Lsg. erhältlich ist. — Bei der Unters. der Polymerisation des intermediär aus I gebildeten VII ergibt sich folgendes: Kocht man I mit Essigester, so entsteht unter Abspaltung von Methylisocyanat *N,N'-Bis-[methylcarbaminy]-N-cyanguanidin*, CH₃·NH·CO·N(CN)·C(NH)·NH·CO·NH·CH₃, während bei Ggw. von Triäthylphosphin ein Ringsystem vom Triazintypus (XI) gebildet wird. — VIII gibt beim Aufkochen mit W. *N-Methylcarbaminy-N'-cyanguanidin*, NC·NH·C(NH)·NH·CO·NH·CH₃ (IX), beim Behandeln mit Säure oder Lauge *N-Methylammelín* (X) u. mit Essigsäureanhydrid nicht näher identifizierte Prodd., die wahrscheinlich keine normalen Acetylderiv. sind. — Zur Aufklärung der Konst. von XI wird dieses mit Lauge abgebaut: Durch Erwärmen mit konz. Lauge erhält man *N-Methylcyanursäure*, beim Kochen mit 2-n. NaOH *5-Methyl-6-methylcarbaminyllammelín* (XII). — Beim Eintragen von XI in konz. H₂SO₄ bei 100° entsteht eine Base XIII.

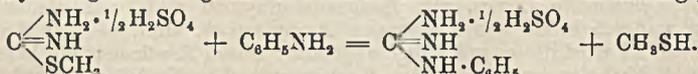


Versuche. *Bismethylcarbaminylcyanamid*, C₆H₈O₂N₄ (I), Versetzen von Cyanamid (0,05 Mol.) u. Methylisocyanat (0,1 Mol.) in Ä. mit einigen Tropfen Triäthylphosphin unter Eis-NaCl-Kühlung, aus Methanol flache Prismen mit schräger Endigung, Zers. 124° (k. Th.). — *N,N'-Dimethyl-N-cyanharnstoff*, C₂H₇ON₃ (II), Stehenlassen von I mit äth. N₂CH₂-Lsg., aus Bzl. moosartige Nadeln, F. 114° (k. Th.). — *N^ω-Methylthiobiuret*, C₂H₇ON₃S (III), Einleiten von H₂S in eine Aufschlammung von 2,5 g I in 40 cc Methanol bis zur Lsg., Aufkochen unter weiterer H₂S-Zuführung, aus A. lanzettartige Nadeln, Zers. 198°. — *N-Methyl-N'-guanylharnstoff*, C₃H₈ON₄ (IV), Einleiten von NH₃ in eine Suspension von I in Methanol unter Eiskühlung, aus Methanol Prismen mit dachförmiger Endigung, Zers. 165°; daraus mit AgNO₃ ein *Ag-Salz*. — *C-Methylcarbaminyllaminotetrazol*, *N^ω-Methylureido-4-tetrazol-1,2,3,5*, C₃H₆ON₆ (V), Versetzen von I mit einer wss. Lsg. von Na-Azid u. Eg., büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, Sintern bei 265° unter beginnender Zers. Beim Kochen mit W. entstehen *Methylisocyanat* u. *C-Aminotetrazol*, F. 203°. — *N,N'-Bismethylcarbaminyldiazin*, C₄H₁₀O₂N₄ (VI), Eintragen von I in eine methylalkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat, aus W. rhomboedr. Blättchen, Zers. 270°. — *N-Methyl-N'-cyanharnstoff*, C₃H₇ON₃ (VII), Einleiten von H₂S in eine Aufschlammung von 5 g I in 30 cc Methanol bis gerade zur Lsg., aus A. Nadelbüschel, Zers. 122°; gibt mit AgNO₃ ein *Ag-Salz*. —

N,N'-Bismethylcarbaminyl-*N*-cyangucnidin, $C_6H_{10}O_2N_6$ (VIII), 8-std. Kochen von I mit Essigester, wl. in Essigester, Aceton u. Bzl., swl. in A., Sintern ab 190° , F. 280 bis 285° (Zers.). — *N*-Methylcarbaminyl-*N'*-cyanguanidin, $C_4H_7ON_5$ (IX), Kochen von VIII mit W., sehr langsam Abkühlen, mikrokristallin. Nd., Zers. 320 — 325° . — *N*-Methylammelín, $C_4H_7ON_5$ (X), Kochen von VIII mit 2-n. HCl, neutralisieren mit 2-n. NaOH, mikrokristallin. Stoff, Zers. 242 — 245° ; auch durch Kochen von VIII mit NaOH erhältlich. — 5-Methyl-6-methylcarbaminylammelín, $C_6H_{10}O_2N_6$ (XI), 1-std. Kochen von I in Essigester mit einigen Tropfen Triäthylphosphin, aus W. Prismen mit dachförmiger Endigung, Zers. 290° . — 1,3-Diacetyl-5-methyl-6-methylcarbaminylammelín, $C_{16}H_{21}O_4N_6$, 4-std. Kochen von XI mit Essigsäureanhydrid, aus A. büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, F. 214° (k. Th.). — *N*-Methylcyanursäure, $C_4H_5O_3N_3$, $1\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von XI mit 30% KOH, Neutralisieren mit H_2SO_4 , aus W. sechseckige Blättchen, F. 288° . — 5-Methyl-6-methylcarbaminylammelid, $C_6H_9O_3N_5$ (XII), 5 Min. langes Kochen von XI mit 2-n. NaOH, Ansäuern mit 2-n. HCl, Zers. $> 300^\circ$. — Bicycl. Isomeres des 5-Methyl-6-methylcarbaminylammelíns, $C_6H_{10}O_2N_6$ (XIII), Eintragen von XI in 80 — 100° w. H_2SO_4 , Verd. mit W. unter Kühlung, Versetzen mit wss. $HClO_4$, wobei das Perchlorat (Zers. 250°) ausfällt, aus dem durch sd. 2-n. Na_2CO_3 -Lsg. die Base (Zers. 320°) gewonnen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 137—45. 9/1. Breslau, Univ.) W. WOLFF.

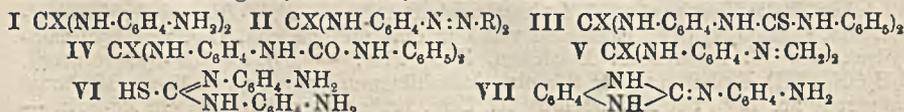
S. Kannegieter, Eine verbesserte Bereitungsweise von Harnstoff aus Urin. Bei diesem, besonders zu Übungszwecken geeigneten Vers. führt Behandlung mit 2—3 g Norit auf 100 g Urin, Weiterverarbeitung in üblicher Weise, schließlich Fällung mit HNO_3 nicht nur zu einem völlig farb- u. geruchlosen Präparat, sondern auch zu erheblich verbesserter Ausbeute. (Pharmac. Weekbl. 66. 129—31. 9/2. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

G. B. L. Smith, Monoarylguanidine. I. α -Phenylguanidin. Vf. fand, daß ein Überschuß von Anilin mit Methylisothioharnstoffsulfat unter Bldg. von α -Phenylguanidinsulfat reagiert. Die gebildete Verb. ist mit Anilinsulfat verunreinigt, von dem



es unter Benutzung der relativen Unlöslichkeit des α -Phenylguanidincarbonats in H_2O befreit werden kann. — α -Phenylguanidin. Darst. durch Kochen von 4 Moll. Methylisothioharnstoffsulfat u. 8 Moll. Anilin u. Reinigen über das Carbonat (F. 138 — 140°), F. 66 — 68° . Nimmt aus der Luft CO_2 auf. Sulfat, F. 205° ; Hydrochlorid; Nitrat, F. 118 bis 119° ; Pikrat, F. 218 — 220° ; Chloroplatinat, F. 196° . Alle Verb. wurden kristallogr. untersucht. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 476—79. Febr. Brooklyn [N. Y.], Polytechn. Inst.) KINDSCHER.

Praphulla Chandra Guha und Hirendra Kumar Banerjee, Bisemidinumlagerung bei aromatischen Dihydrázoverbindungen. Symm. Diphenylthiocarbohydrazid u. Diphenylcarbohydrazid erleiden unter der Wrkg. von HCl Bisemidinumlagerung unter Bldg. der Verb. I (X = S oder O), welche indessen so oxydabel sind, daß sie weder selbst noch als Salze isoliert, sondern nur in Form von Derivv. charakterisiert werden konnten. Sie lassen sich diazotieren u. zu Disazofarbstoffen vom Typus II kuppeln. Sie verbinden sich mit $C_6H_5 \cdot NCS$ u. $C_6H_5 \cdot NCO$ zu III u. IV u. kondensieren sich mit Formaldehyd zu V. — Im Gegensatz zu I (X = S) ist der bekannte *p,p'*-Diaminodiphenylthioharnstoff (F. 195°) beständig. Bei dem Vers., diesen durch Red. der entsprechenden Dinitroverb. darzustellen, erhielten Vf. die Base VII, offenbar entstanden durch Abspaltung von H_2S aus VI. Das NH_2 in VII wurde durch einige Derivv. nachgewiesen. Derselben ergab die vorsichtige Verseifung des *p,p'*-Diacetaminodiphenylthioharnstoffs nur VII. *o,o'*-Diaminodiphenylthioharnstoff ist nicht bekannt. — I (X = O) ist verschieden sowohl vom *p,p'*- als auch vom *o,o'*-Diaminodiphenylharnstoff; beide sind lange bekannt (FF. 310 bzw. 243 — 245°) u. beständig. Von der *p,p'*-Verb. haben Vf. einige Derivv. dargestellt, welche von den Derivv. von I ebenfalls verschieden sind. Vf. halten es für möglich, daß die *o,o'*-Verb. in isomeren Formen auftreten.



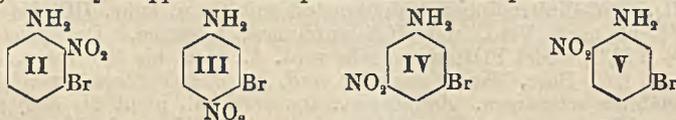
Versuche. *Symm. Diphenylthiocarbohydrazid*. Durch Erhitzen von phenyl-dithiocarbaminsaurem Phenylhydrazin im Dampfoten auf 80° (3—4 Stdn.), dann 90°, mit k. A. waschen. — *Diaminodiphenylthioharnstoff* (I, X = S). Voriges mit 3^o/₁₀ig. HCl (Bunsenventil) 1/2 Stde. bei 30°, 1 Stde. bei 60—65° schütteln, braunes Filtrat unter Luftabschluß erkalten lassen. Vers., die Base oder das Hydrochlorid zu isolieren, ergaben nur dunkle, teerige Prodd. Die Lsg. gibt mit J ein braunes Disulfid, mit HgCl₂ weißen Nd., mit alkoh. Pb-Acetat ein Pb-Salz; alle Ndd. zers. sich schnell zu teerigen Prodd. — *Thioharnstoffdi-[benzolazo-β-naphtholnatrium]*, C₃₃H₂₂O₂N₆SN₂ (nach II). Vorst. erhaltene Lsg. bei 0° diazotieren (gelber Nd.), in alkal. β-Naphthollsg. eintragen. Tieforangefarbige Nadeln aus Eg., F. 131—132°. — *Thioharnstoffdi-[benzolazodimethylanilin]*, C₂₀H₃₀N₆S. In schwach salzsaurem Lsg. Tiefgelbe Nadeln aus absol. A., F. 164—166°. — *Thioharnstoffdi-[benzolazoresorcin]*, C₂₅H₂₆O₄N₆S. In schwach alkal. Lsg. Ziegelrote Platten aus Eg., F. 158° (explosiv). — *Di-[phenylthioureido]-diphenylthioharnstoff*, C₂₇H₂₄N₆S₃ (III, X = S). Lsg. von I mit Soda neutralisieren, mit C₆H₅-NCS 3—4 Stdn. erhitzen, einengen. Aus Eg., F. 182—183°. — *Di-[phenylureido]-diphenylthioharnstoff*, C₂₇H₂₄O₂N₆S (IV, X = S). Lsg. von I mit C₆H₅-NCO u. Na-Acetat schütteln. Platten aus Eg., F. 238—240°. — *Di-[methylenamino]-diphenylthioharnstoff*, C₁₅H₁₄N₄S (V, X = S). Durch 2-std. Schütteln mit 20^o/₁₀ig. Formaldehydsg. Krystallin., nicht bis 300° schm., unl. — *Diaminodiphenylharnstoff* (I, X = O). Darst. u. Eigg. analog. — *Harnstoffdi-[benzolazo-β-naphtholnatrium]*, C₃₃H₂₂O₃N₆Na₂ (nach II), tiefrote Nadeln aus Eg., F. 131—132°. — *Harnstoffdi-[benzolazodimethylanilin]*, C₂₉H₃₀ON₆, braungelbe Nadeln aus absol. A., F. 160 bis 161°. — *Harnstoffdi-[benzolazoresorcin]*, C₂₅H₂₆O₅N₆, ziegelrote Krystalle aus Eg., F. 157° (Zers.). — *Di-[phenylureido]-diphenylharnstoff*, C₂₇H₂₄O₃N₆ (IV, X = O), Nadeln aus absol. A., F. 236—238°. — *Di-[methylenamino]-diphenylharnstoff*, C₁₅H₁₄ON₄ (V, X = O), nicht bis 300° schm., fast unl. — *[p-Aminophenyl]-p-phenylenguanidin*, C₁₃H₁₂N₄ (VII). p,p'-Dinitrodiphenylthioharnstoff mit Sn u. konz. HCl bis zur Entfärbung erhitzen, nach Verd. mit H₂S entzinnen, einengen. Das *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₄N₄Cl₂ + 2 H₂O, bildet Platten aus sehr verd. A., nicht bis 300° schm., u. liefert mit NH₄OH die freie Base, Nadeln aus sehr verd. A., F. 295° (Zers.), welche sich an der Luft allmählich schwärzen. *Acetylderiv.*, aus verd. A., nicht bis 300° schm. — *[p-Phenylenguanidinbenzol]-azo-β-naphtholnatrium*. Aus VII durch Diazotieren usw. Tiefrot, nicht bis 300° schm., swl. — *[p-Phenylthioureidophenyl]-p-phenylenguanidin*, C₂₀H₁₇N₅S. Aus dem Hydrochlorid von VII u. C₆H₅-NCS in sd. W. Weiß, nicht bis 300° schm., unl. — *p,p'-Diacetaminodiphenylthioharnstoff*, C₁₇H₁₈O₂N₄S. Durch 3-std. Kochen von Acetyl-p-phenylendiamin mit CS₂ u. A. Nadeln aus A., F. 245°. Liefert mit k. konz. HCl das Hydrochlorid von VII. — *Harnstoffdi-[benzolazo-β-naphtholnatrium]*, C₃₃H₂₂O₃N₆Na₂ (auch nach II). Aus p,p'-Diaminodiphenylharnstoff. Rote Krystalle aus Eg., F. 263°. — *Di-[phenylthioureido]-diphenylharnstoff*, C₂₇H₂₄ON₆S₂ (auch nach III). Aus demselben mit C₆H₅-NCS in sd. A. Weiß, aus Nitroblz. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 231—39. 1928. Dacca, Univ., u. Bangalore, Indian Inst. of Sc.)

LINDENBAUM.

Charles Stanley Gibson, Kelvei Venkatakrishna Hariharan und John Lionel Simonsen, *Derivate des 2,2-Dimethylcyclopentan-(3)-carbonsäure-(1)-methylsters*. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 215—20. 1928. — C. 1928. I. 901.) Lb.

R. Lukeš und J. Fragner, *Das Nitrieren von Bromanilin in Schwefelsäure*. Vff. haben die Nitrierverss. mit o- u. m-Bromanilin in H₂SO₄-Lsg. durchgeführt. Im allgemeinen hat es sich herausgestellt, daß die Direktionsstärke des Br größer ist als die der NH₂-H₂SO₄-Gruppe. Beim o-Bromanilin haben Vff. von den 2 möglichen Verb. das 2-Brom-5-nitroanilin erhalten. Dies Prod. wird bekanntlich durch Bromieren des m-Nitranilins in Essigsäure erhalten. Beim Nitrieren der m-Verb. haben Vff. als Hauptprod. 3-Brom-4-nitroanilin (I), als Nebenprod. 3-Brom-6-nitroanilin festgestellt. Weil der F. des Hauptprod. mit 175° höher liegt, als in der Literatur angegeben, so haben Vff. die Identifizierung dieser Verb. auf folgendem Wege durchgeführt: 1. Durch Bromierung mit überschüssigem Br. 2. Durch Austausch der NH₂-Gruppe gegen Br. 3. Durch Eliminierung der NH₂-Gruppe. 1. Von den 4 möglichen Bromnitroanilinen mit dem Br in der m-Stellung scheidet IV aus; denn IV muß durch Bromieren mit überschüssigem Br zu einem Tetrabromid führen, während die von Vff. dargestellte, höchstbromierte Verb. von I ein Tribromderiv. war. Dieses Deriv. hatte jedoch einen F., der mit den FF. der Tribromprodd. von II, III u. V nicht übereinstimmte. 2. Durch Ersatz der NH₂-Gruppe bei II, III u. V durch Br erhält man bei

II ein vicinales Dibromnitrobenzol, F. 82°, während III u. V ein 1,3-Dibromnitrobenzol, F. 61°, ergeben. Durch den Austausch der NH₂-Gruppe in I durch Br nach SANDMEYER haben Vff. bei diesem Dibromprod. gleichfalls den F. von 61° gefunden. Durch diese Tatsache scheidet die Formel II aus, u. es bleiben die Möglichkeiten, die Formel III oder V für das von Vff. hergestellte Prod. I anzunehmen. 3. Durch Eliminierung der NH₂-Gruppe bei III u. V entstehen Prodd., von denen die aus III hergestellte Verb. den F. von 41°, die aus V dargestellte den F. 127° besitzt. Bei dem eliminierten Prod. von I haben Vff. den F. von 44° gefunden. Diese Tatsache spricht trotz des Unterschiedes von 3° für die Verb. III, die mit I ident. sein müßte. Auffallend ist jedoch der Unterschied in den FF. zwischen dem Tribromid von III u. dem von Vff. hergestellten Tribromid von I. Für das Tribromid von III wird in der Literatur (CLAUS u. WALLBAUM, Journ. prakt. Chem. [2] 56. 61) der F. mit 131° angegeben. (Vgl. auch BEILSTEIN, Ergänzungsband 2. 1322.) Daraufhin haben Vff. I nach Literaturvorschrift hergestellt: Vff. haben nach dieser Methode den F. für I von 173° gefunden. Dies so gewonnene Prod. wurde wiederum nach Literaturvorschrift bromiert. Es entstand das Tribromprod. von I vom F. 150—151°. Dasselbe Tribromprod., das Vff. nach cigner Methode aus I hergestellt haben, schmolz bei 159°. Das nach Literaturvorschrift von Vff. dargestellte Tribromderiv. schmolz also um 20° höher als in der Literatur angegeben u. um 9° niedriger als das von Vff. nach eigener Methode gewonnene Tribromprod. Die FF.-Unterschiede hängen nach Meinung der Vff. von der beim Bromieren angewandten Br-Menge ab. — Das von Vff. beim Nitrieren von m-Bromanilin erhaltene Nebenprod. hat aus A. den F. 151—152°. Dasselbe Prod. wird auch beim Nitrieren des m-Bromacetanilids als Nebenprod. erhalten. Die Übereinstimmung dieser beiden Nitrierungsprodd. spricht für die Formel 3-Brom-6-nitroanilin. Durch energ. Bromieren entstand aus dem Nebenprod. das 2,3,4-Tribrom-6-nitroanilin, F. 161°. Durch Eliminierung der NH₂-Gruppe des Nebenprod. erhielten Vff. p-Bromnitrobenzol, F. 127°.



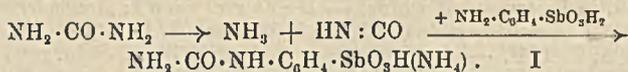
Versuche. 2-Brom-5-nitroanilin: aus o-Nitroanilin nach SANDMEYER wurde die NH₂-Gruppe gegen Br ausgetauscht u. das erhaltene o-Bromnitrobenzol mit SnCl₂ reduziert, in ein Sulfat übergeführt u. nitriert. — 3-Brom-4-nitroanilin (I): das Nitrobenzol wurde in Ggw. von Eisen zu m-Bromnitrobenzol bromiert, dies durch Red. mit SnCl₂ in m-Bromanilin übergeführt, worauf das Sulfat des m-Bromanilins nitriert wurde. F. bei mehreren Verss. stets 170—176°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A., F. 175—176°. Bei der ident. Verb. HI wird der F. mit 172° angegeben. — Tribrom-4-nitroanilin: aus I in HCl-Lsg., aus A. F. 158—159°. — 1,3-Dibrom-4-nitrobenzol: aus diazotiertem I, CuBr u. durch W.-Dampfdest., aus A. F. 61°. — 3-Brom-4-nitrobenzol: aus I in absol. A.-Lsg., As₂O₃ u. HNO₃ erwärmt, dann mehrere Stdn. im Köhlen stehen lassen u. mit W.-Dampf dest., F. 44—45°. — 3-Brom-4-nitranilin (III), nach CLAUSE u. WALLBAUM (l. c.), aus A. F. 173—174° (l. c., 172°); III gibt mit I keine F.-Depression. — Tribrom-4-nitroanilin: aus III nach NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 564), F. 150—151°, nach BEILSTEIN (l. c.) 131°, das Tribromprod. von I hat aber den F. von 159°. (Chemické Listy 22. 321—25. 15/8. 1928.) GÜNTH.

J. G. Kerkhof, Die Ersetzbarkeit der Methoxygruppe in 1-Methyl-3-methoxy-4,6-dinitrobenzol. Wurde 1-Methyl-3-methoxy-4,6-dinitrobenzol (I) in A. mit NH₃ auf 100° erhitzt, entstand das schon von CAPELLER (C. 1928. I. 2809) beschriebene 4,6-Dinitro-1-amino-3-methylbenzol vom F. 195°. Acetylderiv., F. 102°. Weiter wurde die Methoxygruppe in I leicht durch die Amino-, Methylamino- u. Hydrazingruppe substituiert. So entstand beim Erhitzen von I mit Methylamin 1-Methyl-3-methylamino-4,6-dinitrobenzol, das aus A. in gelben Nadeln vom F. 173° krystallisierte, u. mit Hydrazinhydrat 1-Methyl-3-hydrazino-4,6-dinitrobenzol, C₈H₂(CH₃)(NO₂)₂NH·NH₂, in orangefarbenen Krystallen vom F. 195° (Zers.). Benzalverb. Feuerrote Krystalle, F. 227°. Acetonverb. Gelbe Nadeln, F. 142°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 251—53. 15/2. Leiden, Univ.) POETSCH.

E. Votoček und R. Lukeš, Über das 2,3-, 2,5-, 2,6- und 3,5-Dibromphenylhydrazin, das p-Brommethylphenylhydrazin und deren Aldehyd- und Ketonderivate. Vff. wollen die günstigste Darst.-Weise für die Hydrazine, die bekanntlich zur Erkennung u.

zur Trennung der Monosaccharide dienen, erforschen. Das 2,3- u. das 2,6-Deriv., sowie das p-Brommethylphenylhydrazin sind von Vff. zum erstenmal dargestellt worden. — *2,5-Dibromphenylhydrazin* (I), (vgl. NEUFELD, C. 1889. 1463): aus p-Dibrombenzol über das 2,5-Dibromnitrobenzol, das 2,5-Dibromanilin, das über das Diazoniumsalz u. durch Red. in I verwandelt wurde. — *Deriv. von I: Acetonderiv.*, $C_9H_{10}N_2Br_2$, aus A. F. 73°. — *Benzaldehydderiv.*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2$, aus A. F. 79°. — *Furolderiv.*, $C_{11}H_8ON_2Br_2$, aus A. F. 104°. — *Arabinosederiv.*, $C_{11}H_{14}ON_2Br_2$, 2 Stdn. erwärmt, aus verd. A. F. 170—175°. — *Rhamnosederiv.*, $C_{12}H_{16}O_4N_2Br_2$, 2 Stdn. erwärmt, aus A. seidige Nadeln, F. 184°. — *Galaktosederiv.*, $C_{12}H_{16}O_6N_2Br_2$, 2 Stdn. erwärmt, aus verd. A. Nadeln, F. 207°. — *Glucosederiv.*, $C_{18}H_{18}O_5N_2Br_2$, F. 228—229°. — *3,5-Dibromphenylhydrazin* (II), aus p-Nitranilin über das Dibrom-p-nitranilin, das 3,5-Dibromnitrobenzol u. das 3,5-Dibromanilin mit nachfolgendem Diazotieren u. Red. — *Deriv. von II: Acetonderiv.*, $C_9H_{10}N_2Br_2$, mit PAc. gericnigt, F. 85—86°. — *Benzaldehydderiv.*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2$, aus A. F. 106—107°. — *Furolderiv.*, $C_{11}H_8ON_2Br_2$, aus A. F. 116°. — *Glucosederiv.*, $C_{12}H_{16}O_6N_2Br_2$, F. 158—159°. — *Rhamnosederiv.*, $C_{12}H_{16}O_4N_2Br_2$, F. 195 bis 196°. — *Galaktosederiv.*, $C_{12}H_{16}O_6N_2Br_2$, F. 172°. — *2,3-Dibromphenylhydrazin*, $C_6H_8N_2Br_2$ (III), aus o-Nitranilin über das 2,3-Dibromnitrobenzol nach HOLLEMANN, oder o-Nitranilin durch Sulfonieren, Bromieren, Abspalten der Sulfogruppe u. durch Überführung in 2,3-Dibromnitrobenzol nach SANDMEYER, welcher zu 2,3-Dibromanilin reduziert wird. Letzteres wird diazotiert u. zu III reduziert; III aus Bzl. + PAe. F. 112°. — *Deriv. von III: Acetonderiv.*, $C_9H_{10}N_2Br_2$. — *Benzaldehydderiv.*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2$, aus A. F. 106°. — *2,6-Dibromphenylhydrazin* (IV), aus 2,6-Dibromanilin (vgl. HEINICHEN, C. 1889. I. 974), aus Bzl. + PAe. F. 110°. — *Deriv. von IV: Benzaldehydderiv.*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2$, F. 51—52°. — *Furolderiv.*, $C_{11}H_8ON_2Br_2$, F. 62°. IV reagiert nicht mit Galaktose zum Unterschied von den anderen Hydrazinen. — *p-Brommethylphenylhydrazin*, $C_7H_7N_2Br_2$ (V), durch Bromieren von Methylphenylhydrazin mit theoret. Menge von V in HCl-Lsg.; gelbliche Nadeln, F. 33°. — Der Konstitutionsnachweis von V erfolgte: 1. Durch Überführung von p-Bromnilin in V; durch Methylieren mit $CH_3O + NaOH$ oder mit Dimethylsulfat in Bzl.-Lsg., alsdann wurde mit $NaNO_2$ in konz. HCl nitrosiert u. schließlich mit Zn in CH COOH-Lsg. reduziert. — 2. Durch Red. von V mit Zn + HCl zu p-Brommonomethylanilin u. dessen Identifizierung als das entsprechende Nitrosamin. — 3. Einen weiteren Nachweis für die Konst. von V bildete das Verarbeiten der Mutterlaugen aus der Darst.-Weise von V aus Methylphenylhydrazin. Die Mutterlaugen wurden reduziert u. nitrosiert; es entstanden hierbei p-Brommethylphenylnitrosamin (VI), u. ein öliges Prod. (B). — Darst. von VI, $C_7H_7ON_2Br$: 1. Aus p-Bromdimethylanilin, $NaNO_2$ in HCl-Lsg. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., Ausbeute ziemlich gering. 2. Aus Monomethylanilin durch Bromieren nach ZINCKE (C. 1904. IV. 1050) u. durch nachfolgendes Nitrosieren; oder aus Monomethylanilin durch Nitrosieren u. durch nachfolgendes Bromieren (BEILSTEIN 2. 325), wobei sich hier neben VI ein öliges Prod. (A) abgeschieden hat. — Alsdann haben Vff. V aus VI mit kleinen Änderungen der Vorschriften von FISCHER dargestellt. — *Deriv. von V: Acetonderiv.*, ölig; *Benzaldehydderiv.*, $C_{11}H_{13}N_2Br$, citronengelbe Nadeln, F. 106—107°. — *Fructosederiv.*, $C_{20}H_{24}O_4N_4Br_2$, aus 50%ig. A. F. 153°. — In den mit A u. B bezeichneten öligen Prodd., die bei den Darst.-Weisen von V bzw. VI entstanden waren, vermuteten Vff. isomere Verb. von V bzw. VI u. zwar vor allen Dingen das o-Brommethylphenylnitrosamin. Vff. gingen von dem Standpunkt aus, daß die Nitrosamine der sekundären Amine sich nur dann unter Einw. einer alkoh.-äth. HCl-Lsg. in p-Nitrosoderiv. verwandeln, wenn die p-Stellung nicht besetzt ist. Deshalb haben Vff. Vergleichsverss. mit Methylphenylnitrosamin, VI u. mit o-Brommethylphenylnitrosamin (VII) durchgeführt. VII haben Vff. aus o-Bromanilin durch Methylieren u. durch nachfolgendes Nitrosieren in HCl-Lsg. dargestellt. Alsdann haben Vff. auf die oben erwähnten Nitrosamine VI, VII u. das Methylphenylnitrosamin, eine alkoh.-äth. HCl-Lsg. einwirken lassen: VI reagierte gar nicht, das Methylphenylnitrosamin ergab p-Nitrosomonomethylanilinchlorhydrat; VII ergab bläulich-grüne Krystalle des p-Nitroso-o-brommonomethylanilins, $C_7H_7ON_2Br$ (VIII), F. bei 87°. — Nun versuchten Vff. durch die Einw. einer alkoh.-äth. HCl-Lsg. auf die öligen Prodd. A u. B, wenn diese VII enthalten sollten, die Verb. VIII zu fassen. Es gelang nicht, das Prod. VIII zu fassen. Das ölige Prod. B gab lediglich das p-Nitrosomonomethylanilin. (Chemické Listy 22. 217—25. 1928.) GÜNTHER.

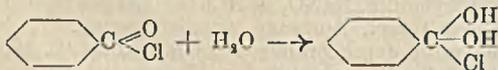
Sudhir Chandra Niyogy, *Über Organoantimonverbindungen. III.* (II. vgl. C. 1928. II. 1431.) Nach BRAHMACHARI u. DAS (C. 1926. II. 458) ist „Harnstoffstibamin“ nicht, wie vielfach angenommen, ein entekt. Gemisch, sondern eine chem. Verb., welche sich aus 4-Aminophenylstibinsäure u. Harnstoff wie folgt bildet:



Die Rk. beruht also auf dem von DAVIS u. UNDERWOOD (C. 1923. I. 1354) eingehend untersuchten Harnstoffabbau. Die Richtigkeit der Formel I hat Vf. dadurch bewiesen, daß er die Synthese mit Cyansäure an Stelle von Harnstoff ausgeführt hat. — Nach der ungenauen Vorschrift von BRAHMACHARI erhielt Vf. nur Salze der 4-Aminophenylstibinsäure; er hat daher die Bedingungen für die Bldg. von I ermittelt. Während I bekanntlich gegen Kala-azar-Parasiten sehr wirksam ist, sind die entsprechenden Na- u. K-Salze, obwohl weniger tox. u. beständiger, unwirksam.

Versuche. *Harnstoffsalz der 4-Aminophenylstibinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NSb}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Wss. Suspension der Säure mit Harnstoff bis zur Lsg. versetzen, evtl. dabei erwärmen, Filtrat mit viel A. fällen, gelatinöses Prod. mit absol. A. waschen. Rote wss. Lsg. gibt mit Essigsäure die ursprüngliche Säure zurück. — *NH₄-Salz der 4-Aminophenylstibinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{Sb}$. Wie vorst., aber vor dem Zusatz des Harnstoffs etwas Essigsäure zufügen, $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzen. Das Salz gleicht dem vorigen. — *NH₄-Salz der 4-Ureidophenylstibinsäure (Harnstoffstibamin)*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{Sb}$ (I). 1. Wss. Suspension von 4-Aminophenylstibinsäure mit Harnstoff 3—4 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzen, 2 Tage stehen lassen, Filtrat mit viel A. fällen. 2. Wss. Lsg. von 4-aminophenylstibinsäurem Na u. K-Cyanat mit Essigsäure versetzen (hellbrauner Nd.), schütteln, am folgenden Tag HCl (D. 1,12) zugeben, Nd. abfiltrieren, waschen, in W. suspendieren, NH_4OH bis zur Lsg. zugeben, am folgenden Tag Filtrat mit viel A. fällen. Rote wss. Lsg. gibt mit Essigsäure einen in verd. HCl unl. Nd. Mit NaNO_2 gibt die saure Lsg. keine Diazork., sondern entwickelt N. — *Na-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{NaSb}$, u. *K-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{KSb}$, werden mit NaOH u. KOH an Stelle von NH_4OH erhalten. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 753—57. 31/12. 1928. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

S. C. J. Olivier, *Zur Frage der Existenz der sterischen Hinderung im Sinne von Viktor Meyer*. Bei der Unters. der Hydrolyse von Benzoylchlorid u. monosubstituierten Derivv. (vgl. BERGER u. OLIVIER, C. 1927. II. 1818) hatte sich gezeigt, daß der bestimmende Faktor für die Hydrolysegeschwindigkeit nicht die Beweglichkeit des Halogens, sondern die bei der Rk. stattfindende W.-Bindung war. Unter diesen Um-



ständen schien es wünschenswert, die Hydrolyse der arom. Säurechloride auch vom Gesichtspunkt der Theorie der

ster. Hinderung zu untersuchen. Bei der Messung der Hydrolysekonstanten von dibromierten Benzoylchloriden in Gemischen von gleichen Mengen Aceton u. W. zeigte sich, daß ein Br-Atom in o-Stellung eine beschleunigende Wrkg. auf die Hydrolyse ausübte, während im 2,6-Dibrombenzoylchlorid die beiden o-ständigen Br-Atome eine bedeutende Herabsetzung der Geschwindigkeit verursachten. Die 2,4- u. 3,5-Dibromderivv. verhielten sich n. u. reagierten schneller als die monosubstituierten Verb. Da das anormale Verh. der 2,6-Dibromverb. nicht als alternierende Wrkg. der Substituenten oder als direkter Einfluß der benachbarten Gruppen angesehen werden kann, darf in diesem Falle ein Beweis für die Existenz der ster. Hinderung im Sinne V. MEYERS vorliegen. Die Hydrolyse von substituierten Benzoylchloriden, die überhaupt nicht durch ster. Faktoren gehemmt wird, läßt sich darauf zurückführen, daß bei dem schnellen Übergang des Cl der Seitenkette in den Ionenzustand die W.-Bindung leichter vor sich geht. Aus den Versuchsergebnissen ergab sich von neuem, daß bei der Hydrolyse substituierter Benzoylchloride eine ster. Hinderung nicht in Frage kam.

Versuche. *2,6-Dibrombenzoylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClBr}_2$. Aus der Säure mit PCl_5 . Nach fraktionierter Dest. F. 47—48°. Bei der Hydrolyse in Aceton u. H_2O Mittelwert für k_0 0,00029, k_{25} 0,0041. — *3,5-Dibrombenzoylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{OClBr}_2$. Aus 3,5-Dibromtoluol durch Oxydation mit CrO_3 zur 3,5-Dibrombenzoesäure (F. 218—219,5°) u. Behandeln mit PCl_5 . F. 42,5—43°. k_0 0,35. — *2,4-Dibrombenzoylchlorid*. Aus der Säure mit PCl_5 . Aus PAe. F. 50—51°. k_0 0,057. — *Benzoylchlorid*. k_{60} 0,00046. — *o-, m-, p-Brombenzoylchlorid*. k_{60} 0,000129; 0,000093; 0,000234. — *2,4-, 2,6- u. 3,5-Di-*

brombenzylchlorid. k_{00} 0,000095; 0,000055 u. 0,000032. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 227—36. 15/2. Wageningen.)

POETSCH.

Gopāl Chandra Chakravarti, *Thiophthalsäuren*. I. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 221—25. 1928. — C. 1928. II. 2239.)

LINDENBAUM.

Louis Freedman, *Synthese des racemischen 2,5-Dioxyphenylalanins (Gentisin-alanins)*. Diese Verb. hat Vf. schon vor ca. 2 Jahren nach demselben Verf. synthetisiert wie HIRAI (C. 1928. I. 337), die Verss. aber nicht veröffentlicht, weil er wegen zu geringer Menge nur eine N-Best. ausführen konnte. Er hat die Aminosäure als caseinähnliches Pb-Salz isoliert, dieses mit H_2S zerlegt u. im Vakuum im CO_2 -Strom verdampft. Das *rac.* 2,5-Dioxyphenylalanin, $C_9H_{11}O_4N$, bildete Prismen aus Spur SO_2 enthaltendem W., F. 204—205° (Zers.), mit den l. c. angegebenen Eigg. Reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. schnell, gibt positive Ninhydrinrk. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 350—51. 1928. Brooklyn [N. Y.], METZ-Lab. Sep.) LINDENBAUM.

Jeanne Lévy und A. Tabart, *Relative Affinitätsgehalte verschiedener Radikale im Verlauf der Isomerisierung trisubstituierter Äthylenoxyde*. Zur Best. der relativen Affinitätsgeh. verschiedener Radikale haben Vf. die Hitzeisomerisierung trisubstituierter Äthylenoxyde vom Typus $C_6H_5 \cdot CH - \underset{\text{O}}{\text{C}} - RRR'$ untersucht, eine Rk., welche schon

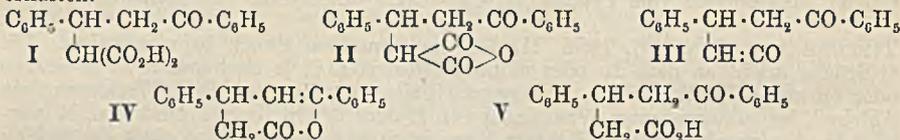
TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1926. II. 754) zu demselben Zweck benutzt haben. Die O-Brücke bricht an dem di- oder monosubstituierten C, je nachdem R u. R' starke oder schwache Radikale sind. Im ersteren Falle entsteht unter C_6H_5 -Wanderung ein Aldehyd, im letzteren unter Wanderung von R oder R' ein Keton. Sind R u. R' verschieden, so wandert gewöhnlich nur eines oder doch vorzugsweise eines der beiden Radikale. Die Isomerisierungsprodd. wurden mit synthet. dargestellten Prodd. identifiziert. Im folgenden werden aufgeführt: Die KW-stoffe, deren Oxyde isomerisiert wurden, die Isomerisierungsprodd. u. die daraus folgenden relativen Affinitätsgeh. der Radikale; die wandernden Radikale sind kursiv gedruckt; Ar = C_6H_5 ; C_7H_7 = Benzyl. — 1-Phenyl-2-methylpropen-(1), Ar·CH: C(CH₃)₂, → 2-Phenyl-2-methylpropanal-(1); Ar(CH₃)₂C·CHO; $C_6H_5 + H < 2 CH_3$. — 1-Phenyl-2-äthylbuten-(1), Ar·CH: C(C₂H₅)₂, → 2-Phenyl-2-äthylbutanal-(1), Ar(C₂H₅)₂C·CHO, u. 3-Phenylhexanon-(4), Ar·CH(C₂H₅)·CO·C₂H₅; $C_6H_5 + H = 2 C_2H_5$. — 1-Phenyl-2-methylbuten-(1), Ar·CH: C(CH₃)(C₂H₅), → 2-Phenyl-2-methylbutanal-(1), Ar(CH₃)(C₂H₅)C·CHO, u. 3-Phenylpentanon-(2), Ar·CH(C₂H₅)·CO·CH₃; $C_6H_5 + H = CH_3 + C_2H_5$. — 1-Phenyl-2-methylpenten-(1), Ar·CH: C(CH₃)(C₃H₇), → 2-Phenyl-2-methylpentanal-(1), Ar(CH₃)(C₃H₇)C·CHO, u. 2-Phenylhexanon-(3), Ar·CH(CH₃)·CO·C₃H₇; $C_6H_5 + H = CH_3 + C_3H_7$. — 1,3-Diphenyl-2-methylpropen-(1), Ar·CH: C(C₇H₇)(CH₃), → 1,2-Diphenylbutanon-(3), Ar·CH(C₇H₇)·CO·CH₃; $C_6H_5 + H > CH_3 + C_7H_7$. — 1,3-Diphenyl-2-äthylpropen-(1), Ar·CH: C(C₇H₇)(C₂H₅), → 1,2-Diphenylpentanon-(3), Ar·CH(C₇H₇)·CO·C₂H₅; $C_6H_5 + H > C_2H_5 + C_7H_7$. — 1,3-Diphenyl-2-propylpropen-(1), Ar·CH: C(C₇H₇)(C₃H₇), → 1,2-Diphenylhexanon-(3), Ar·CH(C₇H₇)·CO·C₃H₇; $C_6H_5 + H > C_3H_7 + C_7H_7$. — 1,3-Diphenyl-2-benzylpropen-(1), Ar·CH: C(C₇H₇)₂, → 1,2,4-Triphenylbutanon-(3), Ar·CH(C₇H₇)·CO·C₇H₇; $C_6H_5 + H > 2 C_7H_7$. — Die Verss. bestätigen die früheren Beobachtungen bzgl. der relativen Affinitätsgeh. der Radikale. Von den aliph. Radikalen wandern die schwachen vorzugsweise. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 402 bis 404. 28/1.)

LINDENBAUM.

Wssewolod Nekrassow und A. Ssokolow, *Über die Chlorierung des p-Nitrobenzylcyanids*. (Zur Frage der „chinoiden“ Tautomerie.) Während die Halogenierung des Benzylcyanids unter allen Bedingungen so verläuft, daß ein H-Atom der CH_2 -Gruppe substituiert wird, liefert p-Nitrobenzylcyanid verhältnismäßig leicht das Nitril $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CN$, welches im Gegensatz zu den Halogenbenzylcyaniden nicht tränenreizend wirkt. Hervorzuheben ist, daß durch die Chlorsubstitution der Kp. stark erniedrigt wird. Durch alkal. $KMnO_4$ wird das Nitril zu p-Nitrobenzoesäure oxydiert (Konst.-Beweis). Es wird durch wss. Säuren nur langsam verseift, durch starke Säuren ebenfalls in p-Nitrobenzoesäure übergeführt. Die Verseifung gelingt jedoch gut in äth. Lsg. Bemerkenswert ist, daß die alkoh. Lsg. des Nitrils durch Alkali permanganatrot gefärbt wird; beim Stehen wird die Lsg. gelb, durch Ansäuern farblos, durch überschüssiges Alkali wieder rot. Ebenso verhält sich das Nitril $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CN$. Diese Nitrile enthalten keine durch Metall ersetzbare H-Atome, können also weder in eine chinoiden noch in die Imidform übergehen. Die Frage nach der Konst. der gefärbten Salze der Nitrobenzylcyanide u. ähnlicher Verbb. erscheint daher noch nicht geklärt.

Versuche. *p*-Nitrophenyldichloracetonitril, $C_6H_4O_2N_2Cl_2$. Bei 120° im Tageslicht bis zur berechneten Gewichtszunahme chlorieren, im Hochvakuum fraktionieren. Gelbliches Öl, $Kp_{0,0}$ 149—149,5°, D_{20} 1,4465, $n_{20}^{20} = 1,5710$. — *p*-Nitrophenyldichloressigsäure, $C_6H_5O_4NCl_2$. Voriges in Mischung von konz. HCl u. Ä. 10 Stdn. kochen, trennen, wss. Schicht ausäthern. Prismen aus Bzl., F. 171—172° (Zers.), glatt titrierbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 463—66. 6/2. Moskau, Lab. von S. NAMETKIN.) LB.

C. Mannich und A. Butz, *Über einige krystallisierte Anhydride monosubstituierter Malonsäuren*. Die bisher bekannten Anhydride substituierter Malonsäuren sind amorph u. wahrscheinlich polymer. Dagegen erhielten Vff. aus der Säure I mit $SOCl_2$ eine krystallisierte Substanz, welche nach Zus. u. Eigg. das Anhydrid II ist. Beim Erhitzen im Vakuum spaltet II CO_2 ab. Es entsteht nicht das zu erwartende Keten III, sondern das schon von VORLÄNDER u. KNÖTZSCH (LIEBIGS Ann. 294 [1897]. 333) aus der Säure V erhaltene ungesätt. Lacton IV, dessen Bldg. aus II durch innere Acylierung der Enolform u. CO_2 -Abspaltung aus der entstandenen Malonestersäure zu erklären ist. Auch die Hydrierung dieser Verb. (nachst. Ref.) hat gezeigt, daß Formel III nicht in Frage kommt. — Vff. konnten noch 2 weitere, II analog konstituierte Anhydride erhalten.



Versuche. [α -Phenyl- β -benzoylätthyl]-malonsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_4$ (II). I (l. c.) in Bzl. mit $SOCl_2$ auf 70° bis zur Lsg. erwärmen, im Eisschrank stehen lassen. Mkr. Nadeln aus Bzl., F. 153—154°, unl. in k. Soda. Wird durch h. W., verd. HCl, Soda langsam, durch verd. NaOH schnell in I zurückverwandelt. — Monoäthylester von I, $C_{20}H_{20}O_5$. Aus II mit sd. absol. A. oder durch Halbverseifung des Diäthylesters. Würzchen aus verd. CH_3OH , F. 122°. — Amidsäure, $C_{18}H_{17}O_4N$. Durch Einleiten von NH_3 in die benzol. Lsg. von II, NH_4 -Salz mit verd. HCl zerlegen. Nadeln aus A., F. 151° (Zers.). — δ -Oxy- β - δ -diphenyl- γ - δ -pentensäurelacton (IV). II im Vakuum langsam erhitzen, bis bei 245—250° (14 mm) ein dickes, langsam erstarrendes Öl übergeht. Seidige Nadeln aus Aceton-Lg., F. 88—89°. Liefert mit sd. CH_3OH (24 Stdn.) β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäuremethylester (nach V), F. 94°, mit k. starkem alk. NH_3 β -Phenyl- γ -benzoylbutylamid, sternförmige Nadeln aus CH_3OH , F. 159°. — [α -(3,4-Methylenedioxyphenyl)- β -benzoylätthyl]-malonsäurediäthylester, $C_{22}H_{22}O_7$. Aus Piperonylidencetophenon u. Malonester in CH_3OH -Bzl. mit etwas $10^{10}/10$ ig. $NaOCH_3$ (Raumtemp., 2 Tage). Nadeln aus A., F. 94°. — Freie Säure. Voriges mit alkoh.-wss. KOH 24 Stdn. stehen lassen, K-Salz in W. lösen, in HCl gießen. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 159° (Zers.). — Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_6$. Wie oben bei 75—80°. Nadeln aus Bzl., F. 192° (Zers.). — Amidsäure, $C_{18}H_{17}O_6N$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 145°. — δ -Oxy- β -[3,4-methylenedioxyphenyl]- δ -phenyl- γ - δ -pentensäurelacton, $C_{18}H_{14}O_4$. 1. Aus dem Anhydrid bei 200° , Harz mit wenig CH_3OH durcharbeiten. 2. Obige Malonsäure bei 170° in β -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- γ -benzoylbuttersäure (Nadeln aus $75^{10}/10$ ig. Essigsäure, F. 154—155°) überführen, diese mit Acetanhydrid 6 Stdn. kochen. Aus CH_3OH , F. 94°. Liefert mit sd. $50^{10}/10$ ig. Aceton (10 Stdn.) genannte Säure zurück. — β -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- γ -benzoylbutylamid, $C_{18}H_{17}O_4N$. Aus dem Lacton mit alkoh. NH_3 . Nadeln aus CH_3OH , F. 156°. — [α -Phenyl- β -acetylätthyl]-malonsäureanhydrid, $C_{18}H_{12}O_4$. Aus der Säure (l. c.) wie oben. Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 129°. — Monoäthylester der Säure, $C_{16}H_{12}O_5$, Nadeln, F. 106°. — Während sich das Lacton unter 12 mm gegen 200° teilweise unzers. verflüchtigt, verliert es, unter 175 mm erhitzt, CO_2 , u. gegen 228° geht das l. c. beschriebene δ -Oxy- β -phenyl- γ - δ -hexensäurelacton über. Kp_{12} 167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 456—60. 6/2.)

LINDENBAUM.

C. Mannich und A. Butz, *Über die Hydrierung einiger δ -Lactone*. Die im vorst. Ref. beschriebenen Lactone I nehmen bei der Hydrierung ohne merkliche Änderung der Geschwindigkeit 2 H_2 auf unter Bldg. der Säuren II, welche auch durch Red. der Ketonensäuren III erhältlich sind. Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme von 1 H_2 , so erhält man neben I (unverändert) u. II als Hauptprodd. die gesätt. Lactone IV, welche sich zu II weiterhydrieren lassen. Es ist beachtenswert, daß der δ -Lactonring durch Hydrierung geöffnet wird, wobei der Brücken-O am CO verbleibt. — Das im vorst. Ref. erwähnte δ -Oxy- β -phenyl- γ - δ -hexensäurelacton ist nicht hydrierbar.

Das δ -ständige C_6H_5 ist also wesentlich; es läßt die Lactone als Ester eines substituierten Benzylalkohols erscheinen, welch letzterer bekanntlich leicht zu Toluol reduzierbar ist.

$$\begin{array}{cccc} R \cdot CH \cdot CH : C \cdot C_6H_5 & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 & R \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ | & | & | & | \\ CH_2 \cdot CO \cdot O & I & CH_2 \cdot CO_2H & II & CH_2 \cdot CO_2H & III & CH_2 \cdot CO \cdot O & IV \end{array}$$

Versuche. β, δ -Diphenyl-*n*-valeriansäure, $C_{17}H_{18}O_2$ (nach II). 1. Durch Hydrieren von I ($R = C_6H_5$) in Aceton mit Tierkohle u. $PdCl_2$. 2. Durch Red. von III ($R = C_6H_5$) nach CLEMMENSEN. Nadeln aus 60%ig. Aceton. F. 109—110°. — δ -Oxy- β, δ -diphenyl-*n*-valeriansäurelacton, $C_{17}H_{18}O_2$ (nach IV). Wie vorst. mit 1 H_2 . Behandlung des Rohprod. mit PAc., Ä. u. $NaHCO_3$ -Lsg. Blättchen aus CH_3OH , F. 117°, unl. in sd. Soda-lsg. — β -[3,4-Methylendioxyphenyl]- δ -phenyl-*n*-valeriansäure, $C_{18}H_{18}O_4$ (nach II). Analog aus den entsprechenden I u. III. Prismen aus 70%ig. Essigsäure, F. 138—139°. — δ -Oxy- β -[3,4-methylendioxyphenyl]- δ -phenyl-*n*-valeriansäurelacton, $C_{18}H_{18}O_4$ (nach IV). Rohprod. mit $NaHCO_3$ -Lsg. behandeln, in verd. KOH lösen, mit HCl fällen, Nd. mit Soda ausziehen. Rückstand bildet Prismen aus A., F. 132—133°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 461—63. 6/2. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

N. Zelinsky und R. Lewina, Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe. VI. Kontaktumwandlungen des Nopinens, Terpinens und Terpinolens. (V. vgl. C. 1927. II. 64.) Vff. zeigen, daß auch andere Terpen-KW-Stoffe im Kontakt mit Pd irreversible Systeme umgewandelt werden. — Ein Nopinen von Kp.₇₄₂ 163,5—165,5°, $n_D^{20,5} = 1,4766$ wurde zunächst der Hydrierung mit Pd-Kohle unterworfen, um zu sehen, ob das Hydrierungsprod. mit Dihydro- α -pinen ident. ist. Schon einmaliger Kontakt bei 170—175° ergab ein völlig hydriertes Prod., $C_{10}H_{18}$, Kp.₇₃₇ 167—167,5° (über Na), D_4^{20} 0,8563, $n_D^{16} = 1,4628$, $EM_D = -0,17$. Der scharfe Kp. dieses Dihydropinens im Vergleich mit dem des Nopinens zeigt, daß letzteres nur ein Hydrierungsprod. liefert, während die Hydrierung des Pinens je nach der Temp. u. Natur des Katalysators zu Prodd. von verschiedenen Eigg. führt (vgl. ZELINSKY u. NAMEKIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 51 [1920]. 150, ferner IV. Mitt.). Die fehlende Exaltation der Mol.-Ref. läßt das Vorliegen eines Vierlings im Dihydropinen fraglich erscheinen. — Zur irreversiblen Katalyse wurde das Nopinen bei 190° langsam über Pd-Asbest geleitet. Ein einziger Kontakt ergab schon ein gegen $KMnO_4$ beständiges, aber mit Br reagierendes, nach Cymol riechendes Prod. von der Zus. $C_{10}H_{16}$, Kp. 167—174°, D_4^{20} 0,8551, $n_D^{20,5} = 1,4731$. Mit 7%ig. Oleum wurde Cymol entfernt. Rest (fast die Hälfte) wurde Dihydropinen, $C_{10}H_{18}$, Kp.₇₅₂ 166—168°, D_4^{21} 0,8447, $n_D^{21} = 1,4554$, $EM_D = +0,45$ (vgl. IV. Mitt.). Nopinen erleidet also dieselbe Umwandlung wie Pinen, zu dem es wahrscheinlich zuerst isomerisiert wird. — Ein Terpinen von Kp.₇₁₀ 178,5—180,5°, D_4^{20} 0,855, $n_D^{21} = 1,4783$ lieferte bei langsamem Leiten über Pd-Asbest bei 190° im CO_2 -Strom ein gegen $KMnO_4$ beständiges Katalysat von der Zus. $C_{10}H_{16}$ u. $n_D^{19} = 1,4808$, welches in die Fraktionen 169—172° u. 174—175,5° (Verhältnis ca. 1:2) zerlegt wurde. Erstere war nach Behandlung mit 7%ig. Oleum reines Menthan, Kp. 168,5—169,5° (über Na), $n_D^{16,5} = 1,4452$. Letztere war Cymol, denn sie lieferte, mit CrO_3 -Gemisch oxydiert, Terephthalsäure. Die irreversible Katalyse des Terpinens verläuft demnach genau so wie die des Limonens (III. Mitt.), u. ganz ebenso verhielt sich auch ein Terpinolen von Kp.₁₄ 75°, D_4^{20} 0,8628, $n_D^{22} = 1,4802$. Daraus folgt, daß die verschiedene Lage einer der beiden Doppelbindungen bei den monocycl. Terpenen das Resultat ihrer Kontaktumwandlungen nicht beeinflusst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 339—43. 6/2. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

I. Kondakow, Antwort an O. Aschan über die Chlor- und Bromaddition an Pinen. Bezugnehmend auf die Bemerkungen von ASCHAN (C. 1928. II. 349) erläutert Vf. einige erstere nicht ganz deutliche Stellen aus seiner Mitteilung (C. 1928. I. 1954). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 151—52. 9/1. Revnice bei Prag.) W. WOLFF.

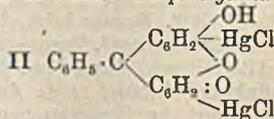
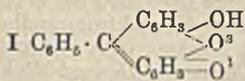
Paul Pfeiffer, Helmut Schmitz und Toshi Inoue, Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide. Bei Verss. Mol.-Verbb. aromat. Jodide, darzustellen, fanden die Vff., daß die Jodatome aromat. Jodide keine oder nur sehr schwache Restaffinitätsbeträge besitzen. — Versuche. 4-Joddiphenyl. Blättchen oder Nadeln. F. 112°. — Jodidchlorid. Beim Einleiten von Chlor in die Lsg. von 4-Joddiphenyl in Chlf. unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln. F. 102° (Zers.). Bildet in alkoh. Lsg. auf Zusatz von schwefliger Säure Joddiphenyl zurück. Geht beim Verreiben mit verd. NaOH in die entsprechende Jodosoverb. über. Schwach gelbliches Pulver. F. 225—230° (unscharf). Wurde nicht rein erhalten. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dijoddiphenyl (vgl. STOLLÉ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1099). Gelbe Blättchen

aus Eg. oder Methylalkohol. F. 109—110°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dichlordiphenyl, $C_{14}H_{12}Cl_2$. Blättchen. F. 58—58,5°. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dibromdiphenyl, $C_{14}H_{12}Br_2$. Gelbliche Blättchen aus A. F. 71°. — Dijodditolyljodidchlorid, $C_{14}H_{12}Cl_4J_2$. Gelbes Pulver, F. 101 bis 102° (Zers.). — 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijoddiphenyl, $C_{14}H_{12}O_2J_2$. Aus in konz. HCl diazotiertem o-Dianisidin u. KJ auf dem Wasserbad. Orangestichig gelbe Nadeln aus Eg., F. 181,5—183°. Ll. in Methylalkohol, A., Chlf., CCl_4 u. Bzl. — Jodidchlorid, $C_{14}H_{12}O_2Cl_4J_2$. Grünstichig gelbes Pulver, F. 109—110° (Zers.). — 3,3'-Dinitro-4,4'-dijoddiphenyl, $C_{12}H_6O_4N_2J_2$. Aus diazotiertem Dinitrobenzidin (aus Benzidin über Diacetylbenzidin u. Dinitrodiacetylbenzidin) mit KJ. Grünstichig gelbe Nadeln aus Eg., F. 246—247°. Wl. in Eg., Methylalkohol, A., Chlf., Ä., Bzl. u. Ligroin. — 4-Jodstilben, $C_{14}H_{11}J$. Aus dem diazotierten Hydrochlorid des nach PFEIFFER, SERGIWSKAIA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 1109) dargestellten 4-Aminostilbens u. KJ auf dem Wasserbad. Blättchen aus Eg., F. 152°. Ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 , Ligroin, l. in Methylalkohol u. A. — 2-Nitro-4-jodstilben, $C_{14}H_{10}O_2NJ$. Aus dem nach THEILE, ESCALES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 2843) dargestellten 2-Nitro-4-aminostilben (dunkelgranatrote Krystalle, F. 109—110°), analog wie 4-Jodstilben. Grünstichig gelbe Nadeln aus Eg., F. 110°. Ll. in Chlf. u. Bzl. Ausbeute 14%. — 2-Nitro-4-jod-4'-methoxystilben, $C_{15}H_{12}O_3NJ$. Aus dem nach PFEIFFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 1805) dargestellten 2-Nitro-4-amino-4'-methoxystilben analog wie 4-Jodstilben. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 100—100,5°. Gut l. in Methylalkohol, A., Bzl. u. Ligroin. Ausbeute 18%. Ferner wurden die Aufbau-Schmelzkurven folgender Gemische bestimmt u. graph. dargestellt: 1. 4-Joddiphenyl u. Piperonalacetophenon (gelbe Nadeln aus A. vom F. 121°). 2. 4-Joddiphenyl u. Dipiperonalacetone (dargestellt durch Kondensation von Piperonal mit Aceton in NaOH. Gelbe Nadeln. F. 185°). 3. Diphenyl (F. 70°) u. Dianisalacetone: 4. 4-Joddiphenyl u. Sarkosinanhidrid (Krystalle aus Ä. vom F. 146°). 5. 4-Joddiphenyl u. α -Naphthol (Nadeln aus W. vom F. 96°). 6. 4-Joddiphenyl u. Menthol (F. 43°). 7. 4-Joddiphenyl u. α -Naphthylamin (schwach rosa Nadeln aus Ligroin + PAe. vom F. 50°). 8. 4-Joddiphenyl u. *symm.*-Trinitrobenzol (schwach gelbe Nadeln aus A., F. 122°). 9. Joddiphenyl u. Dianisalacetone (gelbe Nadeln aus A. vom F. 128°). Aus den Kurvenbildern ergibt sich, daß nur das zuletzt genannte Gemisch eine unter Zers. schmelzende Mol.-Verb. aus 1 Mol. Joddiphenyl u. 2 Moll. Dianisalacetone liefert. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 70—84. Febr. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

MEINHARD-WOLFF.

James B. Conant, *Freie Radikale in der organischen Chemie*. Kurze Besprechung der Unterss. von GOMBERG, SCHLENK, ZIEGLER u. Vf. (letztere vgl. C. 1928. I. 63. II. 885 u. früher). (Catalyst 14. 13. Jan. Cambridge [Mass.], HARVARD-Univ.) Lb.

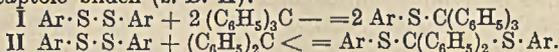
Frederick R. Greenbaum, *Ein Versuch zur Herstellung von Quecksilberverbindungen der Triphenylmethanfarbstoffe*. (Vorl. Mitt.) Vf. mercuriert nach dem Verf. des D. R. P. 308 335 eine Reihe von techn. reinen Triphenylmethanfarbstoffen, um auf diese Weise zu Verb. von hoher baktericider Wrkg. zu gelangen, u. zwar Brillantgrün, Malachitgrün, Gentianaviolett, Nachblau u. bas. Fuchsin. Dabei entstehen stets Mischungen verschiedener Mono- u. Di-Hg-Verb., deren geringe Löslichkeit in W. u. in A. eine pharmazeut. Verwendung ausschließt. Dagegen gelingt es, 2 neue Triphenylmethanfarbstoffe zu synthetisieren, deren Hg-Verb. in Alkali l. sind. Triphenylmethanfarbstoff,



O: $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, mehrstd. Erhitzen von 2 Moll. Phenol mit 1 Mol. Benzotrichlorid in Ggw. von ca. 2 Moll. $SnCl_4$ auf 125—150°, orangerotes Pulver; Hg-Verb., O: $(ClHg)C_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (HgCl) \cdot OH$, Versetzen einer sd. alkal. Lsg. des Farbstoffes mit einer sd. wss. $HgCl_2$ -Lsg., Waschen des Nd. mit W. u. Extrahieren mit A.; enthält neben unverändertem Ausgangsmaterial noch eine Mono-Hg-Verb. — Triphenylmethanfarbstoff I, Darst. analog durch Kondensation von Resorcin mit Benzotrichlorid, orangerotes Pulver; Hg-Verb. II, orangefarbiges Pulver; enthält auch eine Mono-Hg-Verb. (Amer. Journ. Pharmac. 101. 34—46. Jan. Philadelphia.) W. WOLFF.

A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, *Über die Bildung von Mercaptolen bei der Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Disulfide*. 12. (vorl.) Mitt. über organische Schwefelverbindungen. (11. vgl. C. 1929. I. 997.) Nach LECHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 528) wird die S-S-Bindung gewisser aromat. Disulfide durch

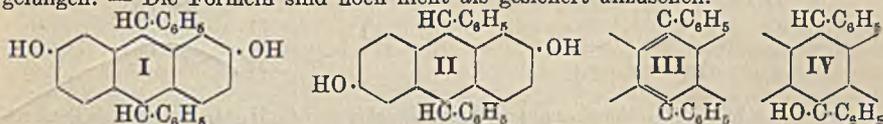
„freie“ Methylradikale gesprengt (z. B. I). Analog sollten sich mit „freien“ Methylradikalen Mercaptole bilden (z. B. II):



Dies ist in der Tat der Fall, wie ein vorläufiger Vers. mit „freiem“ Diphenylmethyl, gebildet durch Hitzezers. des Diphenyldiazomethans, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$, gezeigt hat. Kocht man letzteres (Darst. nach STAUDINGER u. Mitarbeitern, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1932) mit Diphenyldisulfid in trockenem Bzl. in CO_2 -at unter Lichtabschluß ca. 6 Stdn., wobei die erst tiefviolette Lsg. bräunlich wird, verjagt das Bzl., nimmt in Ä. auf, engt ein u. läßt bei 0° stehen, so fällt mit über 50% Ausbeute Benzophenondiphenylmercaptol, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{S}_2$, aus, derbe Prismen, F. 138° . H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. Liefert, im F.-Röhrchen 15 Sek. in Bad von 230° getaucht, tiefblaugrüne Schmelze infolge Zerfalls unter Bldg. von Thiobenzophenon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 440 bis 441. 6/2. Charlottenburg, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

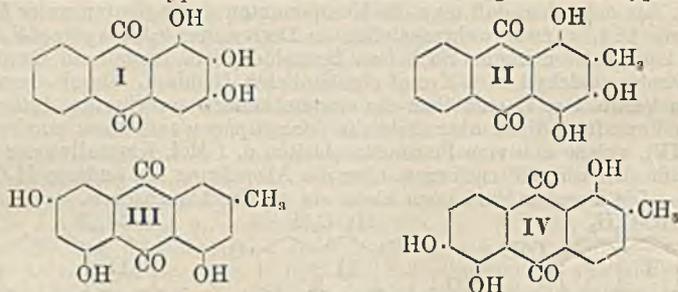
O. Hinsberg, Über die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Phenole. Fast ausnahmslos kondensieren sich 2 Moll. Phenol mit 1 Mol. Aldehyd zu Triphenylmethanderiv. Vf. hat gefunden, daß man die Komponenten durch Säuren unter Druck auch im Verhältnis 1:1, u. zwar wahrscheinlich zu Derivv. des 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracens kondensieren kann. So liefern Benzaldehyd u. Phenol ein Gemisch von I u. II, p-Nitrobenzaldehyd u. p-Kresol ein ähnliches Gemisch. Durch Oxydation der acetylierten Verb. I u. II entstehen die entsprechenden acetylierten Anthracenderiv. (III), durch Verseifung dieser aber nicht die Dioxydiphenylanthracene, sondern Hydrate derselben (IV), welche sich vom Benzaurin ableiten u. 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Letzteres läßt sich bei 120° entfernen, aber die Abspaltung des anderen H_2O ist nicht gelungen. — Die Formeln sind noch nicht als gesichert anzusehen.



Versuche. 2,7- u. 2,6-Diacetoxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$. 10 g Phenol, 12 g Benzaldehyd, 40 cem konz. HCl u. 50 cem Eg. im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzen, harziges Prod. aus A. + W. umfällen, mit Acetanhydrid u. etwas Zinkstaub kochen. Aus Eg. + CH_3OH , F. 202° , undeutlich krystallisiert. — 2,7- u. 2,6-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen (I u. II). Voriges mit alkoh. KOH erhitzen, mit HCl fällen. Kryställchen, Dunkelfärbung u. Sintern gegen 250° . Alkal. Lsg. gibt mit K_2FeCy_6 braunroten Nd. — 2,7- u. 2,6-Diacetoxy-9,10-diphenylanthracen, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (nach III). Aus vorvorigem mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Eg. (W.-Bad), mit W. fällen. Gelbe Krystalle aus Eg. + CH_3OH , dann Chlf. + Lg. , F. $215-235^\circ$. — 2,7- u. 2,6-Dioxy-9,10-diphenylanthracenhydrat, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (nach IV). Voriges mit alkoh. KOH erwärmen, blauviolette Lsg. mit W. verd., mit HCl fällen. Gelbrotes Krystallpulver aus Eg.-A. + W., bei hoher Temp. unter Zers. schm. Alkal. Lsgg. tiefviolett. Aus der Eg.-Lsg. fällt konz. HCl ein rotes Hydrochlorid (wahrscheinlich IV, Cl für OH). — 1,8-Dimethyl-4,5-dioxy- u. 1,5-Dimethyl-4,8-dioxy-9,10-di-[p-nitrophenyl]-9,10-dihydroanthracen, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$. Aus p-Nitrobenzaldehyd u. p-Kresol wie oben, Prod. mehrfach aus NaCl -Lsg. umfällen, mit w. CH_3OH extrahieren. Gelbliches Pulver, F. über 270° . Eg. + Alkalisalze gelb, wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 418—21. 6/2. Freiburg i. B.) LB.

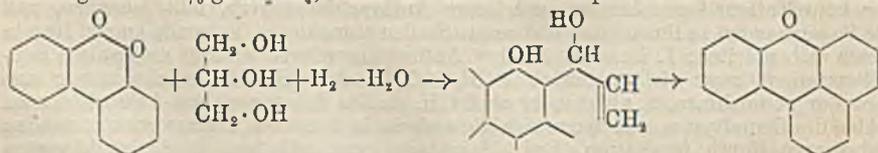
P. C. Mitter und Harogopal Biswas, Über eine induktive Methode für das Studium natürlicher Produkte. I. Die natürlich vorkommenden Anthrachinonderivate. Das Studium der konstitutionell gesicherten natürlichen Anthrachinonderiv. läßt erkennen, daß die Substituenten in ihnen ganz bestimmte Stellen einnehmen. Folgende empir. Regeln lassen sich ableiten: 1. Kein natürliches Anthrachinonderiv. enthält mehr als 4 Substituenten, u. zwar nicht mehr als 1 CH_3 , CO_2H oder $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, welche immer eine β -Stellung einnehmen, u. nicht mehr als 3 OH. 2. Die Substanzen mit 4 Substituenten bilden die Grundtypen, von denen sich die anderen in derselben Pflanze vorkommenden Substanzen durch Oxydation, Red., Ätherbildg. usw. ableiten. 3. 2 Substituenten (darunter CH_3 , CO_2H oder $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) stehen in β u. 2 in α . 4. Stehen die beiden β -Substituenten in einem Ring, so stehen die α -Substituenten in demselben Ring. Sind beide β -Substituenten OH, so müssen sie in demselben Ring stehen. 5. Stehen die β -Substituenten in verschiedenen Ringen, so sind die α -Substituenten so verteilt, daß ein symm. Gebilde entsteht. — Besetzt man im Anthrachinon zunächst 2 β -Stellen

mit 2 OH oder 1 CH₃ u. 1 OH, so erhält man die Typen 2,3-Dioxy-, 2-Methyl-3-oxy-, 2-Methyl-7-oxy- u. 2-Methyl-6-oxyanthrachinon u. von diesen aus die 4 Grundtypen I—IV, welche die natürlich vorkommenden Anthrachinonderiv. erschöpfen. Hervorzuheben ist, daß 2 OH in 1,2 in 3 Typen, in 1,6 in 2 Typen, in 1,5 u. 1,8 in je 1 Typus vorkommen. — Typus I oder *Chaywurzeltypus*. Aus der Chaywurzel sind 2-Oxyanthrachinon, Alizarin, dessen Methyläther, Anthragallol-1,2- u. -1,3-dimethyläther u. Hystazarinmonomethyläther isoliert worden. Alle können vom Anthragallol (I) abgeleitet werden. Wichtig ist, daß in der Wurzel kein Prod. mit kernständigem CH₃ aufgefunden worden ist. — Typus II oder *Krapptypus*. Die eingehend untersuchten Glieder dieses Typus sind vom 3-Methylpurpurin (II) ableitbar, welches wahrscheinlich auch im Krapp vorkommt. — Typus III oder *Emodintypus*. Bekannt sind Emodin (III), dessen Methyläther, Chrysophansäure, 4,5-Dioxy-2-methylolanthrachinon, 4,5-Dioxyanthrachinon-2-carbonsäure. — Typus IV oder *Morindontypus*. Sicher bekannt ist nur Morindon (IV) selbst. Synthetisiert wurde 1,6-Dioxy-2-methylanthrachinon (SIMONSEN u. RAU, C. 1922. I. 30). Vff. haben 2 Isomere des letzteren synthetisiert. — Wesentlich für diese Hypothese ist die Nichtexistenz gemischter Typen.



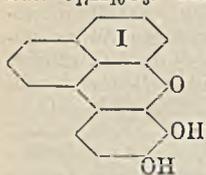
Versuche. *1,5-Dimethoxy-2-methylanthrachinon*, C₁₇H₁₄O₄. Aus 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon (dieses vgl. EDER u. Mitarbeiter, C. 1924. I. 2695) nach dem Verf. von KAUFLEDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 65). Aus Eg., F. 176—177°. — *1,5-Dioxy-2-methylanthrachinon*, C₁₆H₁₀O₄. Aus vorigem mit HCl-gesätt. Eg. (Rohr, 190—200°, 2 Stdn.). Nach Umfällen aus alkal. Lsg. gelbe Krystalle aus Eg., F. 190°. *Diacetylderiv.*, C₁₆H₁₄O₆, aus A., F. 230°. — *3-Oxy-4-methoxy-2-p-toluylnbenzoesäure*, C₁₆H₁₄O₅. Aus Hemipinsäureanhydrid, Toluol u. AlCl₃ (45—55°, 5 Stdn.) unter Entmethylierung eines OCH₃. Die Konst. wurde nicht bewiesen, ist aber aus Analogiegründen wahrscheinlich. Reinigung durch Kochen mit CaCO₃ usw. Aus Eg., F. 175 bis 176°. — *1-Oxy-2-methoxy-6-methylanthrachinon*, C₁₈H₁₂O₄. Aus vorigem mit B₂O₃ in 20%ig. Oleum u. etwas konz. H₂SO₄ (W.-Bad, 3 Stdn.). Nach Auskochen mit verd. Soda orangegelbe Krystalle aus Eg., F. 200°. *Acetylderiv.*, C₁₈H₁₄O₅, aus absol. A., F. 170°. — *1,2-Dioxy-6-methylanthrachinon (6-Methylalizarin)*, C₁₅H₁₀O₄. Aus vorigem mit AlCl₃ bei 220° (1/2 Stde., allmählich erhitzen). Nach Umfällen aus alkal. Lsg. gelbe Krystalle aus Eg., F. 220°. *Diacetylderiv.*, C₁₅H₁₄O₆, aus A., F. 190°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 769—78. 31/12. 1928. Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

J. S. Turski und R. Pragerowa. *Benzanthron aus Phenanthren*. Die SCHELLSCHE Benzanthronsynthese aus Anthrachinon, Glycerin u. H₂SO₄ bei Ggw. von Red.-Mitteln wird mit Erfolg auf Phenanthrenchinon übertragen. Die Ausbeute bei Anwendung von 70%ig. H₂SO₄, einer Kondensationstemp. von 150—155° u. FeSO₄



wasserfrei als Reduktionsmittel mit der bei Anthrachinon üblichen Menge Glycerin läßt sich bis auf 58% d. Th. steigern. Durch Vergleich des so erhaltenen mit dem nach den bisherigen Verf. aus Anthrachinon gewonnenen Benzanthron wird die völlige Identität der beiden Körper erwiesen. (Przemysl Chemiczny 13. 33—35. 15/1. Warschau, Polytechnikum, Inst. f. organ. Großindustrie u. Färberei.) HOYER.

J. Turski und J. Grynwasser, *Über die Konstitution des Dioxybenzanthrone aus Alizarin, Glycerin und Schwefelsäure* (D. R. P. 187 495). (Vgl. D. R. P. 187 495; C. 1907. II. 1367. D. R. P. 171 939; C. 1906. II. 573.) Vff. klären die Konst. des Dioxybenzanthrone, hergestellt nach dem Verf. der B. A. S. F. (D. R. P. 187 495) aus Alizarin, Glycerin u. H_2SO_4 auf., Elementaranalyse, Mol.-Gew. bestätigen die Zus. $C_{17}H_{10}O_3$. Auf Grund der Durchprüfung der chem. Eigg., der Ausfärbungen



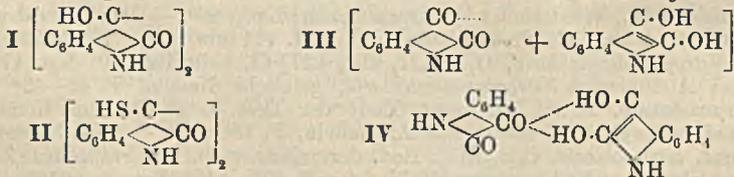
u. des Absorptionsspektrums sind Vff. der Ansicht, daß der in Frage stehende Körper nur 5,6-Dioxy-1,9-benzanthron (I) sein kann. Im Laufe der Arbeit wurden erneut hergestellt: α -Naphthyl-1,2-dioxyphenylketon, F. 118°; α -Naphthyl-1,2-diacetyldioxyphenylketon, F. 135°; 5,6-Diacetyldioxy-1,9-benzanthron, F. 109°; 5,6-Dioxy-1,9-benzanthron, F. 185°; 2,3-Dioxy- α -naphthylphenylketon, F. 179°; 3,4-Dioxy-1,9-benzanthron, F. 285°; 2,3-Dibenzoyldioxy-naphthalin, F. 235°; 6,7-Dibenzoyldioxy-naphthalin, F. 188°; 2,3-Dibenzoyldioxy-1,9-benzanthron, F. 320° (Zers.); 2,3-Dioxy-1,9-benzanthron, F. 192°. (Roczniki Chemji 9. 78—82. 1929. Warschau, Polytechn. Inst. f. organ. Großindustrie u. Färberei.) HOYER.

Erwin Ferber, *Über die Existenz des Dihydro- und Oktohydro-p-indols*. Bei einer krit. Nacharbeit der Unters. von v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912] 1274) über das Dihydro-p-indol wird festgestellt, daß letzterer offenbar lediglich die entsprechende o-Verb. in Händen gehabt hat. — Bei der Nitrierung des Phenyläthylchlorids $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ entstehen — im Gegensatz zu v. BRAUN — neben dem p-Nitrophenäthylchlorid auch ca. 30% der o-Verb. sowie eine Dinitroverb. o- u. p-Aminophenäthylchlorid werden rein dargestellt; dieses wird bei der Behandlung nach der v. BRAUNschen Ringschlußmethode (z. T. unter verschärften Bedingungen) unverändert wiedergewonnen, während ersteres mit Leichtigkeit Dihydro-o-indol liefert. — Durch Nitrierung u. folgende Verseifung wird aus β -Phenyläthylacetat p-Nitrophenäthylalkohol erhalten, der in p-Nitrophenäthylchlorid, p-Nitrobenzoesäure, p-Aminophenäthylalkohol (dieses in Tyrosol) übergeführt wird. — p-Aminophenäthylchlorid u. p-Nitrophenäthylchlorid werden katalyt. zu Hexahydro-p-aminophenäthylchlorid hydriert, wobei es durch eine Modifikation des SKITASchen Verf. gelingt, die vollständige Abspaltung von HCl zu vermeiden, so daß nur geringe Mengen p,p'-Diaminoperhydrodiphenylbutan auftreten. — Auch aus den p-Aminohexahydrophenäthylchlorid läßt sich ein p-Indolderiv. nicht herstellen, vielmehr führen alle bisher angewandten Methoden zu einer Verb. von der Zus. $[\cdot HN \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot]_3$. — p-Aminohexahydrophenäthylalkohol wird durch katalyt. Red. von p-Amino- sowie von p-Nitrophenäthylalkohol dargestellt.

Versuchc. β -Phenäthylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, Einleiten von HCl in eisk. β -Phenyläthylalkohol, Erhitzen des Rk.-Prod. im Rohr auf 140—160° (3—4 Stdn.), Entfernung des W., Wiederholen der Operationen; Kp. 23 96°. — Das Chlorid wird bei —15° nitriert u. das Rk.-Prod. fraktioniert dest. (21 mm): Kp. 165—175° ist fast reines o-Nitrophenäthylchlorid, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, hellgelbes Öl; Kp. 175—180° liefert bei Abkühlen p-Nitrophenäthylchlorid, gelbliche Nadeln, F. 48—49° (daraus p-Nitrobenzoesäure, F. 237,5°); gegen Ende der Dest. setzt sich im Kondensator β -[2,4-Dinitrophenyl]-äthylchlorid, aus A. Nadeln, F. 136°, ab. — β -[p-Aminophenyl]-äthylchlorid, Hydrochlorid, $C_6H_{11}NCl_2$, Red. der p-Nitroverb. mit $SnCl_2 \cdot HCl$, Zers. des Sn-Doppelsalzes, aus HCl-haltigem W. Nadeln, F. 209—210°, Zers. ca. 212°. Pt-Salz, aus h. W. orangefarbige Nadeln, F. 192—193° (nach vorheriger Schwärzung). β -[o-Aminophenyl]-äthylchlorid, farbloses Öl; Chlorhydrat, F. 205°; Darst. analog der p-Verb. — o-Dihydroindol, Darst. nach v. BRAUN (l. c.) oder durch Dest. der alkaliisierten Reduktionsfl. von der o-Nitroverb. mit W.-Dampf, farbloses Öl, Kp. 228—230°. Pikrat, F. 172°; Chlorhydrat, F. 219°; Nitrosoindol, F. 81—82°; Benzolsulfonylverb., F. 130—132°. — Nitrophenäthylacetat, Nitrieren von β -Phenyläthylacetat bei —15°. — Daraus durch 3-std. Kochen mit 2% HCl enthaltendem Methanol β -[p-Nitrophenyl]-äthylalkohol, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus verd. A. Nadelchen, F. 60—61°. Auch durch 4-std. Erhitzen von p-Nitrophenäthylchlorid u. alkoh. KOH im Autoklaven erhältlich. Benzoylderiv., aus A. Nadeln, F. 105,5°. — β -[p-Aminophenyl]-äthylalkohol, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Red. der NO_2 -Verb. mit Zn-W. in Ggw. von $CaCl_2$, aus A. Nadeln, F. 108°. Dibenzoylderiv., Nadeln, F. 136°. Chlorhydrat, $C_8H_{12}ONCl$, Prismen, F. 163°. — Daraus mittels $NaNO_2$, Tyrosol, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, F. 92—93°; Dibenzoylderiv., F. 111°. Eine phytochem. Red. des Amins gelingt nicht. — α, δ -Bis-

[*p*-aminocyclohexyl]-*n*-butan, *p,p'*-Diaminoperhydrodiphenylbutan. Chlorhydrat, $C_{16}H_{34}N_2Cl_2$, katalyt. Hydrierung von *p*-Amino- oder *p*-Nitrophenäthylchlorid nach dem SKITASCHEN Impfverf. in Ggw. von konz. HCl bei 50° u. 2,5 at, Ausziehen des Reaktionsprod. mit viel h. W., aus dem sich beim Abkühlen des Chlorhydrat, Nadeln, F. 207°, abscheidet; daraus die freie Base, gelbliches Öl, Kp.₇₂₀ ca. 312° (Zers.). Aus dem eingeeengten Filtrat werden durch $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. geringe Mengen von tertiären Aminen, durch Übersättigen mit 10%/ig. NaOH u. sofort darauf folgendes Ausschütteln mit Ä. die primären u. sekundären Amine abgetrennt, deren Trennung durch fraktioniertes Ausschütteln mit 1/5-n. HCl erfolgt. Dabei wird (neben *p*-Aminophenäthylchlorid) β -[*p*-Aminocyclohexyl]-äthylchlorid, $C_8H_{16}NCl$, Kp. ca. 136°, weißer Körper, erhalten; *Pl*-Doppelsalz, $PtCl_4 \cdot (C_8H_{17}NCl_2)_2$, gelbliches Pulver, F. 231° (Zers.). — Verb. [$HN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$]₂, $C_{24}H_{45}N_3$, 2-stad. Erhitzen von *p*-Aminohexahydrophenäthylchlorid auf 180—200°. — β -[*p*-Aminocyclohexyl]-äthylalkohol, $H_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, katalyt. Hydrierung von *p*-Aminophenyläthylalkohol wie oben, hellgelbes Öl, das zu einer kristallinen M. erstarrt, F. 77 bis 85° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 183—95. 9/1. München, Techn. Hochsch.) W. W.

Gustav Heller und Hellmuth Lauth, *Isatyd oder Isatinpinakon*. HANTZSCH (C. 1921. III. 541) hat beobachtet, daß eine Lsg. von Dioxindol in Pyridin auf Zusatz von 10%/ig. Ba(OH)₂ bei O-Ausschluß farblos bleibt, aber bei Luftzutritt sich von obenher violett färbt. Er ist der Ansicht, daß das bei dieser Rk. gebildete *Isatyd* die Pinakonformel I besitzt u. die Färbung der Salze auf Halbierung des Mol. u. Radikalbildung beruht. Diese Auffassung ist unhaltbar, da nach STOLLÉ (C. 1923. I. 529) nicht nur das dem N-Phenyldioxindol entsprechende *Isatyd*, sondern auch ersteres selbst bei O-Ausschluß farbige Salze liefert. Nun haben Vff. gefunden, daß die bisher als *Tetraacetylisatyd* angesehene Verb. sich nicht mehr vom *Isatyd* ableitet. Erstens wird sie durch Zinkstaub in Eg. nicht angegriffen. Sodann liefert sie bei milder Verseifung ein *Diacetylderiv.*, welches mit dem durch Red. von N-Acetylisatin erhältlichen N-Diacetylisatyd isomer ist. Bei völliger Verseifung entsteht ein zwar acetylreies, aber uneinheitliches Prod., welches nur teilweise zum Tetraacetylderiv. reacylierbar ist. — Sodann wurde *Isatyd* mit dem Dithioisatyd verglichen, welchem nach WAHL u. FÉRICÉAN (C. 1927. II. 75) sicher Konst. II eines Isatinthiopinakons zukommt, u. festgestellt, daß beide Verbb. ganz verschiedene Eiggg. haben. II gibt auch keine Färbung mit Ba(OH)₂ in Pyridin. Daher muß *Isatyd* eine andere Konst. besitzen als II, u. zwar wahrscheinlich eine chinhydronähnliche, z. B. III oder IV; letztere würde der von BILTZ (C. 1924. I. 338) für Alloxantin vorgeschlagenen entsprechen. Bei der Acetylierung dürfte Umlagerung in *Isatinpinakon* (I) erfolgen, von dem sich obige Acetylverb. ableiten. — Bei energ. Einw. von Phenylhydrazin auf die N-Acylisatine erhielten Vff. Verb., welche zwar nach ihrer Zus. Osazone, aber kaum gefärbt u. recht unbeständig sind. Vff. bezeichnen sie einstweilen als *Iso-N-acylisatinosazone*.



Versuche. *Diacetylisatinpinakon*, $C_{20}H_{16}O_6N_2$. Aus Tetraacetylisatinpinakon (bisher „Tetraacetylisatyd“) mit konz. HCl in Eg. (50—60°, 6 Stdn.) oder mit Phenylhydrazin in A. bei 65°. Aus A., Dunkelfärbung bei ca. 280°, F. gegen 317°, l. in Alkali, bei sofortigem Ansäuern unverändert fällbar, sonst Mitfällung von Isatin. — Völlige Entacetylierung des vorigen durch Lösen in 85—90%/ig. H_2SO_4 u. Füllen mit W. Violettgraues Pulver, nur l. in Pyridin, daraus mit HCl kristallin., Zers. bei 265—270°, farblos l. in k. Alkali, dann teilweise Bldg. von isatinsaurem Salz. Eine ähnliche Substanz entsteht durch Lösen von *Isatyd* in 90%/ig. H_2SO_4 u. nach Gasentw. Gießen auf Eis. — Färbungen mit 10%/ig. Ba(OH)₂ in Pyridin im H-Strom: Tetraacetylisatinpinakon rosa bis rotviolett; Diacetylisatinpinakon u. völlig entacetyliertes Prod. rötlich; umgelagertes *Isatyd* gelb; Dioxindol farblos; *Isatyd* lebhaft violett; N-Diacetylisatyd stahlblau, 2 Tage beständig; N-Dibenzoylisatyd blauviolett, weniger haltbar; Acetyldioxindol farblos; N-Phenyldioxindol u. zugehöriges *Isatyd* blau. Es ist anzunehmen, daß N-Phenyldioxindol u. *Isatyd* mit seinen Derivv. die im Dioxindol nicht vor-

liegende eigentliche Hydroisatingruppierung $\text{NH}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OH})$ enthalten, womit die Halochromie der Isatyd auf die der Phenole zurückgeführt ist. — *Iso-N-benzoyl-isatinphenylosazon*, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}_5$. Aus N-Benzoylisatin mit 2 Moll. Phenylhydrazin in sd. A. ($2\frac{1}{2}$ Stdn.). Auch aus N-Dibenzoylisatyd u. überschüssigem Phenylhydrazin in sd. A. u. Fällen mit 33 $\frac{1}{6}$ ig. Essigsäure. Hellgelbe Stäbchen aus Eg., F. 211—212°, wl. in wss., ll. in alkoh. KOH. H_2SO_4 -Lsg. blutrot. Gibt mit Br in h. Eg. ein Prod. von F. 266°. — *Iso-N-acetylisatinphenylosazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_5$, gelbliche Prismen aus Aceton mit 1 Mol. des letzteren, F. gegen 130°. Kocht man bei der Darst. nur 1 Stde., so läßt sich *N-Acetylisatin- β -phenylhydrazon* nachweisen. Dieses entsteht auch aus dem Isoosazon durch 1—2-std. Kochen mit Phenylhydrazin in Eg.; bei über 3-std. Kochen bildet sich *Isatin- β -phenylhydrazon*. — *O-Benzoyldioxindol*. Dioxindol in absol. A. mit alkoh. KOH in das K-Salz überführen, dieses in Bzl.-Suspension mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ umsetzen. Aus A., F. 134°. — *O-Acetyldioxindol*. Analog oder mit Acetanhydrid- H_2SO_4 . Aus W., F. 127°. — Beide Verb. liefern mit Phenylhydrazin in A. Isatin- β -phenylhydrazon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 343—50. 6/2. Leipzig, Univ.) Lb.

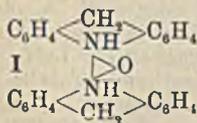
Tarinikanta Chakrabarti und Satishchandra De, *Untersuchungen über Oxydation*. II. *Einwirkung von Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd auf symmetrisch und unsymmetrisch disubstituierte Thioharnstoffe und Synthese von Thiodiazolen*. (I. vgl. C. 1928. II. 1441.) *Symm. Diarylthioharnstoffe* werden durch H_2O_2 zu den *Tetrahydrothiodiazolen* II oxydiert. Vff. sind der Ansicht, daß zuerst die Disulfide I entstehen, welche unter Herauspaltung eines S-Atoms zu II weiteroxydiert werden. *Unsymm. disubstituierte Thioharnstoffe* werden unter gleichen Bedingungen zu *Thiodiazolen* oxydiert. Durch FeCl_3 werden die *symm. Diarylthioharnstoffe* zers. unter Bldg. von Senfölen, Guanidinderivv. u. teerigen Prodd.

Versuche. Zur Darst. der Verb. II löst man die *symm. Diarylthioharnstoffe* in h. A., läßt etwas abkühlen u. langsam eine wss. Lsg. von H_2O_2 (etwas über 1 Mol.

pro Mol. Harnstoff) einfließen. Nach kurzem Kochen engt man je nach Löslichkeit des Rk.-Prod. ein oder gibt mehr A. zu, entfernt den S usw. —
 I $\begin{array}{c} \text{R}\cdot\text{NH} \quad \text{HN}\cdot\text{R} \\ \text{RN}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}:\text{NR} \end{array}$ II $\begin{array}{c} \text{R}\cdot\text{N}—\text{N}\cdot\text{R} \\ \text{RN}:\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{C}:\text{NR} \end{array}$
2,5-Di-[phenylimino]-3,4-diphenyltetrahydro-1,3,4-thiodiazol, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$, Krystalle aus A., F. 228—230°. — *2,5-Di-[p-tolylimino]-3,4-di-p-tolyltetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}$, aus Eg., F. 261°. — *2,5-Di-[o-tolylimino]-3,4-di-o-tolyltetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}$, aus Eg., F. 249°. — *2,5-Di-[symm. m-xylylimino]-3,4-di-[symm. m-xylilyl]-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}$, aus viel A., F. 247°. — *2,5-Di-[α -naphthylimino]-3,4-di- α -naphthyltetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$, aus Eg., F. 285° zu dunkler Fl. — *2,5-Di-[β -naphthylimino]-3,4-di- β -naphthyltetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$, aus Eg., Sintern bei 268°, F. 288° zu dunkler Fl. — *2,5-Di-[phenylmethylamino]-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Ebenso aus unsymm. Phenylmethylthioharnstoff, Lsg. völlig verdampfen, sirupöses Prod. in Ä. aufnehmen. Aus verd. A., F. 94°. — *2,5-Di-[phenyläthylamino]-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$, aus verd. A., F. 107—109°. — *2,5-Di-[diphenylamino]-1,3,4-thiodiazol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$. Aus unsymm. Diphenylthioharnstoff. Aus A., F. 155°. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 661—64. 31/12. 1928. Dacca, Univ.)

LINDENBAUM.

Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark, *Die Hydrierung des Acridins mit Natriumamalgam*. III. Mitt. über *Acridin*. (I. u. II. vgl. C. 1927. II. 577. 1928. II. 2363.) Nach GRAEBE u. CARO (LIEBIGS Ann. 158 [1871]. 278) wird *Acridin* durch Na-Amalgam in A. zu *9,10-Dihydroacridin* (*Acridan*) u. „*unl. Hydroacridin*“ reduziert. Vff. fanden, daß *Acridan* mit AgNO_3 , HgCl_2 u. NaOC_2H_5 Additionsprodd. bildet u. mit *Acridinhydrochlorid* zu einem dunkelgrünen, chinhydronartigen Prod. zusammentritt. Die Analysen des „*unl. Hydroacridins*“ führten zur Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Die Verb. entsteht auch, wenn man *Acridan* mit Na-Amalgam behandelt, u. zerfällt



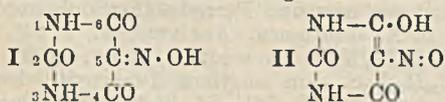
beim Erhitzen für sich oder mit H_2SO_4 wie folgt: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ON}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (*Acridan*) + $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ (*Acridin*) + H_2O . Bildungsweise u. Eigg. sind am besten mit Formel I eines *9,10,9',10'-Tetrahydro-[10,10'-diacridyl]-10,10'-oxyds* im Einklang. In sd. Pyridin geht I in eine um H_2O ärmere Verb. über, welche zweifellos Formel II besitzt. II ist nicht bas., zerfällt beim Erhitzen ebenfalls in *Acridin* u. *Acridan*, liefert jedoch mit H_2SO_4 eine neue,

noch nicht untersuchte Base. II ist isomer mit dem in der II. Mitt. beschriebenen Tetrahydro-[9,9'-diacidryl].

Versuche. Acridin mit Na-Amalgam in A. kochen, filtrieren, Rückstand (I) im Soxhlet mit A. ausziehen, vom Hg trennen, mit A. u. W. waschen. Lsg. liefert Acridan. — $C_{13}H_{11}N$, $AgNO_3$, weißer Nd. aus alkoh. Lsgg. — $C_{13}H_{11}N$, $HgCl_2$, gelber Nd. — $(C_{13}H_{11}N)_2$, C_2H_5ONa . Durch Kochen der Komponenten in A. Prismen, F. 170°. Wird durch sd. A. wieder zerlegt. — $C_{13}H_{11}N$, $C_{13}H_9N$, HCl . Acridan gibt mit Acridinhydrochlorid in A. eine tiefgrüne, in der Durchsicht violette, beim Erhitzen braune, beim Abkühlen wieder violette Lsg., beim Einengen grünschwarze Prismen, die beim Erhitzen verkohlen. Die grüne Lsg. wird durch W. oder Ä. entfärbt infolge Zerlegung. — Wird I im F.-Röhrchen in ein Bad von 280° getaucht, so schm. es allmählich. Die erstarrte Schmelze zeigt F. 119—123°, wie ein Gemisch gleicher Moll. Acridin u. Acridan, u. gibt in A. mit Spur HCl Grünfärbung. Ebenso wird I durch 20 Min. langes Erhitzen mit starker H_2SO_4 (3 Voll. konz. + 1 Vol. W.) glatt in Acridin u. Acridan gespalten, dagegen durch 5-std. Kochen mit 20%ig. HCl in II übergeführt. — 9,10,9',10'-Tetrahydro-[10,10'-diacidryl], $C_{26}H_{20}N_2$, (II). I in h. Pyridin eintragen, 1 Min. kochen, absaugen, kühlen. Prismen, F. 220° (in Bad von 205° getaucht), nach Erstarren 119—123° (wie oben). Gibt, 2 Stdn. mit H_2SO_4 (3:1) erhitzt, in W. gegossen u. mit NH_4OH gefällt, eine farblose Base, welche bei langsamem Erhitzen verkohlt, beim Eintauchen in Bad von 250° schm. Mit h. Nitroblz. liefert II Acridin u. Anilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 414—18. 6/2. Hannover, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Narendranath Ghatak und Sikhibhushan Dutt, *Über eine Färbungstheorie auf der Grundlage molekularer Spannung. V. Absorptionsspektren und Dissoziationskonstanten von organischen Salzen der Violursäure.* (IV. u. VI. vgl. C. 1928. I. 2403 bzw. 1929. I. 1110.) Die Lsgg. von organ. Salzen der Violursäure, auch wenn sie sich von sehr schwachen Basen ableiten, sind ungefähr ebenso tief gefärbt wie die Lsgg. der Alkalisalze. Die Stärke der Base ist also für das Zustandekommen der Färbung unwesentlich. Nach MAGNANINI (1894) besitzt Violursäure $K = 0,00272$, d. h. in einer Lsg. von 1 g-Mol. in 256 l sind 8% der Moll. in die Ionen gespalten. Eine solche Lsg. ist so gut wie farblos, u. nach OSTWALD u. DONNAN sollten auch die Ionen farblos sein. Dem widerspricht aber folgendes: Bei den Alkalisalzen ist die Absorption proportional der Zahl der Salzmoll. u. nicht der der Ionen; Zusatz von KNO_3 , welcher die Dissoziation vermindert, beeinflusst die Absorption nicht; h. Lsgg. der Säure zeigen abnorm hohe Leitfähigkeiten u. K -Werte, während die Färbung keine entsprechende Änderung erfährt. Aus allem folgt, daß Färbung u. elektrolyt. Dissoziation der Violurate nicht eng miteinander verbunden sind u. in Lsg. eine Konst.-Änderung eintreten muß. Für die Säure werden im allgemeinen die Oximinoketonformel I u. die Nitrosoel-



formel II in Betracht gezogen. Nun ist früher (II. Mitt.) gezeigt worden, daß die Gruppe N:O sehr hohe Spannung im Mol. u. damit verbunden starke Färbung hervorruft.

Dies würde für II zutreffen, wogegen I farblos sein sollte. Nun ist Violursäure in fester Form fast farblos, in wss. Lsg. hellrot. Man darf also schließen, daß der festen Säure Formel I zukommt, u. daß in Lsg. ein geringer Teil in II übergeht, daß aber die hohe Beweglichkeit des H eine volle Entw. der Färbung unmöglich macht. In den Alkalisalzen mit den schwerer beweglichen Metallatomen liegt dagegen vorwiegend Formel II vor. Da das 6-ständige CO der Rest eines CO_2H ist, so ist das OH in II saurer als das in I, d. h. in den Salzen ist die stark gespannte (farbige) Form II beständiger als die schwach gespannte (farblose) Form I. Je stärker das Alkali, um so stärker die Tautomerisierung. Dies gilt auch für organ. Basen. Vff. haben in alkoh. Lsg. ca. 30 Salze mit organ. Basen dargestellt, sämtlich seidige Nadeln aus W. oder verd. A. ohne Krystallwasser, violett, rot oder blau, einige orangefarbig, Lsgg. rot in verschiedenen Nuancen. Die meisten zers. sich gegen 85° u. bei längerem Liegen an der Luft. Es wurden die K -Werte, Leitfähigkeiten u. Absorptionsspektren bestimmt (Tabelle im Original). Mit zunehmender Dissoziation steigt auch die Absorption. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 665—72. 31/12. 1928. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

L. Rosenthaler, *Über Quecksilberverbindungen von Purinderivaten.* II. (I. vgl. C. 1924. I. 914.) Bei 2 Tage langem Kochen einer wss. Lsg. von Coffein mit Hg -Acetat u. wenig Eg. bildet sich *Mercuriacetatocoffein*, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$; aus W. (unter

teilweiser Zers.) Nadeln, die bei 255° erweichen, sich bei 280° ein wenig zersetzen, aber bei 300° noch nicht schm. Seine Konst. wird aus der glatten Löslichkeit in Alkalien gefolgert; das Hg haftet höchstwahrscheinlich an dem C-Atom 8 des Coffeins. Durch Fällen der wss. Lsg. mit KJ erhält man *Quecksilbercoffein*, (C₈H₉N₄O₂)₂Hg, weiße Nadelchen, die bei 340° noch nicht schm.; gibt beim Erhitzen mit NaOH kein HgO. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 694—96. Dez. 1928. Bern, Univ.)

W. WOLFF.

Gopál Chandra Chakravarti und Jogendra Mohan Saha, *Organische cyclische Polysulfide: Kondensation von Äthylmercaptan mit Di- und Trichloressigsäure*. (Journ. Indian Inst. Science. Serie A. 11. 226—30. 1928. — C. 1928. II. 2253.) LB.

Hermann Leuchs, *Die Spaltung des Oxims der Brucinonsäure durch Alkali*. (Über Strychnosalkaloide, 48.) (47. vgl. C. 1929. I. 77.) Bei der Zerlegung des Oxims der Brucinonsäure mit Laugen wurde neben 50% des Ausgangsprod. 30% neutraler bzw. schwach saurer Körper erhalten, von denen sich $\frac{2}{3}$ in kristallisierte Form bringen ließen. Aus diesen ließen sich neben einem Isomeren vom Schmelzbereich 250—258° in der Hauptsache ein Prod. der Zus. C₂₁H₂₁O₅N₃ vom F. 295—300° gewinnen, deren Formel einem *Dehydrobrucinolonoxim* entsprach. Die Spaltung war also ganz ähnlich wie bei der Brucinolsäure (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 775. 45 [1912]. 209) verlaufen, sogar in der Hinsicht, daß auch hier isomere Prodd. erhalten wurden, für deren Deutung neben der verschiebbaren C: C-Bindung auch räumliche Verschiedenheit der Oximgruppe in Frage kommt.

Versuche. Bei 20—25° wurde Brucinonsäureoxim 12 Tage lang mit Lauge stehen gelassen u. aus dem Rk.-Prod. mit Chlf. zwei isomere Verb. der Formel C₂₁H₂₁O₅N₃ isoliert. — *Dehydrobrucinolonoxim*, C₂₁H₂₁O₅N₃. Aus CH₃OH kleine, gelbe Prismen, F. 295—300° (Zers.), swl. in Aceton, h. W., Chlf. u. Eg., l. in NH₃ oder Lauge. *Acetylderiv.*, C₂₃H₂₃O₆N₃. Mit Acetanhydrid u. Acetat bei 100°. Aus A. Prismen, die sich bei 225° bräunten u. gegen 240° aufschäumten. Bei Verseifung Bldg. des Ausgangskörper. — *Isomere Verb.* C₂₁H₂₁O₅N₃. Aus CH₃OH grünlichgelbe Polyeder oder Tafeln, F. 250—258° (Zers.), ll. in NH₃ u. Lauge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 407—09. 6/2. Berlin, Univ.)

POETSCH.

F. Chemnitz, *Zur Darstellung des Morphins und seiner wichtigsten Derivate*. Eine Beschreibung der Darst. von Morphin, Diacetylmorphin, Apomorphin, Codein u. Äthylmorphin. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 101—04. 14/2. Jena.)

W. WOLFF.

K. A. Balls und William A. Wolff, *Die optische Aktivität des Pseudomorphins*. (Vgl. C. 1929. I. 1383.) Die Drehung des Pseudomorphins in alkoh. Lsg. steigt mit zunehmender Konz. an Pseudomorphin, fällt dagegen stark ab bei zunehmender Alkalikonz. Die Bestst. beziehen sich auf $M = [\alpha]_D^{25} \times 0,568$ (Mol.-Gew. des Pseudomorphins 568). Trägt man die Ergebnisse derartig graph. auf, daß die M -Werte auf der Ordinate ab-

getragen werden, auf der Abscisse dagegen das Verhältnis: $\frac{\text{Mol. KOH} \times \text{Akt.-Koeff.}}{\text{Mol. Pseudomorphin}}$,

so liegen fast alle Punkte auf einer Kurve, die sich mit recht guter Annäherung beschreiben läßt durch die Gleichung: $\left[\frac{f(a)}{c} + 10 \right] \log 10^e = \frac{M_0}{M}$ e. Darin bedeuten $f(a)$

die Alkalikonz. Aktivitätskoeffizienten des KOH, c die Konz. an Pseudomorphin, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, M_0 den durch Extrapolation der Kurve ermittelten Maximalwert von $M = -210$. Über die theoret. Bedeutung dieser Gleichung läßt sich zurzeit nichts aussagen. (Journ. biol. Chemistry 80. 403—11. Dez. 1928. Philadelphia, Univ.)

OHLE.

Max und Michel Polonovski, *Über die Aminoxyde des Hydrastins und Narkotins*. Darst. u. Unters. dieser N-Oxyde hat ergeben, daß die von DRUMMOND u. Mc MILLAN (C. 1927. I. 104) beschriebene Verb. nicht das echte Narkotin-N-oxyd gewesen ist. — *Hydrastin-N-oxyd*, C₂₂H₂₁O₆N(OH)₂. Hydrastin in Eg. mit dem gleichen Gewicht 30%ig. H₂O₂ einige Tage stehen lassen, mit konz. Sodalsg. neutralisieren, klebrigen Nd. mit gesätt. Na-Acetatlg. waschen. Honigartig, ll. in W., A., Aceton, Chlf. Lsgg. hinterlassen im Vakuum weißes, lakmusneutrales Prod. Liefert mit SO₂ in W. oder Chlf. einen Sulfaminsäureäther, der mit sd. W. schnell in Hydrastinsulfat übergeht. Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid Rotfärbung. Zeigt in 3%ig. Chlf.-Lsg. $[\alpha]_D = +88^\circ$. Die mit alkoh. HCl neutralisierte (Methylorange) Chlf.-Lsg. hinterläßt im Vakuum ein *Hydrochlorid*, F. gegen 125°, $[\alpha]_D = +160^\circ$ in 12%ig. wss. Lsg. *Pikrat*, amorph, F. 128°. — Das N-Oxyd ist unbeständig u. geht langsam

bei Raumtemp., schnell beim Erhitzen, ferner glatt beim Verdampfen der Chlf.-Lsg. in eine Verb. $C_{21}H_{21}O_7N$ über, gelbe Prismen aus Aceton, F. 189°, lakmusneutral, unl. in W., wl. in A., Aceton, opt.-inakt. Besitzt keine N-Oxydeigg. mehr. Die Lsg. in sehr verd. k. HCl gibt beim Erhitzen oder mit konz. HCl ein kristallisiertes *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{22}O_7NCl$, F. 196°, meist wl., langsam l. in w. NaOH unter Rotfärbung, daraus mit Essigsäure weißer, in Carbonaten l. Nd. — *Narkotin-N-oxyl*, $C_{22}H_{23}O_7N(OH)_2$. Darst. analog. Glasig, $[\alpha]_D = +135^\circ$ in Chlf., sonst wie obiges. *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{24}O_8NCl$, F. 193°, $[\alpha]_D = +100^\circ$, ll. in W. *Pikrat*, F. 130°, swl. in W. *Chloroplatinat*, F. 175°. — Auch dieses N-Oxyd ist unbeständig u. geht beim Verdampfen aller Lsgg. über in eine Verb. von F. 228—229°, swl. außer in Chlf., opt.-inakt., ident. mit Lsgg. von DRUMMOND u. MC MILLAN beschriebenen Verb. Die von diesen Autoren angegebene Drehung würde dem ihnen entgangenen N-Oxyd entsprechen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 341—43. 21/1.)

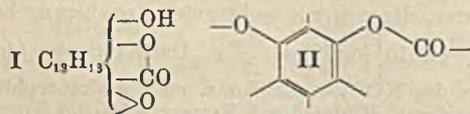
LINDENBAUM.

Georg Heyl, *Über das Alkaloid von Carnegiea gigantea (Engelm.) Britt. und Rose. (Cereus giganteus Engelm.)* Zunächst wird das Aussehen der Pflanze u. ihre Verwendung beschrieben, daran anschließend die Eigg. u. die Gewinnung des in ihr enthaltenen Alkaloids *Carnegin*. — Das zerkleinerte Material wird mit 70%ig. A. ausgezogen, das vom A. befreite Extrakt in W. gel. u. nach dem Alkalisieren mit NH_3 wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt; die abgehobene Ä.-Schicht wird mit verd. HCl abgeschüttelt, wiederum alkalisiert, ausgeäthert usw., bis die Lsgg. farblos sind. Das vom A. befreite Rohalkaloid löst man in absol. A. u. neutralisiert mit alkoh. HCl, worauf sich das *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, abscheidet; aus Ä. Nadeln, F. 207°, $\alpha = \pm 0^\circ$; enthält 2 Methoxyle. Daraus die *freie Base*, farbloser Sirup. — *Hydrobromid*, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot HBr$, aus A. Nadelchen, F. 228°, $\alpha = \pm 0^\circ$. — *Hg-Doppelsalz*, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot HgCl_2 \cdot HCl$, Fälln einer wss. Lsg. des Hydrochlorids mit $HgCl_2$, aus h. W. Nadeln. — *Au-Doppelsalz*, $C_{13}H_{19}NO_2 \cdot AuCl_3 \cdot HCl$, aus verd. A. goldgelbe Blättchen. — *Pt-Doppelsalz*, $(C_{13}H_{19}NO_2)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 2HCl$, aus verd. A. — Von Heffter wird festgestellt, daß das Alkaloid in Mengen von 1 mg aufwärts bei Fischen meist Steigerung der Reflexerregbarkeit, dann tetan. Krämpfe bewirkt. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 668—73. Dez. 1928. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.

Junzo Arima, *Über die Konstitution des Nodakenins, eines neuen Glykosids von Peucedanum decursivum Maxim. I.* Aus genanntem, in Japan u. China als Hustenmittel oder Stomachicum gebrauchtem Kraut hat Vf. ein *Nodakenin* (Nodake = japan. Name des Krautes) genanntes Glykosid $C_{20}H_{24}O_9$ isoliert, welches durch Hydrolyse wie folgt zerfällt: $C_{20}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (d. Glykose) + $C_{14}H_{14}O_4$. Das *Nodakenin* genannte Aglykon ist neutral, unl. in k., l. in h. oder alkoh. Alkalien, daraus mit Säuren unverändert fällbar, bildet ein *Monoacetylderiv.*, ist aber nicht methylierbar, enthält kein OCH_3 , gibt keine $FeCl_3$ -Färbung, Aldehyd- oder Ketonrkk. Danach enthält die Verb. ein alkoh. OH u. eine Lactongruppe, wie auch aus der Best. der VZ. folgt. Die freie Oxysäure ist nicht beständig, wird aber durch längeres Kochen

der alkal. Lsg. zu einer beständigen Oxysäure isomerisiert, welche Vf. *Isonodakeninsäure* nennt. In der Kalischmelze wird Nodakenin zu *Resorcin*, *Essigsäure* u. einer unbekanntem Verb. $C_8H_8O_4$ aufgespal-



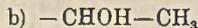
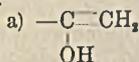
ten. Im ganzen verhält es sich also wie ein Cumarinderiv. Das 4. O-Atom muß ein Brücken-O sein. Somit ergibt sich die aufgel. Formel I u. aus dem Ergebnis der Kalischmelze das Kernstück II.

Versuche. *Nodakenin*, $C_{20}H_{24}O_9$. Wurzeln mit 1%ig. H_2SO_4 extrahiert, mit Phosphorwolframsäure gefällt, Nd. mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. behandelt, aus Filtrat Ba mit H_2SO_4 entfernt, im Vakuum eingengt. Blättchen aus absol. A., Prismen mit 1 H_2O aus W., F. 215—216°, $[\alpha]_D^{30} = +56,6^\circ$ in W. Wss. Lsg. neutral, etwas bitter, violett fluoreszierend. H_2SO_4 -Lsg. gelb, allmählich rotviolett bis violett. — *Nodakenin*, $C_{14}H_{14}O_4$. Aus vorigem mit 2%ig. H_2SO_4 (W.-Bad, 4—5 Stdn.) Nadeln, F. 185°, ll. in Chlf., Aceton, Eg., wl. in A., fast unl. in W., Ä., Bzl. $[\alpha]_D^{30} = -22,4^\circ$ in Chlf., VZ. 226,7 (ber. 228,1), JZ. 96,0 (ber. 103,2 für \bar{v}). *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{16}O_5$, Nadeln aus verd. A., F. 129—130°. — *Nitroderiv.*, $C_{14}H_{13}O_6N$. Durch 1 Min. langes Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,2). Gelbe Nadeln aus A., F. 206—207°. Alkal. Lsgg. rot. — *Verb.* $C_8H_8O_4$, blaßgelbe Nadeln, F. 258—260°. Wss. Lsg. stark sauer, mit $FeCl_3$ rotviolett. — *Isonodakeninsäure*, $C_{14}H_{16}O_5$. Nodakenin in A. mit 10%ig.

KOH 3—4 Stdn. erhitzen, A. im Vakuum entfernen, mit CO_2 unveränderte Substanz u. Filtrat mit H_2SO_4 fällen. Nadeln aus CH_3OH , F. 205—206° (Zers.), l. in Bicarbonat. Wss. Lsg. sauer, mit FeCl_3 dunkelbraun. Alkal. Lsgg. fluorescieren blau. *Ag-Salz*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ag}$, grau, kristallin. — *Dimethylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Mit Diazomethan. Gelbliche Prismen, F. 65—67°. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 16—20. Jan. Tokio, Univ.) LB.

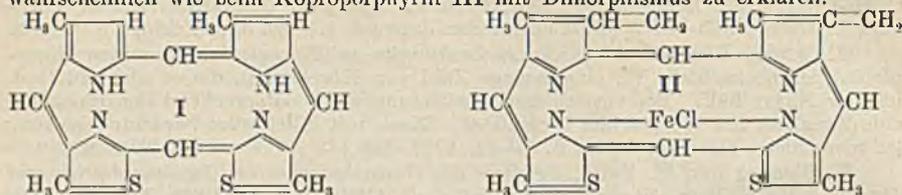
M. Camis, *Ultramikroskopische Beobachtungen an Hämoglobin*. In reinen Hämoglobinsgg. beobachtete Vf. eine geringe Zahl von Körperchen, die er nicht für kolloidaler Natur hält. Bei vorsichtiger Ansäuerung wird, entsprechend der Flockung, eine Zunahme der Körperchen beobachtet. Diese, mit Milchsäure bewirkte Flockung ist reversibel. (Haematologica 8. 1—22. 1927. Sep.) TAUBMANN.

H. Fischer und **K. Zeile**, *Synthese des Hämatorporphyrins, Protoporphyrins und Hämins*. XXII. Mitt. über *Porphyrinsynthesen*. (XXI. vgl. C. 1929. I. 1464.) Die Synthesen von Porphyrinen mit ungesätt. Seitenketten ist bisher nur sehr unvollkommen gelungen, das ist darauf zurückzuführen, daß die ungesätt. Seitenketten einen erschwerenden Einfluß auf die Porphyrinbildg. ausüben. Das vor kurzem beschriebene *Deuteroporphyrin*, das an Stelle der ungesätt. Seitenketten 2 freie Methingruppen trägt, kam als Ausgangsmaterial für *Häm*in in Betracht. Viel reaktionsfähiger als die Porphyrine sind die Fe-Komplexsalze; daher wurde versucht, in das *Deuterohäm*in selbst Substituenten einzuführen. Die Einführung zweier Acetylgruppen gelang befriedigend nach STADNIKOFF (C. 1928. I. 1656) mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von SnCl_4 , weniger gut mit AlCl_3 . Beim Deuteroporphyrin selber gelang die Rk. nicht. Das so gebildete *Diacetyldeuteroporphyrin* zeigt starke Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Rot zu; der *Dimethylester des Diacetyldeuteroporphyrins* bildet ein gut kristallisierendes Fe- u. Cu-Salz. Zwecks Red. der als am Kohlenstoff haftend angenommenen Acetylreste zu sek. Alkoholgruppen wurde *Diacetyldeuteroporphyrin* mit konz. alkoh. KOH gekocht bis zum Verschwinden der Acetylporphyrinstreifen. Das gewonnene *Hämatorporphyrinchlorhydrat* ist kristallograph. völlig ident. mit dem Blutfarbstoff gewonnenen Prod. (*Steinmetz*); auch spektroskop. war Identität vorhanden. Dagegen stimmen die Analysen besser auf eine Verb. mit 33 C-Atomen. Wegen dieser analyt. Abweichungen haben Vf. nochmals die Resynthese des Hämins durchgeführt (C. 1925. II. 2017) u. dieselben Resultate erhalten. Das Prod. gibt im Hochvakuum bei 105° 2 Moll. W. ab. Der 1. Absorptionsstreifen des *Hämatorporphyrins* verschob sich von 624 auf 632. Der Protoester kristallisiert in dreiseitig begrenzten Pyramiden, F. 230° (beim schnellen Erhitzen). Gibt mit analyt. Material keine Depression. Die Analyse stimmt gut auf die Formel mit 34 C-Atomen. Das salzsaure Salz des synthet. Hämatorporphyrins konnte mit verd. HJ-Eg. in *Mesoporphyrin* übergeführt werden; der entsprechende Dimethylester erwies sich als ident. mit analyt. u. synthet. Mesoporphyrin. Somit ist die Synthese des Hämatorporphyrins u. *Protoporphyrins* vollzogen u. damit auch die des Hämins, denn die Rückverwandlung von Protoporphyrin in Häm in ist bereits früher durchgeführt (FISCHER u. PÜTZER, C. 1926. II. 591). Die kristallograph. Unters. ergab keine Unterschiede zwischen *Protohäm*in u. dem normalen *Bluthäm*in. — Durch vorst. beschriebene Synthesen werden die mit STANGLER (C. 1928. I. 528) u. KIRSTAHLER (C. 1929. I. 87) gefundenen Ergebnisse bestätigt. In bezug auf die Anordnung der Seitenketten leitet sich der Blutfarbstoff vom Ätioporphyrin III bzw. Deuteroporphyrin ab. (Formel I.) Im Häm in bzw. Protoporphyrin sind an den freien Methingruppen zwei ungesätt. Seitenketten einzusetzen. Da diese Seitenketten aus Acetylresten entstanden sind, kommen zwei Konstitutionsmöglichkeiten in Frage:



Auf Grund des chem. Verh. u. der mit den analyt. Daten nicht in Einklang zu bringenden Befunde ist Formulierung *a* abzulehnen. Nach *b* wirkt das alkoh. Kali reduzierend, so daß das Hämatorporphyrin zwei α -Oxyäthylreste enthalten mußte. Im Häm in wären daher zwei Vinylgruppen anzunehmen, wie sie von KÜSTER schon früher formuliert worden sind. Auch mit den analyt. Daten steht diese Auffassung in guter Übereinstimmung. Vorbehaltlich der Ergebnisse weiterer Unters. wird dem Häm in Formel II zugeschrieben. Die Formulierung des Hämatorporphyrins als einer Verb. mit zwei gesätt. Seitenketten (*b*) steht im Einklang mit dem geringen spektroskop. Unterschied zwischen Hämato- u. Mesoporphyrin. Im Protoporphyrin hat man sich die FeCl -Gruppe durch 2 H-Atome ersetzt zu denken. Vf. haben bisher nach

KÜSTER im Hämatorporphyrin einen Acetylenrest u. eine Vinylgruppe angenommen. Diese unsymm. Formulierung ist nach der durchgeführten Synthese widerlegt. Das Auftreten der verschiedenen isomeren Formen des *Tetramethylhämatorporphyrins* ist wahrscheinlich wie beim Koproporphyrin III mit Dimorphismus zu erklären.

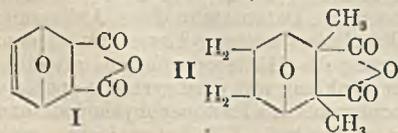


Versuche. *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diacetyl-6,7-dipropionsäureporphyrindimethylester*, $C_{36}H_{38}O_6N_4$, Blättchen aus Chlf.-Aceton, F. 236° (korr.). — *Diacetyldeuteroporphyrin*, $C_{34}H_{34}O_6N_4$, Nadeln aus Eg., Blättchen aus Pyridin-Eg. Natriumsalz, unl. in 1%_{ig}. NaOH. Kaliumsalz, unl. in 3%_{ig}. KOH. Ammoniumsalz, ll. in W. u. Ä. *Fe-Komplexsalz des Dimethylesters*, $C_{36}H_{30}O_6N_4ClFe$, Platten aus Chlf.-Eg., F. 229° (korr.). — *Hämatorporphyrinchlorhydrat*, $C_{34}H_{40}O_6N_4Cl_2$, aus *Diacetyldeuteroporphyrin*, Nadeln. *Freies Hämatorporphyrin*, $C_{34}H_{38}O_6N_4$, aus dem Hydrochlorid mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Ausfüllen mit Essigsäure. — *Protoporphyrin*, $C_{34}H_{34}O_4N_4$, aus synthet. *Hämatorporphyrin* durch Erhitzen im Hochvakuum auf 105°, Krystalle aus Ä. *Fe-Komplexsalz*, $C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$. *Protoporphyrindimethylester*, $C_{36}H_{38}O_6N_4$ bzw. $C_{36}H_{36}O_4N_4$, aus freiem *Protoporphyrin* mit HCl-CH₃OH, Krystalle, F. 228°. — *Mesoporphyrindimethylester*, Nadeln aus Pyridin-CH₃OH, F. 210°. (LIEBIGS Ann. 468. 98—116. 23/1. München, Techn. Hochsch.) HILLGER.

C. C. Palit und N. R. Dhar, *Oxydation von Fetten, stickstoffhaltigen Substanzen und ihren Gemischen mit Kohlehydraten durch Luft und der Stoffwechsel bei normaler Gesundheit und beim Diabetes*. (Vgl. C. 1928. II. 2549.) Harnstoff, Hippursäure u. Glykokoll werden bei gewöhnlicher Temp. in wss. Lsg. durch Luft in Ggw. von Red.-Mitteln, wie Fe(OH)₂ oder NaHSO₃, oxydiert. In alkal. Lsg. erfolgt die Oxydation auch ohne einen derartigen Zusatz. Kaliumstearat u. -oleat werden in Ggw. von NaOH oder NaHCO₃ oxydiert; der Umfang der Oxydation u. -oleat werden in Ggw. verschiedener Metallhydroxyde zu. In Gemischen von Kohlehydraten u. K-Stearat oder -Oleat werden beide Bestandteile oxydiert; in Ggw. von NaOH oder NaHCO₃ oder von Ce(OH)₃ oder Fe(OH)₂ steigt der Umfang der Gesamtoxydation des Gemisches. Es ist aber bemerkenswert, daß die Oxydation des Kohlehydrats durch das fettsaure Salz u. die des fettsauren Salzes durch das Kohlehydrat vermindert wird. In Ggw. von Kohlehydraten oder fettsaurem K wird die Oxydation von Harnstoff, Hippursäure u. Glycin merklich vermindert; ebenso wird bei Ggw. von Harnstoff die Oxydation von fettsaurem Salz oder Kohlehydrat verzögert. Die aus diesen Befunden sich ergebenden theoret. Folgerungen über den Stoffwechsel im gesunden u. im diabet. Organismus u. über den Wert der Alkalibehandlung von Diabetes, Beriberi u. anderen Stoffwechselkrankheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. physical Chem. 32. 1663—80. Nov. 1928. Allahabad [Indien], Univ.) OSTERTAG.

F. von Bruchhausen und H. W. Bersch, *Zur Konstitution des Cantharidins*. Eine eigenartige Zersetzungsreaktion des Cantharidins. (Vorl. Mitt.) Durch Kondensation von Furan mit Maleinsäureanhydrid entsteht Δ^1 -3,6-Endoxotetrahydrophthalsäureanhydrid (I), das schon bei relativ niedriger Temp. glatt wieder in seine Komponenten zerfällt. Daß es trotzdem nicht als eine Mol.-Verb. zu formulieren ist, folgt aus der Hitzebeständigkeit seines leicht erhältlichen Dihydroprod. In analoger Weise spaltet sich ein dehydriertes Cantharidin — dargestellt durch Leiten von Cantharidin (II) über Pd-Asbest bei 280° — in Furan u. Dimethylmaleinsäureanhydrid, wodurch die von GADAMER für das Cantharidin aufgestellte Formel II bewiesen ist.

Versuche. Δ^1 -3,6-Endoxotetrahydrophthalsäureanhydrid, *Dehydroprotocantharidin*, $C_8H_6O_4$ (I), mehrstd. Stehenlassen von Maleinsäureanhydrid u. Furan in Bzl., aus A. oder Bzl. (unter Vermeidung längerer Kochens) Nadeln, F. 118°. Zersetzt sich beim Schmelzen in Furan (Fichtenspanprobe) u. Maleinsäureanhydrid, F. 52° (Misch.-F.). —



3,6-Endoxohexahydrophthalsäure, $C_8H_{10}O_5$, katalyt. Hydrierung von I in A. bei Ggw. von Pd-Tierkohle unter Überdruck, Kp. 160° (Vakuum); das Destillat erstarrt zu Nadeln. — Dehydrierung von II. Dest. von II über 280° h. 20% ig. Pd-Asbest; es entstehen neben Furan 2 Krystallmassen, von denen die eine unverändertes II, die andere Dimethylmaleinsäureanhydrid (nach der W.-Dampfdest. F. 96°) enthält. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 697—702. Dez. 1928. Münster, Univ.) W. WOLFF.

Fran Podbreznik, Beitrag zum Studium der Huminsäuren in der Kohle und im Lignit. Aus dem Lignit der Gruben von Siorac-de-Belvès (Dordogne) wurden nach Entfernung des Bitumens mit Benzol die Huminsäuren mittels NaOH als Natriumsalze ausgezogen, die sich als viscose, braun-schwarze Lsg. darstellten; es wird das Verh. dieser Salze gegen eine große Anzahl von Reagenzien angegeben. Durch wiederholtes Ausfällen mit HCl u. Lösen mit NaOH werden die Huminsäuren als schwarz-braunes Pulver erhalten, welches in verd. Pyridin l., in konz. Pyridin unl. ist. Durch Behandeln mit A. ließ sich aus dem trocknen Material die Hymatomelansäure herauslösen, welche nach dem Verdampfen des A. als gelber Rückstand verbleibt; l. in A., Aceton, Pyridin u. Alkali. Diese Säure wird auch durch Behandeln der Kohle mit Aceton gelöst, während die gewöhnliche Huminsäure ungel. bleibt oder nur kolloidal gel. wird u. nach einiger Zeit wieder ausfällt. Aus den neutralen Natriumsalzlsgg. wurden die Ca- u. Ba-Verbb. als nicht krystallisierende Salze ausgefällt u. nach tagelangem Waschen bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. Die Hymatomelansäure, welche weniger gefärbt war als die Huminsäure, ließ sich auch alkalimetr. bestimmen. Aus den Analysen konnten als annähernde Werte für das Mol.-Gew. berechnet werden: für Huminsäure ca. 1120, für Hymatomelansäure (bei Annahme 4-bas. Struktur) ca. 720. Der Geh. an Huminsäuren wurde in 2 Kohlearten verschiedener Herkunft (Dordogne u. Landes) durch Extraktion der vom Bitumen befreiten Substanz mit verd. Pyridin u. Gewinnung der bereits polymerisierten Huminsäuren durch eine Alkalischnmelze u. Ausfällen der wiedererhaltenen Huminsäuren mit HCl auf 38,32 bzw. 48,72% bestimmt. Es ist wahrscheinlich, daß der Geh. an Huminsäuren u. das geolog. Alter in direktem Zusammenhang stehen. Durch trockne Dest. der Kohle vor u. nach Entfernung der Huminsäuren ließ sich feststellen, daß die Rolle, welche diese bei der Dest. der Kohle spielen, sich auf physikal. Einschluß des Bitumens beschränkt, so daß diese erst nach Entfernung oder Zerstörung der Huminsäuren vollständig in Teer übergeführt werden kann. Beim trocknen Erhitzen der Huminsäuren finden unter Wasserabspaltung u. CO_2 -Entw. Veränderungen wie Polymerisationen, Anhydrid- oder Lactonbildg. statt. Es entstehen Monolactone, Dilactone u. bei höherer Temp. Oxetone. Während die beiden ersteren durch Erhitzen mit wss. Alkali- oder Pyridinlsg. bzw. durch Kalischnmelze wieder in Huminsäuren übergeführt werden können, lassen sich aus letzteren die Huminsäuren nicht wieder zurückgewinnen. Die Werte einer Elementaranalyse deuten für Huminsäure auf die Formel $C_{55}H_{58}O_{36}$. Verss. haben gezeigt, daß die Anwesenheit von Huminsäuren nachteilig auf die Verkokung der Lignite einwirkt. Nach Entfernung der Huminsäuren durch Pyridin oder Kalischnmelze ergibt die trockne Dest. einen Koks von weitaus besserer Konsistenz als er aus dem unveränderten Rohmaterial erhalten wird. Vf. erklärt die Einw. der Huminsäuren auf den Gang der Verkokung so, daß die aus denselben bei dem schnellen Erhitzen sehr plötzlich entstehenden H_2O -Dämpfe u. CO_2 -Gase die Struktur der Kohle zerstören u. zu pulverförmigem Rückstand führen. Diesem Übelstand kann vorgebeugt werden durch Zusatz von Verb., welche bei der Zersetzungstemp. der Huminsäuren schmelzen wie huminsaures Kali, natürlicher Asphalt oder Bitumen. Durch diese wird die Gesamtmasse in einen der normalen Verkokung günstigen halbf. Zustand übergeführt. Der Nutzwert der Lignite kann verbessert werden, indem man sie einer langsamen Vorbehandlung durch Hitze bis zu 250 — 300° unterwirft, wobei sowohl das bis zu 30% in den Ligniten enthaltene Feuchtigkeitswasser entfernt wird, als auch die Huminsäuren in Lactone, Dilactone u. Oxetone übergeführt werden u. ein Koks von fast normaler Konsistenz entsteht. (Bull. Inst. Pin 1928. 193—96. 209—14. 237 bis 238.) ELLMER.

K. H. Baner und **P. Schenkel**, Zur Kenntnis des Euphorbiumharzes. Vf. prüfen zunächst eine Reihe von Angaben früherer Forscher über das Euphorbon (I) nach. Beim Umlösen aus PAc. kommt I in Nadeln, F. 67 — 68° , die beim längeren Erwärmen auf 50 — 55° zerfallen u. dann, aus Methanol umkrystallisiert, warzenartige Massen vom F. 113 — 114° ergeben; durch wiederholtes Umlösen aus Methanol u. Aceton steigt der F. bis auf 129° . $\alpha = +15,56^\circ$ (4% ig. Chlf.-Lsg.). JZ. nach HANUS 91,34, nach

KAUFMANN 62,2 (bei 20 Min. langem Stehenlassen im Dunkeln), 74,0 (bei 20 Min. langer Ultraviolettbestrahlung), 105,3 (bei 40 Min. langer Ultraviolettbestrahlung). HZ. nach GRÜN 96,9, 76,7, 60,01 (bei 3 Verss.). — Beim fraktionierten Umkrystallisieren von I aus Methanol treten in den letzten Fraktionen neben den üblichen Warzen auch prismat. Nadeln einer *Euphorbol* (II), $C_{26}H_{46}O$, genannten Verb. auf; aus Methanol, F. 122°, $\alpha = \pm 0^\circ$; addiert Br. — *Hydroeuphorbol*, $C_{26}H_{48}O$ oder $C_{26}H_{50}O$, Einleiten von H in II bei 150° in Ggw. eines Pd-Katalysators, aus Methanol Nadeln, F. 131 bis 132°; enthält — ebenso wie II — eine alkoh. OH-Gruppe, wie nach dem Verf. von ZEREWITINOFF-FLASCHENTRÄGER festgestellt wird. — *Acetylderiv. des Hydroeuphorbol*, $C_{26}H_{47}OCOCH_3$, mittels CH_3COCl in Pyridin, aus Methanol Nadeln, F. 129°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 633—38. Dez. 1928. Leipzig, Univ.) W. WOLFF.

Paul Mettelock, Contribution à l'étude du mécanisme de l'hydrogénation catalytique des oximes. Strasbourg: Editions universitaires de Strasbourg 1928. (94 S.) 8°.

Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. Hrsg. von Paul Jacobson †. Bd. 2. Cyclische Verbindgn. — Naturstoffe. Tl. 5. Naturstoffe von unbekannter od. nur teilweise bekannter Struktur. <Forts. d. 4. Tls.> Abt. 1. F. Proteine von Ernst Waldschmidt-Leitz. G. Stickstofffreie nichtglycosidische Farbstoffe von Fritz Mayer. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1929. gr. 8°. 5, 1. (216 S.) M. 12.—

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Kentaro Inouye, Die p_H -Abhängigkeit der Glycerophosphatase. Nach Verss. von KOBAYASHI (C. 1928. I. 2410) läßt sich von der Glycerophosphatase des Asp. Oryzae eine „X-Substanz“ abtrennen, die hier weiter untersucht wird. Das von X-Substanz befreite Enzym wirkt optimal bei $p_H = 2,7-3,0$ (gegenüber sonst $p_H = 5,6$). Die Aktivitäts- p_H -Kurve weist im alkal. Teil einen typ. Verlauf auf, wie die Kurve eines Kationendissoziations- oder Anionendissoziationsrestes; $p_K = 4,8$. Die X-Substanz wirkt auf Lage u. Verlauf der Kurve. Als relative Einheit der X-Substanz gilt diejenige Menge, welche das Optimum des gereinigten Fermentes von $p_H = 3$ wieder auf $p_H = 5,6$ zurückbringt. $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ u. 1 Einheit der X-Substanz bewirken Verschiebung des Optimums auf $p_H = 4,5$, 5,0 bzw. 5,5. An dem Optimalpunkt ist die Aktivität des Fermentes etwa gleich 60, 30 bzw. 20% des gereinigten Fermentes bei $p_H = 3$. (Journ. Biochemistry 10. 133—45. Okt. 1928. Chiba, Med.-chem. Inst.) HESSE.

Hideo Kobayashi, Die Kataphorese der Glycerophosphatase. (Vgl. C. 1928. I. 2410, sowie vorst. Ref.) Bei Kataphoreseverss. ergab sich, daß die X-Substanz die Kationendissoziationskonstante nicht vergrößert. (Journ. Biochemistry 10. 147—55. Okt. 1928. Chiba, Med.-chem. Inst.) HESSE.

Katsura Asakawa, Über die Nierenglycerophosphatase. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die Enzymsgg. wurden hergestellt durch 3-tägige Autolyse von fein zerkleinerten Schweinsnieren, Filtration u. Dialyse. Untersucht wurde die Spaltung von Natriumglycerophosphat bei 37° u. Best. der abgespaltenen anorgan. Phosphorsäure nach BRIGGS. Das Optimum der Wrkg. wurde bei $p_H = 8,9-9,1$ gefunden. Die Lage des Optimums ist bedingt durch die Ggw. zweier Enzyme mit Optimum $p_H = 9,1$ bzw. 5,6. Für Nierenphosphatase spezif. erscheint die Kationendissoziationsrestkurve mit $p_K = 4,8$. (Journ. Biochemistry 10. 157—75. Okt. 1928. Chiba, Med.-chem. Inst.) HESSE.

Antonin Němec, Glycerophosphatasewirkung von Pflanzensamen und Ferment-synthese. Die Wrkg. der Glycerophosphatase wird durch Keimprozesse gefördert, ähnlich wie alle Enzymkräfte im keimenden Samen. Dagegen ist die Glycerophosphatasewrkg. während des Nachreifens stark vermindert. (Biochem. Ztschr. 202. 229—35. 10/11. 1928. Prag, Biochem. Inst. d. staatl. Vers.-Anst. f. Pflanzenprod.) OPP.

Hans H. Weber und R. Ammon, Die stereochemische Spezifität von Leber- und Pankreaslipase. Die Dissoziationskonstante der Verb. Leberlipase-d-Mandelsäuremethylester beträgt $10^{-3,75}$ (bzw. $10^{-2,9}$ für den l-Ester). Die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Verb. der Pankreaslipase betragen für beide Ester $10^{-1,8}$. Für die beiden Vorgänge wird das Verhältnis der Hydrolysenkonstante zu 1 : 1,7 gefunden. Hieraus ergibt sich, daß die allein für das eigentliche Ferment charakterist. opt. Zerfallsspezifität bei den beiden Lipasen quantitativ übereinstimmt, obwohl die opt.

Gesamtspezifität in entgegengesetzter Richtung liegt. (Biochem. Ztschr. 204. 197—207. 1/1. Berlin, Univ.) HESSE.

K. Felix, Fr. Scheel und W. Schuler, *Die Urikolyse*. I. Mitt. Die Wrkg. der *Uricase*, die in Bldg. von Allantoin + CO₂ aus Harnsäure besteht, ist anzusehen als Aufnahme von 1 Atom O + 1H₂O pro Mol. Harnsäure. Der Gesamtvorgang der Urikolyse ist demnach aus mehreren Teilrkk. zu deuten: eine Oxydation, eine Wasseraufnahme u. eine Abspaltung von CO₂; die Oxydation kann im Sinne von WIELAND in primärer Wasseraufnahme u. nachfolgender Dehydrierung bestehen. Von diesen Teilrkk. konnten zwei, nämlich die Oxydation u. die CO₂-Abspaltung gemessen werden; über die H₂O-Aufnahme kann noch nichts ausgesagt werden. Für die weitere Aufklärung der Urikolyse erscheint es wertvoll, diesen Vorgang in 2 Phasen zu zerlegen, was auch experimentell nachweisbar ist: Abbau des größten Teiles der Harnsäure bis zu einer Zwischenstufe, aus der dann in der zweiten Phase durch Abspaltung von CO₂ das Allantoin gebildet wird. — Als Fermentmaterial dient Pulver aus Schweineleber (Extrakte bleiben nicht genügend haltbar). Innerhalb gewisser Grenzen ist der Abbau der Harnsäure der angewandten Fermentmenge proportional. Am zweckmäßigsten ist es, 1 g Leberpulver auf 100 mg Harnsäure einwirken zu lassen, die bei 37° in etwa 5 Stdn. abgebaut werden. Unter 23° wirkt das Enzym nur noch sehr schwach. Das Optimum der CO₂-Abspaltung liegt scharf bei p_H = 9,9. Für den Abbau der Harnsäure findet man zwei Optima, nämlich bei p_H = 8,9 u. bei p_H = 9,9—10,0. In der ersten Phase der Rk. wird nur wenig CO₂ gebildet; unterbricht man sofort nach Verschwinden der Harnsäure die Rk., so ist nur etwa 1/5 der berechneten CO₂-Menge entstanden. Diese Phase der Urikolyse ist an Ggw. von O₂ gebunden; bei p_H = 8,9 wird von einem Mol. Harnsäure genau 1 Atom O aufgenommen. Die Bldg. der CO₂ in der zweiten Phase ist nicht an Ggw. von O₂ gebunden, ist also keine Oxydation. — Es konnte gezeigt werden, daß Uroxansäure wahrscheinlich nicht ein Zwischenprod. der biolog. Allantoinbldg. ist. — Durch Extraktion des Leberpulvers bei p_H = 8,9 wird ein Präparat erhalten, das reich an dem oxydierenden u. arm an dem decarboxylierenden Ferment ist. — Für Unters. der oxydativen Teilrkk. hat **W. Schuler** eine besondere Apparatur (Abbildung im Original) angegeben. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 90—106. 4/1. München, Univ.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Alexander v. Lingelsheim, *Cumarin bei der Gattung Rudbeckia*. Aus braunverwelkten Blättern von *Rudbeckia speciosa* Wenderoth ließ sich durch vorsichtige Mikrosublimation Cumarin isolieren. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 46. 593—94. 27/12. 1928.) GRIMME.

Marion Brooks Matlack, *Eine chemische Untersuchung der Schalen kalifornischer Orangen*. Die von den auf der inneren Seite befindlichen membranösen Stoffen befreiten Schalen kaliforn. süßer Orangen (California Valencia) werden getrocknet u. gepulvert u. mit 95%ig. A. perkoliert. Aus dem vom A. befreiten Perkolat werden die äth. Öle durch W.-Dampfdest., die Fette u. Harze durch PAe.-Extraktion entfernt; bei letzterer Manipulation treten in der Schicht PAe.-W. braune Massen auf, die aus *Hesperidin*, F. 251° bestehen. — Die Fette werden mit alkoh. KOH verseift u. aus der Seifenslg. nach Extraktion unverseifbarer Anteile mittels Ä. (A), die Fettsäuren durch H₂SO₄ abgeschieden (B). Sie werden mit Hilfe der Pb-Salze in gesätt. u. ungesätt. getrennt u. letztere nach dem Bromierungsverf. von LEWKOWITSCH als *Linolensäure* (Hexabromid, F. 183°), *Linolsäure* (Tetrabromid, F. 113—114°) u. *Oleinsäure* (Elaidinprobe) identifiziert, während die festen Säuren aus einem Gemisch von *Stearin*- u. *Palmitinsäure* (Ag-Salze) bestehen. Die Fettsäuren sind an *Glycerin* gebunden. — *Phytosterin-d-glucosid*. Die nach Entfernung der Fettsäuren hinterbleibende Fl. B enthält einen braunen Nd., der abfiltriert u. mit wss. NaOH behandelt wird, wobei ein weißer Körper u. eine braune nicht weiter untersuchte Lsg. erhalten werden. Der weiße Körper liefert aus wss. Pyridin Nadeln vom F. 280°, gibt ein *Benzoylderiv.*, F. 198° (aus Ä.), u. ein *Acetylderiv.*, F. 164—164,5° (aus A.), u. wird beim Kochen mit HCl-A.-Amylalkohol unter Bldg. einer *Verb.* vom F. 136—136,5° (*Acetylderiv.*, F. 124,5—125°) u. eines *Zuckers*, dessen *Semicarbazon* bei 204° schm., verseift. Im Anschluß daran wird eine Übersicht über die Pflanzen gegeben, in denen *Phytosterine* bisher nachgewiesen werden konnten. — *Phytosterine*. Die unverseifbaren Anteile A werden mit viel Methanol u. soviel W. versetzt, daß 2 Schichten entstehen; dabei scheidet sich zunächst ein *Phytosterin* vom F. 139—139,5° in Plättchen (aus A. + Essigester) ab,

dessen *Acetyl*deriv. bei 128° schm. (aus A. + Essigester), während die ursprüngliche Lsg. ein in Nadeln krystallisierendes *Phytosterin* vom F. 150° (aus A.) liefert, dessen *Acetyl*deriv. bei 113,5—114° (Nadeln) u. dessen *Benzoyl*deriv. bei 143° (Blättchen) schm. — Außerdem finden sich noch *Cerylalkohol*, F. 75—77° (*Acetyl*deriv., F. 62—63°), geringe Mengen *Harz* u. ein carotinähnlicher *Farbstoff*. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 18. 24—31. Jan.) W. WOLFF.

Nirmal Kumar Sen, *Über Jutesamen von Corchorus capsularis*. II. *Zusammensetzung des Corchorusöls*. (I. vgl. C. 1927. II. 1710.) Das rohe *Corchorusöl* (l. c.) scheidet beim Stehen wenig feste Substanz ab, brennt mit heller, nicht russender Flamme ohne Krustenbildung, gibt keine BAUDOINSsche u. HALPHENSche Rk. u. wird an der Luft ranzig. Die Seifenlsg. in k. 90°/ig. A. gibt einen flockigen Nd., was auf Arachin- u. Lignocerinsäure hinweist. Reinigung des Öls: 100 g mit 50 g Na₂CO₃ u. 50 cem W. verrieben, auf W.-Bad getrocknet, mit grob gepulvertem, mit 10°/ig. NaOH gesätt. u. geglühtem Bimsstein vermischt, mit Ä. extrahiert, nachher in CO₂-Strom bei 110° getrocknet. Konstanten: D.²⁰ 0,923, n_D²⁰ = 1,4615, E. —20°, JZ. 102,6, VZ. 184,6, SZ. 1,5, AZ. 27,3, REICHERT-MEISSL-Z. 0,16, Unverseifbares 2,25°/o, l. Säuren 0,32°/o, unl. Säuren 94,1°/o, Glycerin 9,2°/o. Nach der JZ. liegt ein halb-trocknendes Öl vor. Es enthält keine mit W.-Dampf flüchtigen Anteile. — Verseifung mit alkoh. KOH u. Bzl. Unverseifbares mit PAc. entfernt, A. verdampft, mit verd. H₂SO₄ u. PAc. zerlegt, unl. Oxyssäuren (1,8°/o) entfernt usw. Konstanten der unl. Säuren: F. 31,5—32,7°, E. 29,9°, n_D²⁰ = 1,4565, JZ. 114,51, VZ. 200,2, Mol.-Gew. 280,2. Trennung nach TWITCHELL (C. 1921. IV. 1041) ergab 80,2°/o ungesätt. Säuren mit E. —6°, JZ. 141,45, VZ. 196,4, Mol.-Gew. 285,6 u. 19,6°/o gesätt. Säuren mit F. 50—52°, JZ. 2,1, VZ. 216,7, Mol.-Gew. 258,9. — Die ungesätt. Säuren wurden mit alk. KMnO₄ oxydiert, Rohprod. mit PAc. u. viel Ä. behandelt. Der l. Teil war *Dioxy*stearinsäure, C₁₈H₃₀O₄, hexagonale Platten aus A., F. 135°, gebildet aus *Ölsäure*. Der unl. Teil war *Tetraoxy*stearinsäure (*Sativinsäure*), C₁₈H₃₀O₆, Nadeln aus W., dann A., F. 165°, gebildet aus *Linolsäure*. Hexaoxystearinsäure wurde nicht gefunden. Quantitative Best. mit Br in Ä. bei —10 bis —5° ergab 46,05°/o *Ölsäure* u. 52,48°/o *Linolsäure*. Das Öl selbst enthält also 39,18°/o *Ölsäureglycerid* u. 44,63°/o *Linolsäureglycerid*. — Die gesätt. Säuren lieferten durch fraktionierte Krystallisation aus 90°/ig. A. bei 15° eine wl. Fraktion von F. 70—71°, deren F. auf 74—75° erhöht werden konnte. Jetzt lag ein Gemisch von *Arachin-* u. *Lignocerinsäure* vor. Best. der „rohen Arachinsäure“ nach RENARD ergab 1,69°/o in bezug auf das Öl. Außerdem wurden *Palmitin-* u. *Stearinsäure* in untrennbaren Gemischen von FF. 57—59° u. 53—55° isoliert. — Aus dem Unverseifbaren wurde mit A. eine Substanz von F. 128° u. den Eigg. eines *Phytosterins* isoliert. Quantitative Best. mit Digitonin ergab 0,61°/o in bezug auf das Öl. — Das gereinigte Öl kann als Nahrungs- u. Brennmittel verwendet werden. (Journ. Indian chem. Soc. 5. 759—67. 31/12. 1928. Dacca, Univ.) LINDENBAUM.

Alph. Steger und J. van Loon, *Rhodanometrie des Petersiliensamenöles*. Die früheren Ergebnisse (vgl. C. 1927. II. 1355) wurden unter Heranziehung der rhodanometr. Jodzahlbest. nachgeprüft u. folgende Zus. des Öles berechnet u. mit den früheren Werten verglichen: Unverseifbares 30, gesätt. Fettsäuren 3,0, Petroselinsäure 45, 9,10-*Ölsäure* 8,0, *Linolsäure* 9,1, Glycerinrest 2,8, flüchtige Bestandteile 2°/o. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 365—67. Okt. 1928. Delft, Techn. Hochsch.) GROZSFELD.

Emerson R. Miller, *Die Alkaloide von Bocconia frutescens L.* Die getrockneten u. gepulverten Blätter der zur Familie der Papaveraceen gehörigen Pflanze *Bocconia frutescens L.* werden mit h. 95°/ig. A. ausgezogen, der vom A. befreite Extrakt mit angesäuertem W. versetzt, filtriert u. das Filtrat mit NH₃ alkal. gemacht; der entstehende amorphe Alkaloidnd. ist ll. in Ä., scheidet sich aber bald daraus in krystallin. Form ab. Die ammoniakal. Fl. wird mit Chl. ausgeschüttelt u. die so isolierten Basen wiederholt aus A. u. A. + Essigester umkrystallisiert. Aus dieser Krystallmasse wird *γ-Homochelidonin*, C₂₁H₂₃NO₅, Prismen vom F. 168—169° [*Pt-Salz*, (C₂₁H₂₃NO₅·HCl)₂·PtCl₄] sowie *β-Homochelidonin*, Krystalle vom F. 159—160° (Erweichen bei 155°) durch mechan. Auslesen gewonnen. — Durch wiederholtes Überführen des Hauptanteiles der Gesamtalkaloide in die Hydrochloride u. Fraktionierung, Umwandlung in die freien Basen u. häufiges Umlösen aus A. oder A. + Essigester wird *Protopin*, C₂₀H₁₉O₅N, weiße Krystalle vom F. 206—207°, erhalten; liefert weiße Salze. Außerdem sind beträchtliche Mengen einer Base vorhanden, die in freiem Zustande weiß ist, aber gelbe Salze liefert, u. demnach möglicherweise mit *Cholerythrin* ident. sein könnte.

(Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 12—14. Jan. Auburn, Alabama, Polytechn. Inst.)

W. WOLFF.

Tsan-Quo Chou, *Über die Alkaloide von Corydalis ambigua*, Cham. et Sch. (Yen-Hu-So). II. *Corydalis F*, *G* u. *H*. (I. vgl. C. 1928. I. 3083.) Von *Corydalis B* wurde ein *neutrales Sulfat* dargestellt, welches sich wegen seiner Leichtlöslichkeit besser zu therapeut. Zwecken eignet als das wl. Hydrochlorid. — Fraktion 1 enthält hauptsächlich *Corydalis A* (*Corydalin*) u. *D*. — Aus Fraktion 3 wurden 2 neue Phenolbasen, *Corydalis F* u. *G*, isoliert, welche gleichen F., aber sonst verschiedene Eig. besitzen. *F* stimmt in Zus. u. F. mit dem von SPÄTH u. Mitarbeitern (C. 1923. I. 1457) beschriebenen Corypalmin überein, weicht aber in der Drehung ab. Die Rohformel von *G* konnte noch nicht ermittelt werden. — Aus Fraktion 4 wurde eine wahrscheinlich quart. Base, *Corydalis H*, als Hydrobromid isoliert.

Versuche. Mit genügend h. verd. H₂SO₄ liefert *Corydalis B* ein *saures Sulfat*, Nadeln, F. 238°, wl. in k. W., stark lackmussauer. Durch Verdampfen mit der berechneten Menge H₂SO₄ entsteht das *neutrale Sulfat*, sechsseitige Prismen aus A., F. 220°, ll. in k. W., neutral. — *Corydalis F*, C₂₀H₂₃O₄N oder C₂₀H₂₄O₄N. Fraktion 3 (NaOH-Lsg.) mit NH₄Cl versetzt, mit Chlf. ausgezogen, Rückstand des Extraktes in die Hydrobromide übergeführt, diese umkrystallisiert, Base mit K₂CO₃ u. Chlf. isoliert. Rhomboid. Krystalle aus Chlf.-A., F. 237°, [α]_D²⁵ = -250° in Chlf., farblos l. in verd. Lauge. Mit konz. H₂SO₄ farblos; mit ERDMANN'S Reagens gelborange; mit FROEHDE'S Reagens violett, dann blau. *Hydrobromid*, Nadeln, F. 222° zu roter Fl. *Hydrochlorid*, wasserhaltige Nadeln, unterhalb 100° schm., bei weiterem Erhitzen fest u. F. 234°. — *Corydalis G*. Das Hydrobromid setzt sich bei der Reinigung des vorigen als harte Kruste zu Boden. Die Base bildet Prismen aus Chlf.-A., F. 237° (Misch.-F. mit *Corydalis F* 214°), [α]_D²⁵ = +300° in Chlf. Mit konz. H₂SO₄ farblos; mit ERDMANN'S Reagens gelborange; mit FROEHDE'S Reagens violett, grün, blau. *Hydrobromid*, Prismen aus W., F. 247°. — *Corydalis H*. Fraktion 4 eingengt, wss. Rückstand mit Bzl., dann Chlf. ausgezogen, harzigen Rückstand des Chlf.-Extraktes in A. übergeführt in das *Hydrobromid*, gelbliche Prismen aus A., F. 235°, opt.-inakt. Weitere Mengen liefert obiger wss. Rückstand. Geht, mit Ba(OH)₂ u. Chlf. behandelt, in eine neue Base über, Platten aus A., F. 153°; *Hydrobromid*, F. 228°. — Krystallphotogramme im Original. (Chinese Journ. Physiol. 3. 69—74. Jan. Peking, Union Medical Coll.)

LINDENBAUM.

C. Kucera, *Über die Lokalisation der Vitamine B und C in der jungen Pflanze*. Während das Vitamin C sich in allen Teilen der jungen Pflanze findet, konnte das Vitamin B nur im Samenkorn u. nicht in Wurzel u. Stengel nachgewiesen werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 971—72. 18/9. 1928.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Taro Noguchi, *Über die Bestandteile der „Maisseide“ (Corn-Silk)*. Zur Unters. der Bestandteile wurde der Griffel u: die Narbe des Maisstempels (Corn-Silk) mit Ä. extrahiert u. ein *Alkohol C₃₃H₆₆O* vom F. 74—75° isoliert, der mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat ein *Monoacetylderiv.* lieferte. Aus dem fl. Öl wurde weiter *Phytosterin* vom F. 144° erhalten, das durch sein Acetylderiv. u. Farbrkk. identifiziert wurde. Die Anwesenheit von *Ketose*, *Aldose* u. *Pentose* in der Zuckerfraktion wurde durch Farbrkk. festgestellt, ebenso ließen sich *Vitamin A* u. *B* durch Tierverss. nachweisen. Das Vork. von *Vitamin E* war zweifelhaft. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 21—22. Febr.)

POETSCH.

E. Elser, *Die chemische Zusammensetzung einiger Blütenstaubarten mit besonderer Berücksichtigung der für die Biene wertvollen Nährstoffe*. Der Blütenstaub ist vor allem für die Ernährung der heranwachsenden Larve der Biene sehr wichtig, da er im Gegensatz zum Honig reich an Fett u. Eiweiß ist. Die ältere Biene braucht dagegen zu ihrer Ernährung vor allem Zucker. Für die Analyse kommen vor allem Mikrobestzt. in Frage, wie sie vom Vf. früher bereits mitgeteilt sind, u. zwar von W., Fett, Eiweiß u. Zucker. Im Original Analysen von Pollen der Glockenblume, Rottanne, Gras, Löwenzahn, Roßkastanie, Kerbel, Fichte u. 2 unbekanntem Pollenarten. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1928. 181—85. 197—200. 1928. Liebfeld-Bern.)

GRIMME.

E₃ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Karl Boresch, *Zur Biochemie der frühlreibenden Wirkung des Warmbades*. III. (II. vgl. C. 1926. II. 47.) In den ruhenden Knospen w. gebadeter Haselnußkätzchen werden die A.- u. Acetaldehydengen bestimmt. Nach Abbruch des Warmbades geht der Spaltstoffwechsel weiter. Hinweis auf die nach dem Warmbad vorhandene

Atemschädigung, die sich auch durch den verringerten O₂-Verbrauch dokumentiert, welchen w. gebadete Pflänzchen gegenüber ungebadenen besitzen. Die Atmungs-schädigung ist das Gemeinsame aller zum vorzeitigen Erwecken der Knospen benutzten Verff. (Biochem. Ztschr. 202. 180—201. 10/11. 1928. Tetschen-Liebwerd, Lab. f. Pflanzenernähr., landw. Abt. d. dtseh. techn. Hochsch.) OPPENHEIMER.

G. Lopriore, *Die Katalasereaktion und die Biologie des Pollens*. Katalaserk. kommt vor allem in den Sexualorganen der Pflanzen zum Ausdruck; sie steigt mit dem Fortschreiten der Reifung. Durch Lagerung der Pollen geht die Katalaserk. zurück, Behandeln mit Ä. oder A. verlangsamt sie, Kochen mit W. tötet sie ab. Bei proterandr. Blüten reagiert der Pollen, die Narbe nicht oder doch schwächer, bei proterogyn. Blüten liegen die Verhältnisse umgekehrt. H₂O₂ wirkt auf Pollenmassen zerteilend, vermehrt dadurch die Verteilungsfläche u. Adhäsivität, desgleichen das Keimungsvermögen durch Erhöhung der Permeabilität der Wand. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 46. 413—23. 25/10. 1928.) GRIMME.

E. S. Horning und **Arthur H. K. Petrie**, *Die enzymatische Funktion der Mitochondrien bei der Keimung des Getreides*. Die im Scutellum u. Endosperm von Maiskörnern vorkommenden Mitochondrien nahmen während der Keimperiode erheblich zu u. wanderten dann in großer Menge aus den Epithelzellen in die benachbarten stärkehaltigen Zellen des Endosperms, um sich an den Stärkekörnern anzuhäufen u. diese zu hydrolysieren. Nach der Endospermentleerung fand eine Wanderung durch die geleerten Zellen zu einer benachbarten unangegriffenen Zone statt, wo sich die Mitochondrien mit neuen Stärkekörnern assoziierten. Dieses Verh. scheint die Auffassung von einer enzymat. Mitochondrientätigkeit zu stützen u. läßt vermuten, daß die stärke-spaltenden Enzyme sich an der Oberfläche der Mitochondrien ansiedeln u. loslösen, sobald diese auf ein Stärke Korn getroffen sind. Eine ähnliche Ausscheidung der Mitochondrien aus den Epithelzellen des Scutellums ließ sich bei der Keimung von Weizen u. Gerste feststellen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 102. 188—206. 1928. Melbourne, Univ.) POETSCH.

A. C. Dillman, *Tägliches Wachstum und Ölgehalt von Leinsaat*. Exakte Messungen ergaben, daß das Wachstum von Leinsaat seinen Höhepunkt bereits 12—14 Tage nach dem Abblühen erreicht, das Gewicht nach 13 Tagen, nach 33 nimmt es beträchtlich ab, um nach 39—40 Tagen konstant zu werden. Die Ölbdg. ist am stärksten zwischen 15 u. 18 Tagen, der Gesamtölgeh. steigt mit dem Fortschreiten des Trockengewichts. Die Farbstoffbdg. (Tannin) setzt 12—18 Tage nach der Blüte ein. (Journ. agricult. Res. 37. 357—77. 15/9. 1928.) GRIMME.

E. J. Candlin und **S. B. Schryver**, *Untersuchungen über die Zellwandsubstanzen der Pflanzen mit besonderer Beziehung zu den chemischen Veränderungen während der Verholzung*. In der Zellwand wird die Cellulose begleitet durch Lignine, Hemicellulosen u. Pektine, von denen die beiden ersten im verholzten Gewebe reichlich, letztere nur in Spuren vorhanden sind. Im unverholzten Gewebe findet man relativ hohen Pektingeh., Spuren von Hemicellulosen u. kein Lignin. Im Original eine Zusammenstellung der Methoden zur Isolierung der 3 genannten Zellkomponenten. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 103. 365—76. 1/9. 1928.) GRIMME.

Fr. Steinecke und **H. Ziegenspeck**, *Veränderungen im Pyrenoid während der Stärkeproduktion*. Kulturverss. zeigten, daß das Pyrenoid anzusprechen ist als Speicher einer Prophase der stärkebildenden Fermente. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 46. 678 bis 681. 24/1.) GRIMME.

Tomizo Yahagi, *Die Bildung von Campher in Campherbäumen*. Exakte Unterss. ergaben, daß die Ölzellen der Campherbäume ein Enzym von Peroxydasenatur enthalten, durch dessen Wrkg. auf die Zellen der Campher gebildet wird. Der Verlauf der Campher- u. Ölbdg. ist in hohem Maße abhängig von der Wachstumsintensität der Bäume. Je stärker das vegetative Wachstum, desto geringer die Campherbdg. Die Bldg. von Campher u. Öl findet vor allem in den jüngeren Wachstumsstadien statt. Der Saft der Bäume enthält wenig Campher u. Öl. (Japan. Journ. Chem. 3. 109—24. 1928.) GRIMME.

A. R. C. Haas und **L. D. Batchelor**, *Beziehung zwischen Phosphorgehalt und Runzelung der Wallnußkerne*. Die Runzelung der Wallnußkerne setzt ein mit dem Gelbwerden u. Übergang aus dem fl. in den festen Zustand. Frischgewicht, Trockengewicht, Aschengh. nehmen mit dem Zunehmen der Runzelung ab. Das Verhältnis zwischen Aschengh. u. Trockenmasse wächst dagegen. Der Fortschritt der Runzelung

hängt nicht vom Gesamt-P-Geh. der Kerne ab, obwohl letzterer mit dem Fortgang der Reifung steigt. (Botanical Gazette 86. 448—55. Dez. 1928. Riverside [Cal.] GRI.

J.-H. Quastel, *Studie über ruhende Bakterien*. Zusammenfassende Betrachtung der früheren einschlägigen Arbeiten (vgl. QUASTEL u. WOOLRIDGE, C. 1928. I. 1537 u. II. 2475. 1927. II. 270; QUASTEL u. WOOLF, C. 1927. I. 115). (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1282—92. Dez. 1928.) OPPENHEIMER.

Reinhold Schreyer, *Säuerungsversuche mit dem Pilz Aspergillus fumaricus*. Bei fortgesetzten Uebringungen hat eine Kultur von Aspergillus fumaricus, der in älteren Verss. auf peptonhaltigem Rohrzuckernährboden *Fumarsäure* lieferte, die Fähigkeit zur Bldg. dieser Säure ganz verloren u. lieferte nur noch *Citronensäure* u. *Gluconsäure*. Die Art der neben dem Zucker vorhandenen N-Verb. ist für die Säuerung belanglos. (Verss. mit Pepton, Harnstoff, $(NH_4)NO_3$, KNO_3 , Glykokoll, Asparagin, Tyrosin) *Glycerose* liefert nur wenig Citrat; *Xylose* u. *Arabinose*, *Fructose*, *Galactose*, *Mannose* lieferten seinerzeit mehr *Fumarsäure* als neuerdings *Citronensäure*. Mit *Glucose* wurde gute *Citronensäure*ausbeute erhalten. Ebenso *Lactose*, wenn auch geringer. *Mannit* u. *Glycerin* wurden vom Pilze zu *Citronensäure* vergoren, *A.*, *Hezylalkohol*, *Äthylenglykol* u. *Arabit* dagegen nicht. Von den Salzen der organ. Säuren ließen sich durch den Pilz umwandeln: *Glycerinsäure* u. *Gluconsäure*, aber nicht *Bernstein-*, *Äpfel-*, *Wein-*, *Malon-*, *China-*, *Ameisen-*, *Milch-* oder *Brenztraubensäure*. (Biochem. Ztschr. 202. 131—56. 10/11. 1928. Hannover, Bakteriell.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) OPP.

K. Bernhauer und **K. Schön**, *Zum Chemismus der Citronensäurebildung durch Pilze*. III. Mitt. *Über die Hypothesen der Citronensäurebildung und das Auftreten von Acetaldehyd in den Pilzkulturen*. (II. vgl. C. 1928. II. 1342.) In Anfangverss. mit Na-Sulfit konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden. Verschiedenes Verh. der C-Quellen. *Fructose* u. *Rohrzucker* gute Resultate, *Glucose* schlechter, *Glycerin* am schlechtesten. Die *Citronensäure* bldg. ist in diesen Verss. der alkal. Rk. wegen schwach, fast völlig wurde sie gehemmt, wenn als Abfangmittel *Dimedon* verwendet wurde. Ablehnung der *Citronensäure* bldg.-Hypothese, die an die *Methylglyoxal-* oder *Brenztraubensäure*stufe des *Zuckerabbaus* anschließt. (Biochem. Ztschr. 202. 164—79. 10/11. 1928. Prag, Biochem. Abt. d. chem. Lab. d. dtsh. Univ.) OPPENHEIMER.

K. Schloßmann, *Die Bildung von Harnsäure durch Bakterien*. Eine größere Zahl Bakterien, Krankheitserreger sowohl wie Saprophyten, wurden in peptonhaltiger Brühe gezüchtet u. in den enteiweißten Kulturfiltraten die *Harnsäure* nach GRIGAUT u. BENEDICT bestimmt. Eine Reihe von Keimen bildete Prodd., welche *Phosphorwolframsäure* reduzieren u. mit *Harnsäurereagenzien* Blaufärbung geben. Diese Prodd. bestehen, wie Verss. an Chlf.- oder Ä.-Extrakten zeigten, zum größeren Teil aus *Harnsäure*. Sie entsteht durch enzymat. Umsetzung von *Purinbasen*, vielleicht aber auch durch Synthese. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 110. Nr. 6—8. 78—84. Dorpat.) SCHNITZ.

Hurley Fellows, *Der Einfluß von Sauerstoff und Kohlensäure auf das Wachstum von Ophiobolus graminis in Reinkultur*. Wachstumsverss. ergaben, daß der Weizenschädling *Ophiobolus graminis* erst Schädigungen erfährt, wenn der Geh. der Kulturluft an O_2 weniger als 6%, an CO_2 mehr als 18,2% beträgt. (Journ. agricult. Res. 37. 349—55. 15/9. 1928.) GRIMME.

Reginald Haydn Hopkins, *Die spezifische Gärung von Glucose und Fructose durch Bierhefe*. Die Fermentation hängt ab von der Art der verwandten Hefe u. nicht so sehr von der Zuckerkonz., der Temp. u. Rk. des Mediums. Bei *Glucose* vollzieht sich die Gärung schneller als bei der *Fructose*. (Biochemical Journ. 22. 1145—56. Edinburgh, Biochem. Lab., HERIOT WATT. Coll.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Begr. von Wilhelm Kolle u. August von Wassermann. 3. Aufl. Hrsg. von W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Lfg. 27. Jena G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4°. 27 = Bd. 6, S. 673 bis 992. M. 34.—.

E. Tierphysiologie.

Max Dohrn, *Über Hormone*. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 267. 60—76. 23/1.) HARMS.

Bernhard Zondek, *Weitere Untersuchungen zur Darstellung, Biologie und Klinik des Hypophysenvorderlappenhormons (Prolan)*. (Vgl. C. 1929. I. 1032.) An Tieren (Kaninchen) wirkte das *Hypophysenvorderlappenhormon (Prolan)* intramuskulär injiziert stark hyperämisierend auf den weiblichen Genitalapp. Auch beim Menschen konnte durch *Prolan* ein Impuls auf die Ovarialfunktion u. dadurch sekundär auf

den Aufbau der Uterusschleimhaut ausgeübt werden. Vf. warnt vor einer kritiklosen Anwendung des Prolans. (Klin. Wehschr. 8. 157—59. 22/1. Berlin, Charité.) FRANK.

P. Stricker und **F. Grueter**, *Wirkung des Hypophysenvorderlappens auf die Laktation*. Das Vorderlappenhormon wirkt anregend auf die Milchsekretion, aber offenbar nur nach vorausgegangener Schwangerschaft. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1978—80. 4/1. Straßburg, histol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

L. Jung und **L. Auger**, *Wirkung starker Insulindosen auf den arteriellen Blutdruck*. Hohe Insulindosen senken den Blutdruck stärker, aber nicht rascher als kleine Dosen. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1989—91. 4/1. Lyon, physiol. Labor. d. Veterinär-schule.) OPPENHEIMER.

Marcel Sendrail, *Untersuchung über die Zuckerregulation durch die Insulintoleranzprobe*. Die Blutzuckersenkung nach Insulin wird bei gesunden u. nichtdiabet. Individuen in ihrem mehrstündigem Verlauf verfolgt. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1901—03. 4/1.) OPPENHEIMER.

A.-S. Hadjioloff, *Mikroskopische Untersuchung über den Transport der Öltröpfchen im kreisenden Blut bei der lebenden Kröte*. Verss. mit Nuß-, Oliven- u. Ricinusöl, Lebertran, verschiedenen tier. Fetten, Vaseline u. Paraffin, die in den Lymphsack injiziert im Blut als Tröpfchen nachgewiesen werden. Je geringer das spezif. Gewicht u. je größer die Viscosität des Fettes, desto später das Auftreten der Tröpfchen im Blut. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1997—99. 4/1. Lyon, histol. Labor.) OPPENHEIMER.

Bernhard Kugelmann, *Das Verhalten der Adrenalin-Blutzuckerkurven bei Erkrankungen des Leberparenchyms*. Lebererkrankungen, die mit einer diffusen Parenchymschädigung der Leber einhergehen, führen zu einer Glykogenverarmung. Es war demnach zu erwarten, daß bei diesen Erkrankungen durch Adrenalininjektion eine Hyperglykämie überhaupt nicht oder nur in geringem Maße auftritt. In gewissen Zwischenräumen wurde nach einer subcutanen Adrenalininjektion der Blutzucker bestimmt. Vf. fand, daß der hyperglykäm. Index bei lebergesunden Menschen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwankt, aber mindestens 1,5 beträgt. Leberkrankte, deren Parenchym im wesentlichen intakt ist, reagieren wie Gesunde. Bei Icterus, bei Lebercirrhose, aber auch bei fieberhafter Cholangitis bei Gallenblasenkranken wird nie der Wert von 1,5 erreicht. Der Ausfall der Blutzuckerkurve nach subcutaner Adrenalininjektion scheint demnach ein wichtiges diagnost. Merkmal für die Erkennung von diffusen Leberparenchymschädigungen zu sein. (Klin. Wehschr. 8. 264. 5/2. Berlin, Charité.) FRANK.

Georges Fontès und **Lucien Thivolle**, *Blutzuckersenkende Wirkung der Allylisopropylbarbitursäure und ihr Adrenalinantagonismus*. Nach Injektion des Barbitursäureabkömmlings tritt Hypoglykämie ein. Die Adrenalinhyperglykämie kann verhindert u. unterdrückt werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1977—78. 4/1. Straßburg, biochem. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

G. Viale und **L. Napoleoni**, *Der Mechanismus der Pilocarpinhyperglykämie*. Es handelt sich um eine Adrenalinhyperglykämie. Pilocarpin selbst bewirkt eine Hypoglykämie. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 2006. 4/1. Rosario, physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

F. Arloing und **P. Delore**, *Entcaseinierte Milch und alimentäre Anaphylaxie*. Nachweis, daß vom Casein befreite Milch den anaphylakt. Shock nicht oder nur schwächer als Vollmilch auszulösen imstande ist. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1987—89. 4/1. Lyon, Labor. f. exp. Med. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

G. Viale, **L. Napoleoni** und **D. Rosselli**, *Oxalsäureausscheidung im Phlorrhizin-diabetes*. Die Oxalsäure wird beim phlorrhizinvergifteten Hund zwar mitunter in größerer Menge ausgeschieden als beim n. Tier, aber eine Beziehung zwischen Oxalurie u. Glykosurie besteht nicht. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 2005—06. 4/1. Rosario, physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

Versa V. Cole, **John H. Speer** und **Frederick W. Heyl**, *Faktoren, die das Calciumgleichgewicht beeinflussen*. I. *Einfluß der wirksamen Alkalinität auf die Ausnutzung überschüssigen Calciumlactats durch die erwachsene Ratte*. Es wird zunächst festgestellt, daß erwachsene Ratten bei einer Ernährung mit Ca-freier Kost eine Zugabe von 4—5 mg Ca in Form des Lactats oder Carbonats verlangen, um ins Ca-Gleichgewicht zu kommen. Gibt man zum Ca-Lactat verhältnismäßig kleine Mengen *Nacitrat*, so steigt die prozentuale Ausnutzung sowohl des Ca als auch des P; größere Citratmengen erhöhen die Ausnutzung, jedoch nicht in proportionalem Verhältnis. —

Auch auf das Mg-Gleichgewicht hat die Zugabe von Alkali vermutlich einen günstigen Einfluß. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 36—42. Jan.) W. WOLFF.

Andrée Roche, *Über die Resorption der Pentosen in der Nahrung und über das Problem der Assimilation von Pentosanen*. Durch Best. im Blut wird die Resorption von Xylose u. Arabinose geprüft. Die Methode beruht darauf, daß die Pentosen zwar reduzieren, aber nicht mit Hefe vergären. Im Kaninchen- u. Fliegenblut wird der Übergang ins Blut nachgewiesen. Bei den Ziegen finden sich 20—50% der applizierten Pentosen im Harn wieder. Nach Pentosanzufuhr (Xylan, Arabinan) sind keine Pentosen im Blut nachweisbar. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1973—76. 4/1. Kopenhagen, physiol. Inst. d. med. Fak.) OPPENHEIMER.

Rudolf Schönheimer, *Über die Bedeutung der Pflanzensterine für den tierischen Organismus*. 1.—6. Mitt. Unter diesem Titel werden Unterrs. zusammengefaßt, die sich mit der Ausnutzung der Pflanzensterine, die der tier. Organismus mit der Nahrung zu sich nimmt, mit der Frage der Synthese des Steringerüsts im höheren Tierorganismus u. mit der Frage, ob die Pflanzensterine dieselbe pathol. Wrkg. haben wie das Cholesterin, beschäftigen. 2. Mitt. Mit **D. Yuasa**, *Speicherungsversuche mit Sitosterin*. Nachdem früher YUASA (ZIEGLERS Beitr. 80. 570 [1928]) gezeigt hatte, daß bei allen Tierarten nach Fütterung von Cholesterin eine Ablagerung von anisotropen Fetttropfen (vor allem in der Leber) stattfindet, wird jetzt untersucht, ob die bei Fütterung von Sitosterin abgelagerten anisotropen Tropfen aus Sitosterinestern bestehen u. sich also eine Ablagerung von unveränderten Pflanzensterinen im Tierorganismus nachweisen läßt. Bei allen untersuchten Tieren (Kaninchen, Maus, Katze, Ratte, Hund) war also das Verh. gegenüber enteral eingeführtem Sitosterin gleichartig. Es gelingt weder eine anisotrope Verfettung hervorzurufen, noch den Geh. an Cholesterin in den Organen (über die nicht unbeträchtlichen n. Schwankungen hinaus) zu erhöhen. Wahrscheinlich kommt das Sitosterin überhaupt nicht zur Resorption, es ist aber auch möglich, daß es resorbiert wird, aber schneller als Cholesterin verbrannt wird oder schneller zur Ausscheidung kommt. 3. Mitt. *Gibt es eine Ablagerung nicht umgewandelter Pflanzensterine im Tierorganismus?* Nach Verss. an Kaninchen ist es auszuschließen, daß eine Ablagerung wesentlicher Mengen von Pflanzensterinen bei Verfütterung von Sitosterin stattfindet. 4. Mitt. Mit **D. Yuasa**, *Verfügt der tierische Organismus über Pflanzensterinesterasen?* Einem Hunde wurde in Äthernarkose in einer Tasche unter der Haut ein Depot von Cholesterintafeln gelegt. Dabei wurden 10,93% des eingeführten freien Cholesterins verestert. Wurden Sitosterin, Stigmasterin, Ergosterin oder Koprosterin in der gleichen Weise deponiert, so fand man keine Bldg. von Ester. Es existiert also nur eine auf Cholesterin eingestellte Esterase, wobei Pflanzensterin u. das Koprosterin im Unterhautbindegewebe wie körperfremde Stoffe behandelt werden. 5. Mitt. *Versuch einer Bilanz am Kaninchen bei Fütterung mit Sitosterin*. Während von Cholesterin ein beträchtlicher Teil resorbiert wird, gelangt nach Eingabe von Sitosterin eine innerhalb der Fehlergrenze entsprechende Menge Sterin wieder zur Ausscheidung. 6. Mitt. *Über die Sterine des Kaninchenkotes*. Es wurde nachgewiesen, daß das Sterin des Kotes mit dem der Nahrung ident. ist. Hiermit wird also gezeigt, daß es weder resorbiert war, noch im Darmkanal verändert ist. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 1—37. 4/1. Freiburg i. Br., Univ.) HESSE.

Richard W. Jackson, Beatrice E. Sommer und William C. Rose, *Untersuchungen über den Nährwert von Gelatine*. Enthält eine Kost Gelatine als einzige Eiweißquelle (15—55%), so ist dieselbe trotz Zusatzes von Aminosäuren für das Wachstum von Ratten nicht ausreichend. Auch ist es gleichgültig, ob man hydrolysierte oder nicht hydrolysierte Gelatine verwendet. (Journ. biol. Chemistry 80. 167—86. Nov. 1928. Urbana, Lab. of Physiological Chemistry, Univ. of Illinois.) HIRSCH-K.

G. Koestler, M. Morgenthaler und W. Lehmann, *Einfluß extrem verschiedener Stallhaltung auf die Vollwertigkeit von Ziegenmilch als Ergänzungsnahrung bei Ratten*. Kuh- bzw. Ziegenmilch von n. eingestellten Tieren erwiesen sich im Wachstumsvers. bei Ratten als gleichwertig als Ergänzungsnahrung bei vitaminfreier Kost. Extrem ungünstige Stallhaltung (wenig Licht u. Luft) beeinflusst den Vitamingehalt der Ziegenmilch nicht so stark wie den der Kuhmilch. Ziegenmilch ist cholesterinärmer als Kuhmilch, bei Einstellung unter Lichtabschluß geht der Cholesteringehalt noch merklich zurück. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 42. 967—82. 1928. Liebefeld-Bern.) GRI.

P. Lavalie, *Der antiskorbutische Faktor. Seine Beziehungen zu der Austrocknung*. Das Auftreten des Skorbutus bei Hunden hängt von der Art der Ernährung

ab, so wurde es nach 9—10 bzw. 18 Monaten beobachtet. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1293—97. Dez. 1928. Straßburg, Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

S. I. Bechdel, Hannah E. Honeywell, R. Adams Dutcher und M. H. Knutsen, *Synthese von Vitamin B im Vormagen der Kuh.* Im Vormagen der Kühe fand sich in 90% der Fälle ein Bakterium von der Art „Flavobacterium“ als prädominierender Mikroorganismus. Fütterungsverss. mit getrockneten Bakterien an Ratten erwiesen deren hohen Vitamin-B-Geh. Die wahrscheinliche Vitamin-B-Bldg. durch bakterielle Fermentation im Vormagen der Kuh erklärt die Fähigkeit des Rindviehs, bei vitamin-B-^o armer Kost sich n. zu entwickeln u. Milch n. Zus. zu liefern. (Journ. biol. Chemistry 80. 231—38. Nov. 1928. Pennsylvania State Coll., Dep. of Dairy Husbandry and Dep. of Agricultural and Biological Chemistry.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Robert Rowley Morrison, Philip Redington Peacock und Samson Wright, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Vitamin D im aktivierten Ergosterin.* 0,0002 mg aktiviertes Ergosterin heilen experimentelle Rachitis bzw. schützen davor. Röntgenstrahlen sind imstande, Vitamin D zu zerstören. (Biochemical Journ. 22. 1138—41. London, Middlesex Hospital.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

I. Snapper und A. Grünbaum, *Milchsäureausscheidung bei Sport.* Bei den verschiedensten Arten sportlicher Anstrengung wird fast stets Milchsäure ausgeschieden, die Menge liegt oft zwischen 1 u. 2 g. Bei kurzdauernden Anstrengungen wird die Milchsäure mit dem Harn ausgeschieden, bei länger dauernden zum größeren Teil durch den Schweiß. Nur bei Langstreckenschwimmern fand sich fast immer viel Milchsäure im Urin. Die Konz. der Milchsäure im Harn kann sehr hoch ansteigen u. übersteigt bei Schwimmern u. Wasserballspielern oft 1%, ihre Höchstkonz. betrug 2,17%. Durch Vergleich dieser Analysen mit denen im Schweiß ruhender gesunder u. kranker Menschen ergab sich die Tatsache, daß die Zus. von Arbeitsschweiß u. Ruheschweiß vollkommen verschieden ist. In Ruhe findet man hohe Milchsäurekonz. (2,5—3‰) bei niedriger Cl-Konz. (1,6‰ u. weniger), bei Anstrengung erscheinen niedrige Milchsäurekonz. (1‰) bei hohem Cl-Geh. (2,70—35‰). (Dtsch. med. Wchschr. 55. 181. 1/2. Amsterdam.)

FRANK.

Dennis Leyton Woodhouse, *Die Fett-, Lipoid- und Cholesterinbestandteile der Nebennieren und Geschlechtsorgane bei Geisteskrankheit.* Bei 38 Patienten mit verschiedenen Geisteskrankheiten wurden die gesamten Fettsäuren, das Lecithin, Sphingomyelin, das freie Cholesterin u. Cholesterinester u. die freien Fettsäuren bestimmt. Der Prozentgeh. an Fettextrakten bei den Geschlechtsorganen zeigte geringere Unterschiede als bei den Nebennieren. Bei der Dementia praecox wurde der niedrigste Wert bei den Nebennieren, bei seniler Demens der höchste gefunden. Der Phosphatidgeh. der Nebennieren war bei den Verwirrungszuständen gering, bei der Epilepsie auffallend hoch. (Biochemical Journ. 22. 1087—96. Hollgawa, Northfield, Birmingham, Res. Lab.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

L. Bouisset und C. Soula, *Einfluß der aus der Milz und anderen Organen extrahierten unverseifbaren Fettsubstanzen und des Cholesterins auf die Milzkontraktionen.* Cholesterin u. stärker noch das Unverseifbare X der Milz erhöhen die Kontraktionsfähigkeit der Milz. Die Volumenabnahme nach Injektion dieser Substanzen ist vom Blutdruck unabhängig, hat aber einen komplexen Mechanismus. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1931—34. 4/1.)

OPPENHEIMER.

Walter C. Russell, O. N. Massengale und C. H. Howard, *Die Wirkungsdauer der Ultraviolettbestrahlung bei Hühnern.* Der Geh. an Ca u. anorgan. P im Blut verändert sich entsprechend der Bestrahlungsdauer. (Journ. biol. Chemistry 80. 155—62. Nov. 1928. New Brunswick, Dep. of Agricultural Biochem. and Poultry Husbandry, New Jersey Agricultural Experiment Station.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

J. C. Munch und G. S. Gittinger, *Tierversuche mit Aconit und seinen Präparaten.* I. *Die tödliche Dosis des Aconitins gegenüber Ratten.* Die letale Dosis des Aconitins (die 2 von 3 Tieren tötet) beträgt gegenüber weißen Ratten bei subcutaner Injektion 0,175 mg je kg Lebendgewicht, wobei indeß wilde Ratten häufig etwas weniger empfindlich sind, u. bei intraperitonealer Injektion 0,10 mg je kg. Subcutane Einspritzungen wirken zuverlässiger als intraperitoneale. Zweckmäßig verwendet man wegen der großen Schwankungen in der Empfänglichkeit der einzelnen Ratten stets mehrere Versuchstiere; nicht gestorbene Ratten können nach 4 Tagen wieder benutzt werden. — Die Entgiftung (bzw. Zerstörung) des Aconitins durch weiße Ratten beträgt in mg je kg pro Stde. 0,0047 bei subcutaner u. 0,0015 bei intraperitonealer Injektion. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 17—24. Jan.)

W. WOLFF.

R. Calatroni, *Cyankaliumwirkung und Natriumhyposulfit bei den Larven von Bufo marinus*. An den Kaulquappen von Bufo marinus, die durch KCN vergiftet waren, konnte Vf. einen Hyposulfitantagonismus nicht nachweisen. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 2007. 4/1.) OPPENHEIMER.

Gerhard Rosenbaum, *Dysphagin in der Hals-, Nasen- und Ohrenheilkunde. Dysphagin*, ein Gemisch aus Tutocain, Anästhesin u. Menthol (Herst. GÖDECKE & Co.), bewährte sich als unschädliches u. wirksames Anästheticum bei schmerzhaften Zuständen der oberen Luftwege. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 189—90. 1/2. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Hans Guggenheimer und Irvin Fisher, *Experimentelle und klinische Beobachtungen über die gefäßerweiternde Wirkung einiger Hypnotika, insbesondere kleiner sedativer Dosen von Chloralhydrat*. Mittels der GANTERSSCHEN Methode, die am lebenden Tier eine Bestimmung der relativen Gefäßweite u. gleichzeitige Blutdruckbeobachtung gestattet, konnten Vff. eine gefäßerweiternde Wrkg. kleiner Dosen verschiedener Hypnotika nachweisen. Die Wrkg. fehlte bei *Veronalnatrium*, sie war vorhanden bei *Luminal*, in noch kleineren Dosen bei *Chloralhydrat*, u. zwar schon in Mengen, die im Tiervers. noch keine nennenswerte Blutdrucksenkung hervorriefen. Kleine Dosen von *Antipyrin*präparaten u. *Natr. salicyl.* hatten gefäßverengende Eig. *Pernokton* u. *Avertin* erweitern die peripher. Gefäße, das letztere macht in größeren Dosen irreparable Schädigungen. Kleine Dosen von Chloralhydrat üben bei den nicht selten zentral übererregbaren Gefäßkranken eine heilsame dämpfende Wrkg. aus. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 177—79. 1/2. Berlin, Univ., Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) FRANK.

Lissmann, *Die epidurale Yohimbinbehandlung der Impotenz*. Mit epiduralen Injektionen von *Yohimbin* in physiolog. NaCl-Lsg. wurden bei Behandlung der Impotenz gute Erfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 191. 1/2. München.) FRANK.

Rabin, *Klinische Erfahrungen mit Ommadin*. Bei 115 Kranken mit peritonisillärem (Mandel-)Abszeß, Furunkel des äußeren Gehörganges u. akuter Mittelohreiterung ergaben sich als Vorteile der *Ommadin*-Anwendung: durchweg abgekürzte Krankheitsdauer, rascherer Temperaturabfall u. schnellere subjektive Besserung. Bei akutem Mittelohrkatarrh, der noch nicht zur Eiterung gekommen war, verschwanden die Entzündungserscheinungen nach 1—3 *Ommadin*injektionen. (Pharmaz. Ber. 4. 3—4.) HA.

Marion B. Sulzberger, *Zur Frage der experimentellen Salvarsan-Überempfindlichkeit*. Verss. an Meerschweinchen zur Feststellung der Möglichkeit einer Sensibilisierung gegen Salvarsan. (Klin. Wchschr. 8. 253—54. 5/2. Breslau, Univ.) FRANK.

Fritz Eisner, *Über Erfahrungen mit Eutirsol*. *Eutirsol* (Herst. CORDES, HERMANNI & Co., Hamburg) wird wie das Ichthyol aus Schieferölen hergestellt. Das Präparat besitzt eine helle Farbe u. bewährte sich bei der Behandlung der verschiedensten Hautleiden, wie Impetigo, Furunkel u. dgl. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 191—92. 1/2. Breslau, Israelit. Krankenverpflegungsanstalt.) FRANK.

G. W. Parade und K. Voit, *Zur Adrenalin- und Ephetoninbehandlung der Adams-Stokesschen Krankheit*. Vff. berichten über einen Fall von schwerer ADAMS-STOKESSCHER Krankheit, bei dem es gelang, durch *Adrenalin* die Anfälle zu beseitigen u. durch *Ephetonin* das Auftreten weiterer Anfälle zu verhindern. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 179—81. 1/2. Breslau, Univ.) FRANK.

B. A. Photakis und Em. Nikolaidis, *Experimentelle Untersuchungen über die Veränderungen der Nieren bei akuter Sublimatvergiftung*. Verss. an Hunden mit intravenösen Einspritzungen von HgCl₂-Lsgg. Es ergab sich, daß das Hg nicht nur die sekretor. Epithelien der Niere, sondern auch ihr Gefäßsystem schädigt. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 13. 28—32. 28/1. Athen, Univ.) FRANK.

Bruno Mendel, *Krebszelle und Glycerinaldehyd*. Glycerinaldehyd hemmt in einer Konz. von 10⁻³ Mol/Liter die anaerobe Gärung von Krebszellen fast vollständig. Die Atmung der Krebszelle u. die Atmung n. Körperzellen wird auch durch die 20-fach höhere Konz. von Glycerinaldehyd nicht beeinflusst. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Glycerinaldehyd, der in außerordentlich geringer Konz. die anaerobe Gärung von Zellen hemmt, ohne ihre Atmung zu beeinflussen, im n. Organismus das Entstehen von Carcinomen verhindert. (Klin. Wchschr. 8. 169—70. 22/1. Berlin-Wannsee.) FRANK.

J. Valdes Lambeau, *Tuberculosis experimental. Estudios experimentales y clinicos sobre quimioterapia de la Tuberculosis (cerio, niquel, cobalto, compuestos de oro, sanocrisina,*

etc.) Madrid: Javier Morata 1928. (240 S.) 8°. Ediciones Morata de Biología. Encuad. Ptas. 15.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

—, *Rivanoletten*. *Rivanoletten* sind Gelatinekapseln mit 25 mg (für Erwachsene) bzw. 8 mg Rivanol (für Kinder) zur oralen Behandlung der trop. Ruhr. (Vgl. PETER, C. 1927. II. 2555.) (Pharmaz. Ber. 4. 25.) HARMS.

Wm. T. Mc Closky und **J. C. Munch**, *Vorschlag zur Normalisierung von Pituitarium*, U. S. P. Vff. bereiten nach dem Verf. der U. S. P. 10 eine Reihe von *Hypophysenextrakten* aus handelsüblichen amerikanischen Hypophysenpulvern u. prüfen nach der Methode von DALE u. LAIDLAW (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 4 [1912]. 75) deren physiolog. Wirksamkeit im Vergleich mit einem aus dem offiziellen Standardhypophysenpulver der U. S. P. 10 am überlebenden Uterus. Es zeigt sich, daß die Wirksamkeit der Hypophysenpulver des Handels zwischen 1,5 u. 75% von der des offiziellen Standardpräparates liegt. Vff. schlagen vor, daß von den Fabrikanten die Herst. eines Hypophysenpulvers verlangt werden müsse, welches 50% der Wirksamkeit des offiziellen Standardpräparats der U. S. P. 10 aufweist. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 31—34. Jan.) W. WOLFF.

Norman E. Woldman, *Ammoniumacetylsalicylat „Ammon-Aspirin“*. Vf. beschreibt genau die techn. Darst. von *Salicylsäure* aus Phenol-Na u. CO₂, deren Überführung in *Acetylsalicylsäure* mittels CH₃COCl, die ihrerseits in ihr Ammoniumsalz „*Ammonaspirin*“ verwandelt wird. Die Eig. dieses Salzes werden angegeben u. seine Verwendung in der Medizin empfohlen, das es infolge der im Organismus stattfindenden Hydrolyse in Acetylsalicylsäure + NH₃ die kombinierte Wrkg. dieser beiden Stoffe zeigt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 14—17. Jan. U. S. Naval Acad.) W. W.

—, *Helisen*. Mit *Helisen* werden Pollenextrakte bezeichnet, die zur diagnost. Testprüfung u. zur Behandlung des *Heufiebers* dienen. Die diagnost. Helisenpackung enthält Verdünnungen 1:10000 von 15 der für Europa wichtigsten Pollensorten, von denen je 1 Tröpfchen auf eine nicht blutende Scarification gegeben wird. Tritt in einem oder mehreren Fällen (gewöhnlich reagieren 3—6 Scarificationen besonders stark) Quaddelbildg. auf, so besteht spezif. Überempfindlichkeit gegen die betreffende Pollensorte. Eventl. wird mit Extraktverdünnungen 1:1000 nochmals geprüft. Zur Behandlung (Desensibilisierung durch akt. Immunisierung) dienen Extraktlsgg. 1:10000; 1:1000; 1:100 u. 1:10, die injiziert werden u. zwar nur diejenigen, gegen die durch die Impfrk. Überempfindlichkeit konstatiert wurde. Falls infolge Injektion in ein Blutgefäß Shock eingetreten ist, wird sofort 1 mg Suprarenin subcutan injiziert. Das Helisensystem beruht auf Unterss. von K. HANSEN (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 1928. 1447). (Pharmaz. Ber. 4. 23—24.) HARMS.

—, *Racemephedrin*. *Racemephedrin* ist die opt.-inakt., pharmakolog. aber qualitativ dem natürlichen Prod. gleichwertige Form des *Ephedrins*. Ausführliche pharmakolog. u. therapeut. Angaben. Indicationen: Bronchialasthma, veraltete chron. Bronchitis, Heufieber, Idiosynkrasien, QUINCKESCHES Oedem, Ekzeme, Dermatitis auf anaphylakt. Grundlage, Urticaria, Vergiftungen des Atemzentrums (z. B. Scopolamin-Morphinvergiftung), Kreislaufschwäche bei ADDISONSCHEM Krankheit usw. Anwendung auch als Salbe, 3—5%/ig. Lsg. zum Betupfen des Naseninnern, Inhalationen u. Suppositorien. Handelsform: Tabletten zu 0,05 g. (Pharm. Ber. 4. 25—28.) HARMS.

Hans Schrader, „*Tegin*“, *eine neue Grundlage zur Herstellung von Hautkrem.* *Tegin* ist ein von TH. GOLDSCHMIDT A.-G., Essen, hergestellter Ester, der neutral u. den natürlichen Fetten verwandt ist. Das wachsartige Prod. gibt mit W. bis nahe an dessen Kp. stabile Emulsionen, die sich, da sie Zusätze aller Art gut vertragen, sehr gut als Salbengrundlage eignen. Mit bis ca. 15% *Tegin* lassen sich stark fetthaltige *Coldcrems* bereiten, die dem Typ Öl-in-Wasser entsprechen, also den Matterners. Infolgedessen verreiben sich diese Creams trotz ihres Fettgeh. leicht u. fast glanzlos auf der Haut. Anwendungsbeispiele. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 51—53. 10/2.) HELLER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung gemischter Alkaloide*. Saure Salze von *Solanaceenalkaloiden* werden bei Ggw. eines Lösungsm. mit 1 Mol. Alkaloid versetzt oder Alkaloide mit Salzen organ. Säuren umgesetzt, deren Kation mit dem Anion der Alkaloide unl. oder wl. Ndd. bildet, worauf das Filtrat unter Anwendung hohen Vakuums u. unter Vermeidung von Temp.-Erhöhung zur

Trockne eingedampft wird. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von *Scopolaminsulfat* u. *Hyoscyaminsulfat* mit einer Lsg. von *camphersaurem Ba* versetzt, das BaSO_4 u. das Filtrat im Vakuum eingetrocknet. Der Rückstand besteht aus *Scopolamin-Hyoscyamin*camphorat. In gleicher Weise wird das gemischte *Phthalat* erhalten. — *Scopolamin* u. *Atropin* werden in alkoh. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von *Weinsäure* vermischt, der A. im Vakuum bei niedriger Temp. entfernt; der Rückstand ist *neutrales weinsaures Scopolamin-Atropin*. — *Meconsaures Scopolamin* wird in wss. Lsg. mit *Hyoscyamin* bis zur Lsg. des letzteren verührt u. hierauf im Vakuum bis zur Syrupdicke konz. Ebenso wird das Salz der *Terephthalsäure* gewonnen. — Eine äther. Lsg. von *Hyoscyamin*, *Scopolamin* u. *Malonsäure* wird im Vakuum zur Trockne eingengt. — Eine Lsg. von *Scopolamin* u. *Atropin* in verd. A. wird nach Neutralisation mit H_2SO_4 oder SO_2 im Vakuum zur Trockne gebracht. — Die so erhaltenen gemischten Alkaloidsalze werden für sich oder in Kombination mit anderen Verbb. in der Therapie verwendet. (E. P. 273 279 vom 14/6. 1927, Auszug veröff. 17/8. 1927. D. Prior. 26/6. 1926.) ALTPETER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, übert. von: **Walter Schoeller**, Berlin-Westend, und **Herbert Schotte**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Alkaloidsalzen der Camphersäure*. Bei der Umsetzung zwischen *Camphersäure* u. *Solanaceenalkaloiden*, wie *Scopolamin*, *Hyoscyamin* oder *Atropin* in äth. Lsg. oder durch doppelte Umsetzung von Alkaloidsalzen mit Salzen der *Camphersäure* entstehen die sauren camphersauren Salze auch dann, wenn das Alkaloid im Überschuß angewendet wird. — *Saures camphersaures Hyoscyamin*, Krystalle, F. 168°. — *Saures camphersaures Scopolamin*, F. 145°. — Die Salze finden therapeut. Verwendung. (E. P. 269 498 vom 10/3. 1927, Auszug veröff. 9/6. 1927. D. Prior. 15/4. 1926. A. P. 1 672 000 vom 16/3. 1927, ausg. 5/6. 1928. D. Prior. 15/4. 1926.) ALTPETER.

Ragnar Eckermann, Stockholm, Schweden, *Milderung der Giftigkeit von Cocain und seinen Verbindungen*. 2 Teile *Cocainhydrochlorid* werden mit einer Lsg. von *Benzoesäure* in A. (1:3000) vermischt u. hierzu eine Lsg. von 1 Teil *Phenylurethan* in A., welche 0,3% Phenol enthält, zugegeben. Unter Rühren wird auf 70° erhitzt, worauf durch Dest. mit W.-Dampf bei 125° die überschüssigen Reagenzien u. etwaige Verunreinigungen entfernt werden. Die Giftigkeit des so behandelten Cocains beträgt $\frac{1}{25}$, die Wirksamkeit das zwanzigfache einer Cocainlsg. gleicher Konz. — Die gleiche Wrkg. wird erreicht, wenn die Benzoesäure durch aliphath., heterocycl. oder andere aromath. Säuren ersetzt, an Stelle von Phenylurethan Amine, Diamine, Amide verwendet u. statt Phenol dessen Homologe oder Polyoxybenzole zur Behandlung des Cocains benutzt werden. Auch läßt sich an Stelle von A. Glykol, Glycerin oder ein anderer mehrwertiger Alkohol verwenden. — (E. P. 267 463 vom 25/6. 1926, Auszug veröff. 4/5. 1927. Schwed. Prior. 13/3. 1926.) ALTPETER.

Ralph Warren French und **Walter Chapin Holmes**, Washington, V. St. A., *Herstellung von Heil- und Desinfektionsmitteln*, dad. gek., daß Salze bas. Farbstoffe mit Phenolen bei Ggw. von Lösungsmm. oder durch Verschmelzen zu Additionsverbb. vereinigt werden. — Z. B. wird eine h. wss. Lsg. von *Krystallviolett* (Hydrochlorid) mit einer h. gesätt. Lsg. von *Hydrochinon* versetzt u. nach Abkühlen die entstandene Additionsverb. abgesaugt. — *Methylenblau* (Hydrochlorid) wird mit *Resorcin* trocken gemischt u. zusammengeschmolzen. — Phenole, welche saure Gruppen enthalten (CO_2H , NO_2 usw.), sind ungeeignet, da diese keine Molekülverbb., sondern Salze mit bas. Farbstoffen bilden. Die Patentschrift enthält eine Aufzählung der geeigneter Farbstoffklassen. (E. P. 295 605 vom 8/2. 1927, ausg. 13/9. 1928.) ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

A. G. Lipscomb, *Ein neuer Verschuß für Flaschen, die für das Aufbewahren von Normallösungen benutzt werden*. (Analyst 53. 645. Dez. 1928.) WINKELMANN

Helmut Moser, *Der Tripelpunkt des Wassers als Fixpunkt der Temperaturskala*. Vf. konstruiert einen Thermostaten, in welchem er mit Hilfe einer verfeinerten Temp.-Meßanordnung (Widerstandsthermometer) die Temp.-Konstanz von $\pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ C}$ auf mehrere Std. nachweist. Mit dieser Genauigkeit mißt er die Schmelzpunkts-erniedrigung des mit luftfreiem Schmelzwasser in Berührung befindlichen Eises bei einer Druckzunahme von 0 auf 1 normale Atmosphäre zu 0,00748°, welcher Wert mit dem nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus anderweitigen Beobachtungen berechneten Wert nahe übereinstimmt. Die Temp. des Tripelpunktes von W. ergibt sich aus diesem Wert nach Berücksichtigung der infolge luftgesätt.

Schmelzwassers beim n. Eisschmelzpunkt vorhandenen Gefrierpunktserniedrigung ($0,0024^\circ$) zu $+0,0098^\circ$. — Da mit dem Tripelpunkt des W. eine viel höhere Temp.-Konstanz als mit dem n. Eisschmelzpunkt erreicht werden kann, schlägt Vf. vor, den Tripelpunkt an Stelle des Schmelzpunktes als Fixpunkt der Temp.-Skala zu benutzen. (Ann. Physik [5] 1. 341—60. 9/2. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

LORENZ.

E. Cattelain, *Verwendung der Filtrierplatten aus porösem Jenaerglas in der biologischen Analyse*. Hinweis auf die Vielseitigkeit u. Zuverlässigkeit genannter Geräte. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1385—86. Dez. 1928.)

OPPENHEIMER.

H. M. Partridge, *Ein Vakuumröhrenpotentiometer für Schnellmessungen der E. K.* Bei der beschriebenen Anordnung ist die Kalibrierung der Röhre u. Konstanz ihrer Charakteristik nicht erforderlich; sie gestaltet sehr schnelle Ablesungen u. ist besonders geeignet für Zellen mit hohem inneren Widerstand. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1—7. Jan. New York City, Univ.)

KLEMM.

W. Swietoslawski, *Der ebullioskopische Apparat für Untersuchungen unter hohen Drucken*. (Vgl. C. 1929. I. 1380.) Zwei gläserne Apparate zur Best. der Siedepunkterhöhung mittels Widerstandsthermometern werden in eine elektr. beheizte Bombe unter Stickstoff gesetzt; Kühler, elektr. Zuleitungen u. ein zu einem Manostaten führendes Rohr gehen durch den Deckel. Das Lösungsm. wird in einem mit beiden Siedeapp. kommunizierenden Gefäß (vgl. nachst. Ref.) in der Bombe elektr. zum Sieden erhitzt. Der Druck wird aus dem Kp. des W. oder der Menge N_2 in einem mit dem Manostat verbundenen u. auf konstanter Temp. gehaltenen Metallrohr bestimmt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 392—95. 28/1. Warschau, Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH.

A. Zmaczynski, *Über eine neue Abänderung des für hohe Drücke bestimmten Ebullioskopes*. (Vgl. vorst. Ref.) Der App. muß stets bis zur gleichen Höhe mit Fl. gefüllt sein u. wird daher mit einem Reservoir mit Hebevorr. versehen, das das Fl.-Niveau automat. regelt, selbst wenn der Druck sehr verschieden ist u. das Fl.-Vol. um 50% steigt. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 395—96. 28/1. Warschau, Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH.

Ernest Dorsey, *Eine neue Gleichung zur Bestimmung der Oberflächenspannung aus der Form eines liegenden Tropfens oder einer Blase*. Vf. gibt eine empir. Gleichung an, deren Größen leicht aus dem photograph. Profil der Oberfläche eines liegenden Tropfens bestimmt werden können. (Journ. Washington Acad. Sciences 18. 505—09. 19/11. 1928.)

COHN.

W. N. Bond, *Molekulare Messungen mit einem optischen Abstandsmesser*. Beschreibung eines Präzisionsapparats zur Messung kleinster Abstände, der auf der mit Spiegelung u. mkr. Ablesung vielfach vergrößerten Best. der Durchbiegung eines feinen Stahlblechspiegels beruht. Ein elektr. Stahlkontakt läßt sich in reproduzierbarer Weise auf $\frac{1}{3} \cdot 10^{-7}$ cm Abstand hiermit einstellen. Hierauf wird untersucht, ob Dickenmessungen an Glimmerblättchen period. Dickedifferenzen von molekularer Größenordnung ergeben. Die Ablesungen ergeben Anzeichen für das period. Auftreten von Dickedifferenzen von $10,2 \cdot 10^{-8}$ cm, was gut mit dem röntgenograph. Befund an Muskovit ($9,95 \cdot 10^{-8}$ cm) im Einklang steht. (Nature 122. 169—70. 4/8. 1928. Reading, Univ.)

FRANKENBURGER.

Albert Goossens, *Eine neue und bequeme Methode zur Bestimmung von Brechungsindices von Immersionsstoffen, im besonderen von geschmolzenen, bei der Methode von Beeke verwendeten Gemischen*. Da die bei genannter Methode verwendeten Fl. bekannter Brechung nicht konstant bleiben, ist deren öftere Prüfung notwendig. Hierzu dient eine besondere Ausführungsform des Verf. von CHAULNES, indem man zunächst von einer planparallelen Scheibe von bekannter Dicke (e) durch aufeinanderfolgende Einstellung der oberen u. unteren Wand u. Ablesung an der Mikrometer-schraube des Mikroskops die scheinbare Dicke e^0 ermittelt, u. daraus $n = e/e^0$ berechnet; schleift man nun die Scheibe seitwärts schräg ab, bedeckt mit einem Deckglase, bringt in den Zwischenraum die zu prüfende Fl., bestimmt wieder für diese die scheinbare Dicke e' , während e der wahren Dicke der festen Platte entspricht, so ergibt sich die Lichtbrechung der Fl. zu $n' = e/n e'$. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 1—5.) GD.

H. J. Mc Nicholas, *Anwendung des Unterwasserfunkens mit dem Hilger-Sektorphotometer bei der ultravioletten Spektrophotometrie*. Die hochgespannte Entladung unter W. hat vor dem Lichtbogen u. den Funken in Luft u. anderen Gasen den Vorteil der Beständigkeit u. Gleichmäßigkeit des Spektrums über den sichtbaren u. ultra-

violetten Teil bis zur Transmissionsgrenze des Quarzspektrographen, der bei dieser Art von Arbeit meistens benutzt wird. Dies gleichmäßig fortlaufende Spektrum ist für quantitative spektrophotometr. Messungen vorzüglich geeignet u. gibt die genaue Lage der scharfen Absorptionsbanden an. Die seit langem beim Bureau of Standard im Gebrauch befindliche Methode von HILGER ist im Paper Nr. 440 (Scientific Papers of the Bureau of Standard 18 [1922]. 121) eingehend beschrieben. Seit dieser Zeit haben sich viele Verbesserungen ergeben. In der Arbeit wird nun ein App. beschrieben, bei dem zwischen Metallzuleitungen die hochgespannte elektr. Entladung unter dest. W. vor sich geht u. das HILGER-Sektorphotometer benutzt wird. Die Funkenzuleitungen sind in einer Hartkautschukumhüllung eingeschlossen, durch die dest. W. zirkuliert. Es sind äußere Vorr. vorgesehen, um die Länge der Funkenstrecke u. deren relative Lage zur Achse des opt. Systems einzustellen. Die Wrkg. der verschiedenen Variablen u. einige Abänderungen der Photometerkonstruktion werden dann behandelt. (Bureau Standards Journ. Res. 1. 939—49. Dez. 1928. Washington.)

WILKE.

Erik Oeman, *Über die colorimetrische Bestimmung der H-Ionenkonzentration in Lösungen mit sehr schwacher Pufferung*. Der bei Lsgg. mit schwacher Pufferwrkg. entstehende Fehler ist in hohem Grade davon abhängig, wie groß man den Zusatz des Indicators wählt. Es ist zu empfehlen, von der Indicatorlsg. nie mehr zuzusetzen als für die deutliche Beobachtung der Farbe notwendig ist. Für die Unters. von W. mittels Komparatoren ist ein Beispiel beschrieben. (Papierfabrikant 27. 27—30. 13/1.)

SÜVERN.

I. M. Koltzoff, *Vorschriften zur Bereitung eines „Universalindicators“ zur Abschätzung des p_H über ein ausgebreitetes Gebiet*. Aus den gebräuchlichen Indicatorlsgg. (Konz. 1 g/l) läßt sich nach Vf. leicht folgender Mischindicator bereiten: Dimethylgelb 15, Methylrot 5, Bromthymolblau 20, Phenolphthalein 20, Thymolphthalein 20 cem. — 0,1 cem Indicator auf 10 cem Fl.: $p_H = 2,0$ schön rosa, 3,0 rotorange, 4,0 orange, 5,0 gelborange, 6,0 citronengelb, 7,0 gelbgrün, 8,0 grün, 9,0 blaugrün, 10,0 violett. — Große prakt. Bedeutung haben die Universalindicators wegen ihrer geringen Empfindlichkeit nicht. (Pharmac. Weekbl. 66. 67—70. 26/1. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

GROSZFELD.

H. W. van Urk, *Verbesserte Vorschrift zur Bereitung eines Universalindicators, der für ein p_H -Gebiet von 2—12 die Farben des Spektrums gibt*. Folgende Vorschrift gibt gegenüber der früheren (C. 1929. I. 775), worin die Kresolphthaleinmenge irrtümlich zu 1,6 g angegeben ist, u. 0,4 g betragen muß, schärfere Umschläge, teilweise auch gegenüber der von KOLTZOFF (vorst. Ref.), dessen Einwände zurückgewiesen werden. Vorschrift: Tropäolin 00 70, Methylorange 100, Methylrot 80, Bromthymolblau 400, Naphtholphthalein 500, Kresolphthalein 400, Phenolphthalein 500, Alizarin gelb R 150 mg gel. in 100 cem verd. A. Farbstoffe von GRÜBLER. Farbumschlag wie früher, nur bei $p_H = 4$ orange (früher orange-gelborange), = 7,0 grüngelb (grüngelb-gelbgrün), = 10,0 violett (blauviolett), = 11,0 violett-rotviolett (blauviolett), = 12,0 rotviolett-violettrot (blauviolett-rotviolett). (Pharmac. Weekbl. 66. 157—62. 13/2.) GD.

H. W. van Urk, *Nochmals: Der Universalindicator*. (Antwort an Prof. Koltzoff.) Nochmalige Stellungnahme (vgl. vorst. Ref.). Vf. betont, daß die verwendeten Farbstoffe von GRÜBLER zu beziehen sind, daß es sich um die Wiedergabe der Farben des Spektrums handle, u. daß solche Universalindicators durchaus prakt. nützlich seien. (Pharmac. Weekbl. 66. 163—64. 13/2.)

GROSZFELD.

J. Gillis, *Die Oxydations-Reduktionsindicators*. Kurze Übersicht. Besprochen werden Theorie, Indigosulfosäuren, Methyleneblau, Indophenole, Diphenylamin. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 15—20. Genf, Univ.)

GROSZFELD.

J. Gillis und V. Cuvelier, *Diphenylamin als Oxydations-Reduktionsindicator bei der indirekten Kobalttitration*. Vorl. Mitt. Durch Abänderung des Verf. von WILLARD u. HALL (C. 1923. II. 221) bei Anwendung von Diphenyl als innerem Indicator u. direkter Titration des $SnCl_2$ - u. $FeCl_2$ -Überschusses mit $K_2Cr_2O_7$, war es möglich, Co in Ggw. von Ni, auch bei Ggw. von mehr als 10 mg Fe^{+++} , zu titrieren. Die besten Ergebnisse wurden in alkal. Lsg. bei Oxydation mit Na-Perborat, Zers. des Überschusses an letzterem durch Kochen, Behandlung der Lsg. in CO_2 -Atmosphäre mit titrierter $SnCl_2$ -Lsg. im Überschuß, Zurücktitrieren mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. bei Ggw. von Diphenylamin als Indicator erhalten. Man soll aber so wenig Indicatorlsg. wie möglich verwenden, diese eben vor dem Äquivalenzpunkte zusetzen u. eine kleine durch Vers. ermittelte Korrektur (etwa 0,3 cem 0,05-n. $K_2Cr_2O_7$) einsetzen. Bei mehr konz. Lsgg.

sind genauere Ergebnisse zu erwarten. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 11. 20—24. Genf, Univ.) GROSZFELD.

Fr. Strieck, *Über einige Verbesserungen am Gasanalysenapparat nach Carpenter*. Die Auf- u. Abwärtsbewegung der Hg-Hubgefäße wird maschinell (elektromotor.) betrieben. Die zweite Änderung beruht darauf, daß das mit der zu analysierenden Luftprobe in Berührung gekommene Pyrogallol in ein Reservoir gedrückt wird u. frisches Pyrogallol durch die Luftprobe läuft. Beide an alten App. leicht anzubringende Vorr. ermöglichen große Zeitersparnis, so daß eine Doppelanalyse in 12—14 Min. durchgeführt werden kann. Beschreibung u. Abbildung im Original. (Biochem. Ztschr. 202. 1—4. 10/11. 1928. Würzburg, Med. u. Nerven-Klin. d. Univ.) OPPENHEIMER.

R. C. Wiley, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd*. Vf. schlägt folgende Anordnung vor: 2 11 Pyrexkolben A u. D werden durch Gummistopfen verschlossen u. durch diese durch ein Glasrohr verbunden; durch den Stopfen von D wird außerdem ein als Sicherheitsventil dienender Gummiball eingeführt, durch den von A ein durch einen Hahn F verschließbares Glasrohr. Zur Best. wird D mit etwas W. versetzt, ausgekocht u. dann mit einer bekannten Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. gefüllt; in A gibt man 1%ig. Chromsäurelsg. Nachdem alles genügend ausgekocht ist, wird in A in einem Wägegläschen 0,1 g Carbonat gebracht u. nach dem schnellen Verschließen des Stopfens durch Schütteln das Wägegläschen umgestürzt u. so das Carbonat mit der Säure in Berührung gebracht. Durch Erhitzen von A u. Köhlen von D wird alle CO_2 nach D übergetrieben, wobei der Gummiball als Sicherheitsventil dient. Nach Einlassen von CO_2 -freier Luft durch F wird der Überschuß an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit HCl u. Phenolphthalein zurücktitriert. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 222—23. Jan. Maryland, Univ.) KLEMM.

M. Egorow, *Neue Methoden der quantitativen Bestimmung von Ozon in der Luft*. Für die Best. von O_3 in Luft in schwachen Konz. ist das Verf. mit KJ u. Stärkelsg. nicht hinreichend empfindlich, auch nicht die Best. mit Fluorescein nach BENOIT (vgl. C. 1919. IV. 64) wegen der sehr langsamen Rk. u. der Zers. des O_3 . Dagegen bewährte sich als Nachweismittel *Fluorescein*, die Leukoverb. des Fluoresceins, die durch O_3 wieder in letzteres übergeht. Die Lsg. zeigt unter der Wrkg. geringer O_3 -Mengen (1: 10^8 u. schwächere) sofort eine grüne Fluorescenz, colorimetr. mit Fluoresceinlsg. vergleichbar. Zur Darst. des Reagens werden 1—2 mg Fluorescein in einigen Tropfen 10%ig. NaOH gel., mit 10 ccm gesätt. NaOH verd. u. mit Zn-Staub geschüttelt. Nach dem Entfärben wird durch Asbest filtriert u. in Ampullen eingeschmolzen. Nähere Beschreibung der Versuchsanordnung. Wurde statt des Fluoresceins die Leukoverb. des Phenolphthaleins, das Phenolphthalin, verwendet, so entstand durch O_3 zwar anfangs die erwartete Rotfärbung des Phenolphthaleins, das aber dann zu einem braunen Stoff zers. wurde. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 355—64. Okt. 1928. Leningrad, Militär-Med. Akademie.) GROSZFELD.

Elemente und anorganische Verbindungen.

—, *Der Phosphor*. Zusammenfassende krit. Besprechung der Methoden zum Nachweis des Phosphors von **Fritz Feigl**, u. der Best.-Methoden des elementaren (farblosen) Phosphors u. des Orthophosphations auf gravimetr., maßanalyt., colorimetr., nephelometr. u. sedimetr. Wege von **R. Strebinger**. **H. K. Barrenschen** referiert über die Anwendungsgebiete dieser Methoden zur Phosphorbest. im biol. Material. (Mikrochemie 7. 116—41. Wien, Univ.) L. WOLF.

Julius Grant, *Die Bestimmung von kleinen Mengen Antimon in Form von Antimonwasserstoff*. (Vgl. C. 1928. II. 735.) Vf. beschreibt eine verbesserte Form der elektrolyt. MARSH-Apparatur. Mittels derselben wird die vollständige u. schnelle Best. von Sb als SbH_3 aus einer Lsg. in 0,5-n. HCl bewerkstelligt, indem ein rascher Strom von Wasserstoffblasen gegen die Spitze der Bleikathode gerichtet wird, wodurch das SbH_3 -Gas aus der elektrolyt. Zelle entfernt wird, bevor es zersetzt ist. Kleine Mengen von Sb (10—0,001 mg) werden in Metallegierungen, Goldgegenständen, Gummi usw. in Ggw. anderer Metalle bestimmt. (Analyst 53. 626—32. Dez. 1928.) WINKELMANN.

R. Strebinger, *Die Mikro-Barium-Calciumtrennung*. Durch Fälln der h., mit Ammonacetat im Überschuß versetzten Lsg. des Bariumsalzes nach dem mikroanalyt. Verf. nach SKRABAL u. NEUSTADTL (C. 1906. I. 399) mit Ammoniumbichromatlsg. werden bei hohem Bariumgeh. zu hohe Werte erhalten — statt 6,225 mg 6,288 u. 6,278 mg. Vom Vf. wird nach erfolgter Lsg. des Chromats in h. Salpetersäure (1: 1) in möglichst geringem Überschuß dieses in das Sulfat nach vorausgegangener Red.

zum Chromisalz mit einem Tropfen A. übergeführt. Die Resultate werden so besser — statt 6,225 mg 6,229 u. 6,224 mg. Das Calcium wird im Filtrat vom Bariumchromat mit Ammonoxalat ausgefällt, nur einmaliges Fällen ist notwendig. (Mikrochemie 7. 100—05. Wien, Techn. Hochsch.)

L. WOLF.

H. H. Willard und Philea Young, Cerisulfat als volumetrisches Oxydationsmittel. VIII. Die Bestimmung von Chrom bei Gegenwart von Mangan, Eisen und Vanadin. (VII. vgl. C. 1929. I. 268.) Bei den bisher bekannten Methoden zur volumetr. Best. von Cr dauert die Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels oft lange; auch verlängert die Anwesenheit von Mn die Analyse meist erheblich. Vff. beschreiben folgende Methoden unter Anwendung von $Ce(SO_4)_2$ -Lsg.: a) Es wird mit einer gemessenen Menge von $Ce(SO_4)_2$ -Lsg. oxydiert u. elektrometr. (differentiell) der Überschuß an Oxydationsmittel bei Ggw. von $H_2Cr_2O_7$ durch $NaNO_2$ - oder $Na_2(COO)_2$ -Lsg. (H_2O_2 bzw. $FeSO_4$ eignen sich nicht) zurücktitriert. b) Es wird wie bei a) oxydiert, aber mit einem beliebigen Überschuß von $Ce(SO_4)_2$ -Lsg., dann mit einem (geringen) Überschuß (elektrometr. Kontrolle) von Nitritlsg. reduziert u. durch (sofortige!) Zugabe von Harnstoff der Überschuß an HNO_2 zerstört; dann wird die gebildete $H_2Cr_2O_7$ mit $FeSO_4$ titriert. c) Wie b), jedoch Zerstörung der überschüssigen $Ce(SO_4)_2$ mit HN_3 . Eisen stört nicht; ist Vd anwesend, dann wird die Summe von Cr + Vd bestimmt. Der Hauptvorteil der genannten Methoden liegt einmal darin, daß sie viel schneller gehen, als die bisherigen, u. ferner darin, daß selbst erhebliche Mn-Mengen nicht stören, da die genannten Reagenzien selbst auf gefälltes MnO_2 (aus zuerst gebildetem $MnO_4^- + Mn^{++}$) schnell einwirken. Man kann als Indicator bei b) auch Diphenylbenzidin bzw. -amin benutzen, jedoch hat das keinen besonderen Vorteil. Näheres über die bei den Titrationen einzuhaltenden Bedingungen, Temp., Säureart u. Konz., Stabilität der Lsgg. usw. muß im Original nachgelesen werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 139—49. Jan.)

KLEMM.

H. H. Willard und Philea Young, Cerisulfat als volumetrisches Oxydationsmittel. IX. Bereitung und Beständigkeit von Lösungen. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Eignung verschiedener käuflicher CeO_2 -Präparate zur Herst. der Titrationslsgg. Am besten sind hydratisierte Präparate; stört Fe nicht, so kann man das gewöhnliche Handelspräparat verwenden; die Kosten sind gering. — Der Titer von $Ce(SO_4)_2$ -Lsgg., die freie H_2SO_4 enthalten, ist über 40 Wochen konstant; die Lsgg. sind weder licht- noch luftempfindlich. Ein- bis mehrstd. Kochen ändert den Titer nicht, wenn H_2SO_4 allein oder H_2SO_4 u. wenig HNO_3 oder $HClO_4$ vorhanden sind; ist viel von den letzten beiden Säuren anwesend, so verliert die Lsg. etwas Sauerstoff. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 149—52. Jan. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

KLEMM.

L. Dede, Die Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat bei Gegenwart von viel Natriumchlorid. (Vgl. C. 1929. I. 269.) Die Fällung des Zn nach DAKIN ergibt bei Ggw. größerer Mengen an Alkalisalzen Ndd. von Zinkpyrophosphat, die $ZnNaPO_4$ u. $ZnKPO_4$ enthalten. Das ist wichtig für die Zn-Best. in Mineralien, Gesteinen u. auch Mineralwässern. Insbesondere werden bei Ggw. von NaCl die Ndd. uneinheitlich. Dieser Einfluß wird entgegen FINLAY u. CUMMING durch noch so viel NH_4Cl nicht ausgeglichen, wenn der Geh. an Kochsalz 3% u. darüber beträgt. Der Vf. empfiehlt dann ein vorheriges Aussalzen des Natriumchlorids — nach Einengen der Lsg. bis zum Beginn der Krystallisation — durch Einleiten von HCl-Gas bis zur Sättigung. Zn bleibt restlos in Lsg. u. läßt sich im Filtrat nach Entfernung der HCl durch Eindampfen, Verdünnen u. Zusatz von $NH_4(OH)$ u. NH_4Cl glatt als $Zn(NH_4)PO_4$ fällen u. als Zinkpyrophosphat verglühen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2463—65. 5/12. 1928. Bad Nauheim, Hess. Inst. f. Quellenforsch.)

BLOCH.

B. F. Brann und M. H. Clapp, Die elektrometrische Titration von Mangan nach der Methode von Volhard. Bei der VOLHARDSchen Methode zur Mn-Best. — $Mn(II)$ -Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert — ist wegen der großen Mengen an Braunstein der Endpunkt oft schwer zu erkennen. Verss., sie elektrometr. durchzuführen, waren bisher wenig befriedigend. Nach mehreren Verss. fanden Vff. in der „toten Halt-Endpunkts“-Methode von FOULK u. BAWDEN (Journ. Amer. chem. Soc. 48 [1926]. 2045) ein geeignetes Verf. Diese Methode besteht darin, daß an 2 Pt-Elektroden, die sich in der Titrierfl. befinden, ein so kleines Potential gelegt wird, daß die Polarisations-EK. es ausgleicht u. das Galvanometer nicht ausschlägt. Am Endpunkt der Titration werden beide Elektroden depolarisiert u. man erhält einen dauernden Galvanometerausschlag. Hier mußte als Anode ein Ag-Blech genommen werden; eine Spur von Cl⁻ sorgte für dessen dauernde Depolarisation, so daß der Ausschlag des Galvanometers nur

durch den Polarisationszustand der Kathode bedingt wird. Da man Elektroden aus verschiedenem Material hat, ist eine äußere EK. unnötig. — Benutzt wurde ein Stück Pt- u. ein Stück Ag-Draht, die direkt mit dem Galvanometer verbunden waren. Bei Zugaben von KMnO_4 -Lsg. zu der gut gerührten, heißen Lsg. schlägt die Nadel aus, kehrt aber bald an die alte Stellung zurück. In der Nähe des Endpunkts erfolgt der Rückgang immer langsamer, am Umschlag erfolgt ein starker Ausschlag, der sich längere Zeit hält. Die Methode gibt, wie Beleganalysen zeigen, gut reproduzierbare, genaue Werte. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 39—41. Jan. Oronos [Maine], Univ.)

KLEMM.

Clive Newcomb, *Die Bestimmung von Mangan in Gegenwart von Silicium*. Vf. empfiehlt, die geschmolzene M. (Pflanzenasche + Alkalicarbonat) in W. zu lösen u. die Lsg. auf einmal in die zur Neutralisation nötige Menge Säure zu gießen, wodurch eine Störung durch Si bei der colorimetr. Best. des Mn vermieden wird. (Analyst 53. 644—45. Dez. 1928.)

WINKELMANN.

E. H. Vogelenzang, *Nachweis und Bestimmung von Quecksilber in Form komplexer Ammoniumjodidverbindung*. Verss., die NESSLERSche Rk. als spezif. Rk. zum Nachweis von Hg zu verwerten, ergaben, daß die kleinste Jodidkonz. durch die Bldg. des HgJ_3^- -Ions bedingt ist, also wenigstens der 3-fachen Hg-Konz. entsprechen muß, daß nach der anderen Seite hin aber auch ein Höchstwert für das Verhältnis Jodid : Hg besteht, oberhalb dessen die Rk. nicht mehr eintritt. Das Verhältnis muß zwischen 3 u. 16 liegen. Die Alkalikonz. muß 0,02-n. sein. Der Überschuß an NH_4Cl ist ohne Einfluß auf das Ergebnis. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. liegt bei 2 mg Hg/l; sie ist für colorimetr. Bestst., z. B. bei der Unters. von Kalomel, geeignet, wenn man durch Vorproben mit wechselnden Mengen Jodid zunächst die günstigste Konz. dieses Reagens ermittelt. (Pharmac. Weekbl. 66. 65—67. 26/1. Veendam.) GROSZFIELD.

S. G. Clarke und **B. S. Evans**, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Spuren von Antimon in Kupfer und seinen Legierungen*. Die Nachteile des Verf. von EVANS (C. 1922. II. 917), die colorimetr. Best. von CLARKE (C. 1928. II. 923), die eine Verbesserung der Sulfidmethode ist u. der Nachweis (EVANS, Analyst 48 [1923]. 264), daß Cu im 3-wertigen Zustande für die REINSCHSche Rk. ungünstig ist, aber nicht Cu im 2-wertigen Zustande, gaben die Richtlinien für die Ausarbeitung eines neuen Verf. Dabei wird das Cu in $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. durch Zusatz von Natriumhypophosphit in den 2-wertigen Zustand übergeführt, das Sb auf Cu mittels der Rk. von REINSCH niedergeschlagen u. das Sb in der durch Ablösung des Überzugs mittels Na_2O_2 erhaltenen Lsg. nach einem der obigen Verf. bestimmt. Der Analysengang ist wie folgt: 5 g Substanz werden in 30 ccm verd. H_2SO_4 1 : 3 u. 15 ccm konz. HNO_3 gel. u. bis zur Schwefelsäuredampf-bldg. eingedampft. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 150 ccm W. gel., 150 ccm konz. HCl 1,18, 10 g Natriumhypophosphit zugegeben u. 10 Min. gekocht. Bei Abwesenheit größerer Mengen As wird die Lsg. sofort nach dem REINSCH-Verf. behandelt. Erscheint ein bräunlich-schwarzer Nd. während des Kochens (As), so muß die Lsg. weitere 20 Min. gekocht werden u. nach dem Abkühlen werden 20 ccm Bzl. zugesetzt, um das gefällte As zum Zusammenballen zu bringen. Es wird abfiltriert. Zwar stört As bei der colorimetr. Best. nicht, aber seine Entfernung ist vorteilhaft, da die Sb-Abscheidung auf Cu dann sicherer vor sich geht. Bei der Sn-Bronzeunters. müssen 10 g Oxalsäure in der HCl -Lsg. gel. werden, ehe das Hypophosphit zugesetzt wird; die dabei entstehende weiße Trübung wird nicht beachtet. Nun wird eine Cu-Spirale aus reinem elektrolyt. Cu-Blech in die Lsg. getan u. 2 Stdn. gekocht. Die Spirale wird dann herausgenommen, in ein Glas mit W. geworfen u. sofort in ein anderes Glas getan, dessen Durchmesser nur etwas größer ist als die Spirale, mit dest. W. bedeckt u. 1 g Na_2O_2 sofort zugegeben. Nach 5—10 Min. wird vorsichtig erwärmt bis die Spirale sich durch eine Oxydschicht dunkel färbt. Die Fl. wird nun abgegossen, zweimal mit dest. W. nachgewaschen, ein schneller H_2S -Strom wird 15 Sek. eingelassen u. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad stehen gelassen. Die gefällten Cu- u. Bi-Sulfide werden abfiltriert, zum Filtrat 5—6 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt, bis zur Dampf-bildung erhitzt, wobei zuletzt einige Tropfen HNO_3 zugefügt werden u. die H_2SO_4 -Lsg. des Sb mit 15 ccm W. aufgenommen, aufgeköcht u. abgekühlt. Die colorimetr. Sb-Best. wird hierauf wie nachstehend durchgeführt: In ein 10 ccm Neßlerglas werden die Reagenzien in folgender Reihenfolge getan: 10 ccm einer 1%ig. Gummi arabicum-Lsg., 5 ccm einer 20%ig. KJ-Lsg., 1 ccm 10%ig. wss. Pyridins, 1 ccm einer SO_2 -Lsg. ($\frac{1}{10}$) u. 60 ccm kalte verd. H_2SO_4 1 : 3. Hierauf wird die Sb-Lsg. zugesetzt u. die Farbentönung mit einer Lsg. von bekanntem Geh. verglichen. Vorliegendes Verf. soll nach Vf. besser

sein als die kürzlich von TSCHERNICHOW (C. 1928. I. 2276) u. BLUMENTHAL (C. 1928. II. 371) ausgearbeiteten. (Analyst 54. 23—28. Jan. Woolwich, Research Department.)

WILKE.

George W. Sears, *Kritische Untersuchungen der Schmelze von Erzen seltener Metalle*. III. *Bestimmung von Tantal und Niob*. (II. vgl. C. 1926. I. 2499.) Die früher mitgeteilte Beobachtung, daß durch Schmelzen von $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ bei 835—850° mit $Na_2S_2O_7$ nur das Ta_2O_5 in konz. H_2SO_4 unl. wird, nicht das Nb_2O_5 , wird zu einer quantitativen Trennung von Nb u. Ta ausgearbeitet. Erst wird mit 12—13 Teilen $Na_2S_2O_7$ bei 650° geschmolzen, mit W. ausgelaugt, durch ein Filter dekantiert u. mit 3-n. HCl heiß digeriert; Fe u. Ti läßt sich so quantitativ entfernen. Dann wird filtriert, mit h. W. gewaschen, verascht, SiO_2 entfernt u. geglüht (gewogen als Summe von $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$). Dann hält man im Porzellantiegel im elektr. Ofen mit 5 g $Na_2S_2O_7$, 10—15 Min. bei 835—850°; laugt mit W. aus, filtriert durch Asbest u. wäscht mit 3-n. HCl. Asbest + Nd. werden in das Becherglas zurückgebracht (möglichst wenig W.), mit 15 ccm konz. H_2SO_4 bis zum Rauchen erhitzt u. 10—15 Min. bei gelegentlichem Rühren bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Erkalten langsam unter Rühren in 100 ccm mit Eis gekühltes W. gießen; so wird Hydrolyse vermieden. Filtrieren, waschen mit k. W. u. das Filtrat mit NH_3 fällen, nach Entfernen des SiO_2 als Nb_2O_5 wägen. Das abfiltrierte Ta_2O_5 kann nicht gewogen werden, da der Asbest trotz Vorbehandlung in unkontrollierbarer Weise durch H_2SO_4 angegriffen wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 122—29. Jan. Reno [Nevada], Bureau of Mines.)

KLEMM.

William R. Crowell und **H. Darwin Kirschman**, *Die potentiometrische Bestimmung von achtwertigem Osmium*. Zur Best. von OsO_4 geben Vf. bei Temp. zwischen 60 u. 80° zu einer 1,5-n. HBr-Lsg. von OsO_4 Hydrazinsulfatlg. u. stellen den Endpunkt (entsprechend Os (IV), elektrometr. fest. Da in offenen Gefäßen OsO_4 -Verluste eintreten, gibt man erst n a h e z u die ausreichende Menge Hydrazinsulfatlg. zu u. erhitzt im zugeschmolzenen Rohr. Nachher wird die Titration im eigentlichen Titrationsgefäß bei 70° beendet. — Die unter sich ausgezeichnet übereinstimmenden Werte werden mit gravimetr. (Reduktion zu Metall) u. jodometr. erhaltenen verglichen; für diese beiden Methoden werden genaue Ausführungsvorschriften gegeben, die geringe Modifikationen der bisher bekannten enthalten. Die Übereinstimmung der nach den drei Methoden erhaltenen Werte lag innerhalb 0,3%. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 175—79. Jan. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.)

KLEMM.

Organische Substanzen.

John Rae, *Die Bestimmung von Isopropylalkohol*. Vf. weist darauf hin, daß die von DOUGLAS HENVILLE beschriebene Methode (C. 1928. II. 1916) fast ident. ist mit einer Methode, welche er C. 1926. II. 921 veröffentlicht hat. (Analyst 53. 646. Dez. 1928.)

WINKELMANN.

—, *Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium- und Natriumferrocyanaten mittels Zinksulfatlösung*. Die üblichen Methoden zur Best. von Ferrocyan-verb. beruhen vorwiegend auf Oxydation derselben mittels $KMnO_4$. Diese Methoden liefern genaue Ergebnisse nur bei reinen Verb., während bei unreiner Handelsware immer zu hohe Werte erhalten werden. Einzig brauchbar ist hier die maßanalyt. Methode mittels $ZnSO_4$ -Lsg., deren einwandfreie Resultate durch eine elektromaßanalyt. Methode kontrolliert wurden. Die obige Best. wird mit $\frac{1}{5}$ -n. $ZnSO_4$ -Lsg. (im Ltr. 28,755 g $ZnSO_4 + 7H_2O$) ausgeführt, wobei ein Nd. entsteht, welcher auf $3Zn \cdot 2Fe(CN)_6$ enthält. Der Endpunkt der Rk. wird durch Tüpfeln gegen 15°/ig. MOHRsche Salzlsg. ermittelt. (Przemysl Chemiczny 13. 65—66. 5/2. Jaworzno, Lab. d. chem. Fabrik „Azot“.)

HOYER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. M. Nelson und **D. Breese Jones**, *Über die Vitamin A-Bestimmung*. (Vgl. C. 1928. II. 2174.) Vf. glauben, daß das Wachstum der Tiere ein wichtiger Faktor für die Beurteilung der Wirksamkeit des Vitamins A ist als die Beeinflussung der Ophthalmie. (Journ. biol. Chemistry 80. 215—26. Nov. 1928. Washington, The Protein and Nutrition Division, Bureau of Chem. and Soils, U. S. Dep. of Agriculture.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Wilfred Archibald Sexton, *Die Farbreaktionen von Substanzen, die Vitamin D enthalten*. Eine spezif. Farbrk. zum Nachweis von Vitamin D wird abgelehnt. (Biochemical Journ. 22. 1133—34. Liverpool, Univ., Dep. of Organic Chemistry.)

Lajos Gózonyi, János Gsell und Ferencz Hoffenreich, *Ein neues Lipase-titrationsverfahren*. Zur Best. des Lipasegeh. von Serum wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Gibt man zu einer mit Lipase behandelten Lsg. von Mono- oder Tributyrin eine 2^o/_oig. Lsg. von Casein (eingestellt auf $p_H = 5,6$), so wird durch die gebildeten freien Fettsäuren Casein ausgefällt u. zwar hängt die Stärke der Ausfällung von der Menge der gebildeten Fettsäure ab. In eine Reihe von Reagensgläsern werden verschiedene Mengen Serum (+ physiolog. NaCl-Lsg. ad 1,0 ccm) gegeben, u. zwar bilden die in den einzelnen Röhrcn vorhandenen Mengen eine geometr. Reihe mit dem Quotienten 2. Man fügt 0,5 ccm gesätt., filtrierte Butyrinlsg. (in physiolog. NaCl-Lsg. gel.) hinzu u. hält 30 Min. bei 37°. Dann gibt man 0,5 ccm einer auf $p_H = 5,6$ eingestellten 2^o/_oig. Caseinlsg. hinzu u. ermittelt die Trübung nach 6, 12 u. 24 Stdn. Mit dieser Methode werden folgende Feststellungen an Serumlipase gemacht. Das Enzym (Meerschweinenserum) ist bei 0° unwirksam, zeigt bei 20° schwache, bei 37° optimale u. bei 45° bereits wieder geringere Wrkg. — Die untersuchten Tiere lassen sich hinsichtlich des Geh. an Serumlipase in folgender Reihe ordnen: Taube (am meisten Lipase), Gans, Ente, Pferd, Meerschweinchen, Ratte, Truthahn, Mensch, Kaninchen, Huhn. — Ca fördert die Wrkg., PO₄ u. K hemmen nur wenig, CO₂ hemmt stark. Serumalbumin fördert stark, Ovalbumin hemmt. Asparagin u. Glykokoll fördern stark. Harnstoff verstärkt zuerst die Wrkg. u. hemmt später. Glucose steigert die Lipasewrkg. nicht, jedoch wird der Titer erhöht. Bei Diabetikern liegt der Lipasewert höher, was vielleicht als Ausdruck des höheren Blutzuckerwertes anzusprechen ist. Lecithin in kleinen Mengen hemmt, Cholesterin fördert in kleinen Mengen. MnSO₄ fördert wenig, CaCl₂ fördert stark; Natrium taurocholicum hemmt stark. — KCN hemmt in 1^o/_oig. Lsg., während es in 0,5^o/_oig. Lsg. wirkungslos ist. Chinin in Ggw. von Eiweiß hemmt; 0,2^o/_o NaF hemmt menschliche Serumlipase vollständig. 0,2^o/_o Atoxyl vernichtet das Enzym vollständig. Cd fördert noch in einer Verdünnung 1:5000000. (Biochem. Ztschr. 204. 126—39. 1/1. Budapest, Univ.) HESSE.

B. Glassmann und A. Zwilling, *Neue Gestaltung der colorimetrischen Resorcinsalzsäure-Mikromethode der Blutzuckerbestimmung und Vergleich derselben mit der Methode von Hagedorn-Jensen*. Die früher (C. 1926. I. 1465; 1927. I. 1505) beschriebene Methode zur Best. des Blutzuckers, welche auf Colorimetrierung der bei Einw. von überschüssigem Resorcin auf Glucose in Ggw. von HCl auftretenden (durch Bldg. von Anhydridglukoseresorcin bedingten) Färbung beruht, wird verbessert. Erreicht wird damit, daß die colorimetr. Best. bei Zimmertemp. u. im Apparat von DUBOSQ vorgenommen werden kann. 0,1 ccm Blut bzw. Serum werden auf $\frac{3}{4}$ Oberfläche eines BANGSCHEN Löschpapierblättchens verteilt, an der Luft 10—15 Min. getrocknet, in einem Reagensglas mit 5 ccm aldehydfreiem A. $\frac{1}{2}$ Stde. lang extrahiert u. die Lsg. unter Nachspülen mit 2 ccm A. in ein zweites Reagensglas gespült. Der A. wird im Wasserbad verdampft, der Rückstand mit 2 ccm einer 1^o/_oig. Lsg. von Resorcin + 4 ccm 25^o/_oig. HCl 1 Stde. lang im Wasserbad erhitzt, filtriert, das Filtrat auf 6 ccm gebracht u. 5 ccm Alkohol zugesetzt. Die erhaltene Färbung wird mit der Färbung verglichen, welche eine ebenso behandelte 0,1^o/_oig. Lsg. von chem. reinem Traubenzucker liefert. — Beim Vergleich mit den nach HAGEDORN-JENSEN erhaltenen Werten werden Übereinstimmungen in den Grenzen der Versuchsfehler gefunden. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 124—26. 4/1. Odessa, Privatlab. GLASSMANN.) HESSE.

E. Spaeth, *Fortschritte und Erfahrungen auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung des Harns*. Eine referierende Zusammenstellung der in letzter Zeit auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 703—23. Dez. 1928.) W. WOLFF.

J. Décade, *Vorbild einer graphischen Regulierung der Harnanalysenwerte*. Zur Eintragung der Werte vom Gesamt-N, Harnstoff, P₂O₅, Harnsäure, NaCl u. Titrationsacidität des Harns wird ein System vorgeschlagen, das Abweichungen sofort zu überblicken gestattet. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1383—84. Dez. 1928.) OPPENHEIMER.

M. H. Remund, *Über Arsennachweis in der Leichenasche*. Unter besonders günstigen Umständen ist es möglich, aus der Unters. der Leichenasche eine As-Vergiftung nachzuweisen. Dieser Nachweis kann aber nur durch quantitative Unters. erbracht werden, unter jeweiliger Berücksichtigung der Fehlerquellen. Das in der Leichenasche gefundene As beträgt nur 5—10^o/_o der As-Menge, die sich im Körper vor der Einäscherung befindet. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 13. 33—42. 28/1. Zürich, Gerichtlich-medizin. Inst.) FRANK.

M. Wagenaar, *Beitrag zur Mikrochemie des Theophyllins (1,3-Dimethylxanthins)*. Zusammenstellung der wichtigsten Eigg., Sublimation, Präzipitation, Rk. mit HgCl_2 , AuCl_3 , $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$, $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$, $\text{KSb} \cdot \text{Jodid}$ u. $\text{KSb} \cdot \text{Jodid}$. Am meisten Wert (kleinste nachweisbare Menge) haben die Rkk. mit HgCl_2 (5 μg), $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ (3 μg) u. $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$ (5 μg), die übrigen sind etwa gleichwertig. (Pharmac. Weekbl. 66. 131—33. 9/2. Rotterdam.)

GROSZFIELD.

E. Schulek und **A. Stasiak**, *Beiträge zur Wertbestimmung der Quecksilberoxycyanid- und Quecksilbercyanidpastillen*. Das von SCHULEK (C. 1923. IV. 188) angegebene Verf. zur Best. von Cyaniden u. Thiocyanaten in Ggw. reduzierender Stoffe läßt sich auch zur Best. des CN^- -Geh. von Hg-Cyaniden u. -Oxycyaniden verwenden, wenn man NaCl oder KBr zusetzt. Man hat dann wie folgt zu verfahren: 10 ccm einer 0,1%ig. klaren Lsg. der zu untersuchenden Tabletten werden mit 5 ccm 20%ig. H_3PO_4 u. 1 ccm ges. Br-W. versetzt u. nach 5 Min. (wenn kein Farbstoff vorhanden, sofort) 1 g KBr oder NaCl zugegeben. Nach weiteren 5—10 Min. gibt man 3 ccm W. u. 1—2 ccm 5%ig. Phenollsg. zu, schüttelt durch u. versetzt mit 0,5 g KJ . Nach 10—15 Min. titriert man mit $\frac{1}{100}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Stärke). — Bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird die zu prüfende Substanz in 1%ig. Lsg. angewandt u. dementsprechend 2 g KBr (NaCl), 5—8 ccm Br-W., 5 ccm Phenollsg. u. 1 kg KJ zur Best. genommen, jedoch fallen die hierbei erhaltenen Werte etwas zu niedrig aus. — Ein Vergleich mit dem Verf. von RUPP zeigt, daß dieses zu niedrige Werte liefert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 638—41. Dez. 1928. Budapest, Hygien. Inst.) W. WOLFF.

E. Schulek und **P. v. Vilecz**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Arsens in Arzneimitteln*. Vorl. Mitt. Der feingeriebene Stoff (mit 5—100 mg As) oder die auf 1—2 ccm eingedampfte Fl. wird im 100 ccm-Kolben mit 3—5 ccm 30%ig. H_2O_2 versetzt, umgeschwenkt, 10 ccm H_2SO_4 an der Gefäßwand zugegossen. Wird dabei die Lsg. nach Aufschwäumen noch nicht wasserklar, fügt man mehr H_2O_2 hinzu, ebenso, schnellstens, wenn beim Erwärmen Nachbräunung eintreten sollte. Schließlich wird bis zum reichlichen Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt. Zu der etwas abgekühlten Fl. gibt man durch einen langstieligen Pulvertrichter 10—20 cg Cl -freies Hydrazinsulfat, ohne daß letzteres an die Kolbenwand gelangt. Dann wird zum Vertreiben des SO_2 noch 10 Min. gekocht, k. 30 ccm W., 10 cg KBr zugegeben u. im Zerstörungskolben mit 0,1-n. KBrO_3 -Lsg. bis Gelbfärbung titriert. Bei Ggw. von Fe stört Nd . aus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, dabei wird Stoßen durch Gasperle vermieden. Zur Lsg. des Nd . verd. man die Fl. k. mit 25 ccm W., kocht bis zur klaren Lsg., kühlt ab, gibt 20%ig. H_3PO_4 bis zur Entfärbung, dann wenig KBr hinzu u. titriert. — In ähnlicher Weise werden beim Mikroverf. Stoffmengen mit 0,1—5,0 mg As verarbeitet, bei der Titration mit 0,01-n. KBrO_3 -Lsg. aber 2 Tropfen gesätt. wss. Jodlsg. u. 1 ccm CCl_4 zugesetzt. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 411—15. 1928. Budapest, Kgl. Ung. Staatl. Hygien. Inst.)

GROSZFIELD.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

M. W. Travers, *Über das Versagen von feuerfesten Stoffen bei sehr hohen Temperaturen*. Vf. erörtert die Anforderungen, die in der Glasindustrie an feuerfeste Materialien gestellt werden. Die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit in der Hitze ist zu erklären mit der Bldg. einer Schicht von Mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Die höhere Festigkeit bei hohen Temp. von Silicasteinen auch bei leichter fließendem Bindemittel erklärt Vf. auf Grund mkr. Unters. als Folge mechan. Wrkg. durch Capillarkräfte in den Zwischenräumen der festen Teilchen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 106—07. 1/2.) JU.

E. A. Hauser, *Bedeutung der kolloidchemischen und kolloidphysikalischen Forschung für die künftigen Probleme der chemischen Industrie*. Nach einleitenden Bemerkungen erörtert Vf. zunächst einige prakt. Probleme der Kolloidforschung, wie die Erzflotation, die Schmierung u. den Aufbau der natürlichen Fasern u. hierauf in kurzen Zügen die neueste Entw. der Kolloidwissenschaft, die besonders durch Ausbildung der X-Strahlenanalyse (Schmieröle, Kautschuk, Cellulose) wesentliche Förderung erfahren hat. (Ind. engin. Chem. 21. 102—04. Febr. Frankfurt a. M.)

HERZOG.

E. Ziehl, *Transportabler Elektrorührer*. Der transportable Rührapparat, System WOLLENBERG der Firma ZIEHL-ABEGG Elektrizitätsges. m. b. H., Weißensee, besteht im wesentlichen aus einem Gleich- oder Drehstrommotor, dessen Motoranker direkt mit einer Rührwelle verbunden ist, die am unteren Ende den Mischpropeller trägt.

Die Motoren sind vollkommen gekapselt, die Wicklung ist mit Feuchtigkeitsschutzisolation versehen. Eine Abbildung erläutert die Beschreibung. (Chem. Fabrik 1928. 729. 26/12. 1928. Berlin-Weißensee.) JUNG.

Carl Schmitz, *Schleudern für die chemische Industrie*. Beschreibung einer, den Verhältnissen in der chem. Industrie angepaßten Schleudermaschine, die bei der techn. Entw. der Milchbehandlung entwickelt wurde. (Chem. Fabrik 1929. 63—65. 6/2.) FRBU.

H. v. Wartenberg und **H. Pertz**, *Das Abfließen dünner Flüssigkeitsschichten in Zentrifugen*. Nach Versuchen von *F. Savaage*. Theoret. Entw. der Gesetzmäßigkeiten, welche für das Abfließen dünner Fl.-Schichten von Oberflächen, vor allem in Zentrifugen, gelten. Die beim Abschleudern auf dem Schleudergut hängenbleibende Flüssigkeitsschicht ist eine im langsamen Fluß befindliche Schicht von zeitlich abnehmender Dicke u. parallel dazu sich verlangsamender Fließgeschwindigkeit. Vf. leiten das bisher nur für enge Röhren bekannte (POISEUILLESche) Fließgesetz für ebene Flächen ab u. zeigen durch Vers. an *Ölen*, daß es prakt. stimmt. Die Dicke der Fl.-Schicht nimmt umgekehrt proportional der Wurzel aus der Zeit ab, d. h. mit stark zunehmender Verlangsamung. So läßt sich die Abnahme der Dicke der Schleuderschicht aus Zähigkeit u. D. der Fl., sowie aus der durch Tourenzahl u. Trommelradius bestimmten Beschleunigung absolut voraus berechnen. Die Vers. werden mit Messingröhren bekannter Oberfläche ausgeführt, die mit *Ricinus*-, *Oliven*- u. *Paraffinöl* benetzt sind. Auch wird der Einfluß der Capillarität auf die hängenbleibende Fl. diskutiert; ein nennenswerter, allenfalls auf die verschiedene Polarität zurückzuführender Unterschied im Verh. von *Oliven*- u. *Paraffinöl* ist nicht festzustellen. (Chem. Fabrik 1929. 61 bis 63. 6/2.) FRANKENBURGER.

Leo Stein, *Wie läßt sich bei der Beschaffung und Verwendung von Filtertüchern sparen?* Bericht über Vers. bzgl. der Eignung verschiedener Gewebe als Material für Filtertücher u. Vorschläge zur Reinigung von Filtertüchern für solche organ. u. anorgan. Stoffe, bei deren Filtration kolloidale Krusten auf den Filtriertüchern entstehen. (Chem. Apparatur 15. 242—43. 280—81. Fulda.) JUNG.

M. Dolch und **K. Gieseler**, *Gaspumpe zum Umpumpen von Gasen verschiedener Art durch ein geschlossenes System*. In Fällen, bei denen ein stets gleichbleibender Gasstrom erforderlich ist, verwendet man mit Vorteil eine Vorr., bei welcher ein u. dieselbe Gasmenge ständig im Kreislauf gehalten wird. Die im Original abgebildete Umpumpvorr. besteht aus zwei kugelförmigen Gefäßen, die mit Ventilen verbunden sind. Diese sind in den in die Pumpvorr. eintretenden u. aus derselben austretenden Gasstrom eingeschaltet. Das Spülgas wird in die eine Kugel eingesaugt u. gleichzeitig das bereits vorher eingesaugte Gas weitergedrückt. Dann wechselt der Vorgang; durch Heben des zu der Kugel gehörenden Niveaufäßes verläßt das in dieser Kugel befindliche Gas die Pumpe, während gleichzeitig Ansaugung einer neuen Gasmenge durch die andere Kugel erfolgt. Die Bewegung des Gases geschieht unter Zuhilfenahme von Hg als Sperrfl. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Vorr. werden erörtert. (Chem. Apparatur 15. 229—31. u. 268—69. 10/12. 1928. Halle a. d. S., Univ.) JUNG.

K. Schreiber, *Die Temperatur des von einer Lösung abziehenden Dampfes* (Chem. Apparatur 16. 21—24. 10/2. — C. 1929. I. 27.) JUNG.

Vilém Lövy, *Über die Wärmeisolationen*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 701.) Vf. bespricht in dieser Abhandlung ausführlich die verschiedenen Eigg. guter Wärmeisolationen. Vf. beurteilt dies vom prakt. u. besonders vom theoret. Standpunkt. Alsdann beschreibt Vf. ausführlich die Herst. solcher Isoliermassen aus Kork, oder aus Kork mit Asphalt in verschiedenster Form u. im wechselnden Verhältnis gemischt, wobei zugleich die einzelnen Wärmeisolationen angegeben werden. Durch einzelne Tabellen veranschaulicht Vf. seine Ausführungen. (Chemický Obzor 3. 172 bis 175.) GÜNTHER.

Corning Glass Works, übert. von: **Gordon S. Fulcher**, *Corning, V. St. A., Hochschmelzende Gußmassen*. SiO_2 , ZrO_2 o. dgl. werden geschmolzen u. in Formen gegossen. Um den hierbei entstehenden Hohlraum zu beseitigen, werden die Wandteile, welche den oberen Teil dieses Raumes begrenzen, losgebrosen u. der Hohlraum mit einer weiteren Menge von geschmolzenem SiO_2 , ZrO_2 usw. gefüllt. (A. P. 1 700 288 vom 18/10. 1927, ausg. 29/1. 1929.) KÜHLING.

Berthold Redlich, *Deutschland, Herstellung von flüssigen oder gelösten emulgierten Stoffen* durch Vermischen einer pulverisierten Substanz von hoher Absorp-

tionsfähigkeit, wie SiO_2 , Ton, Fe_2O_3 etc., mit einer Fl., wie Öl etc. Die M. liefert nach dem Eingießen in W. eine haltbare u. sehr feine Emulsion. Evtl. werden vorher sehr geringe Mengen von Stabilisatoren oder Kolloiden, z. B. Seife, zugesetzt. (F. P. 643 055 vom 27/10. 1927, ausg. 10/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

„Hansa“ Filterwerke m. b. H., Haiger, Herstellung dünner, namentlich poröser Filtersteinplatten, -ringe o. dgl., 1. dad. gek., daß die plattenartigen Formlinge in angefeuertem Zustande unter Zwischenschaltung von sie trennenden Schichten zu einem Stapel übereinandergelegt dem Brande ausgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Ausgangsmasse über einer geeigneten Unterlagplatte zu einem Formling gestaltet, gepreßt u. dann mit einer Trennschicht versehen wird, die der Brand zerstört oder unbeeinflußt läßt, worauf ein zweiter Formling über dem untersten in der gleichen Weise erzeugt u. schließlich ein Stapel von Formlingen hergestellt wird, der dann dem Brande ausgesetzt wird. — Die Zwischenschichten bestehen aus Papier, Graphit o. dgl. (D. R. P. 471 305 Kl. 80c vom 10/4. 1926, ausg. 11/2. 1929.) KÜHLING.

Rheinhold & Co. Vereinigte Kieselgur- und Korksteinges., Berlin, Bau- und Isolierstoff, 1. bestehend aus stückigem Material u. einem dauernd oder wenigstens lange Zeit formbar oder nachgiebig bleibenden Bindemittel. — 2. dad. gek., daß als Bindemittel eine Mischung aus Bitumen u. einem Lösungsm. verwendet wird. — Zur Erleichterung des Haftens des Isolierstoffes wird die Oberfläche des zu isolierenden Objekts aufgeraut, mit Gewebstoffen bekleidet o. dgl. (D. R. P. 470 846 Kl. 80b vom 25/8. 1926, ausg. 4/2. 1929.) KÜHLING.

Seiden Co., Pittsburgh, V. St. A., übert. von: Alphons Otto Jaeger, Crafton, Pennsylvanien, Katalysatoren zur Oxydation organischer Verbindungen, wie Naphthalin zu α -Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid u. Maleinsäure, oder Anthracen zu Anthrachinon, Toluol zu Benzaldehyd u. Benzoesäure, Bzl., Phenol, Terphenole oder Furfurol zu Maleinsäure, Acenaphthylen zu Acenaphthochinon, Fluoren zu Fluorenon, Eugenol u. Isoeugenol zu Vanillinsäure, Methylalkohol u. Methan zu Formaldehyd, Äthylalkohol zu Essigsäure, Äthylenchlorhydrin zu Chloressigsäure, Acenaphthen zu Acenaphthylen etc. Die Oxydation geschieht in der Gasphase mit einem O_2 -haltigen Gas in Ggw. von Katalysatoren, die aus Zeolithen mit mehreren Komponenten bestehen, insbesondere mit Vanadium in austauschbarer oder nicht austauschbarer Form. Das Verf. ist an Hand von ausführlichen Beispielen erläutert, in denen die Katalysatoren hergestellt u. verwendet werden, die neben den Oxyden des Vanadiums auch die Oxyde des Wolframs, Molybdäns, Tantals u. andere Oxyde, wie Cu u. Bi enthalten. Die Zeolithgrundlage besteht aus Al_2O_3 u. SiO_2 . (E. P. 296 071 vom 11/10. 1927, Auszug veröff. 17/10. 1928. A. Prior. 26/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Edwin Emery Slosson, Creative chemistry; descriptive of recent achievements in the chemical industries. Garden City, New York: Garden City Pub. Co. 1917—1919. (311 S.) 8° Lw. \$ 1.—.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

I. C. F. Statham, Flammensichere elektrische Apparate. (Iron Coal Trades Rev. 118. 44—46. 11/1.) BÖRNSTEIN.

A. Policard, S. Doubrow und D. Pillet, Histochemische Untersuchungen über die Lungenanthrakose. In den anthrakot. Ablagerungen in der Lunge oder in der Umgebung lassen sich auch umfangreiche Ablagerungen exogener Mineralien (Silicate, Carbonate, Feldspat) nachweisen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 278—79. 14/1.) OPPENHEIMER.

Joel I. Connolly, Mathew J. Martinek und John J. Aeberly, Die Kohlenoxyd-gefahr in Großstadtstraßen. Im allgemeinen kann man in den Straßen, welche nicht ausgesprochene Autostraßen sind, nicht von einer CO-Gefahr sprechen. In letzteren dagegen ergaben exakte Verss., daß längerer Aufenthalt auf ihnen tox. wirken kann. Vf. fordert abgedeckte Autostraßen, welche für den sonstigen Straßenverkehr nicht in Frage kommen, außerdem künstliche Ventilation. (Amer. Journ. publ. Health 18. 1375—83. Nov. 1928. Chicago [Ill.]) GRIMME.

R. Loch, Staubexplosionen. Staubexplosionen sind nur möglich bei gleichzeitigem Vorhandensein von Staub, Luftsaurestoff u. irgendeiner als Zündmittel wirkenden Kraft. Die Verhütung läuft darauf hinaus, eine dieser 3 Ursachen zu vernichten oder im Entstehen zu hindern. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 247—49. 23/2. Berlin.) SPL.

Minimax-Perkeo Akt.-Ges. für Schaumlöschverfahren, Berlin, *Erzeugung von Schaum für Feuerlöschzwecke* unter Verwendung fester Chemikalien, die mit Paraffin umhüllt worden sind. (D. R. P. 471 693 Kl. 61 b vom 13/10. 1923, ausg. 16/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 420673; C. 1926. I. 1254.) M. F. MÜLLER.

Gustav Ryba, *Handbuch des Grubenrettungswesens*. Bd. 1. Leipzig: A. Felix 1929. gr. 8°. I. Brände u. Grubenexplosionen. Die Ursachen, d. Verhütg. sowie d. Bekämpfg. dieser Ereignisse u. ihrer Folgen. (XIII, 302 S.) M. 20.—; Lw. M. 24.—.

III. Elektrotechnik.

W. H. Nuttall, *Elektrische Isolierstoffe vom chemischen Standpunkt betrachtet*. Vortrag vor der Scottish Section of the Institution of the Rubber Industrie & the Society of Chemical Industrie, Glasgow, Nov. 1928. (Trans. Rubber Ind. 4. 313—34. Dez. 1928. India Rubber Journ. 77. 227—30. 263—68. Febr. 1929.) LOEWEN.

Metropolitan Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster, übert. von: L. McCulloch, Pittsburgh, V. St. A., *Isolierschichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die zu isolierenden Metalle bleiben so lange in wss. Fl., welche $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2$ u. CaSO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ oder Mischungen dieser Salze in Lsg. oder Suspension enthalten, bis sich ein Belag auf ihnen gebildet hat, werden dann getrocknet, mit W. gewaschen u. bei etwa 200° gebacken. Schließlich kann eine Lackschicht aufgebracht werden. (E. P. 300 912 vom 19/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd. und F. J. G. van den Bosch, London, *Glühlampen*. In entlüftete Glühlampenbirnen wird gleichzeitig oder nacheinander Ar oder $\text{Ar} + \text{N}_2$ u. Dampf von weißem P eingeführt. Außerdem kann eine kleine Menge H_2 zugegen sein. (E. P. 301 143 vom 17/9. 1927, ausg. 20/12. 1928.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Platten für Transformatoren, Dynamos u. dgl.* Kohlenstoffhaltiges Fe oder Legierungen von Fe u. wenigstens 40% Ni werden in Luft oder O_2 erhitzt, bis neben einer wesentlichen Entkohlung eine teilweise Oxydation erfolgt ist. Die Erzeugnisse besitzen hohe u. konstante Permeabilität. (E. P. 300 930 vom 13/8. 1927, ausg. 20/12. 1928.) KÜHLING.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Magnetblech mit einem isolierenden Überzug aus erhärtendem Material, wie Leinöl, Kunstharz o. dgl., insbesondere für elektrische Apparate*, dad. gek., daß dem erhärtenden Material ein festes Isoliermaterial, z. B. Porzellanerde, Kieselerde, Glimmer usw., in fein verteilter Zustand zugesetzt ist. — Die Menge der Zusätze soll etwa 20% der gesamten Isoliermasse betragen. (D. R. P. 471 309 Kl. 21g vom 13/3. 1926, ausg. 15/2. 1929. A. Prior. 12/3. 1925.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

R. E. Hall und Mitarbeiter, *Phosphate bei der Reinigung von Kesselwasser*. Die Arbeit behandelt in 2 Hauptabschnitten die Kesselsteinverhütung durch Zusatz von Phosphaten u. den Zusammenhang zwischen Verdampfung u. Dampfsteigtigkeit. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 79—100. Jan. Pittsburgh, Pa., HALL-Lab.) SPL.

T. H. Bishop, *Das Bunau-Varillasystem der Wasserreinigung*. Nach textlicher u. bildlicher Beschreibung des Verf. (vgl. C. 1927. I. 2678) werden einige günstige Betriebsverfahren mitgeteilt. (Lancet 216. 371—73. 16/2.) SPLITTGERBER.

R. Villers, *Die restlose Reinigung des Trinkwassers*. Vf. erzielt absolute Keimfreiheit durch Anwendung eines Ultrafilters „Septina“. (La Nature 1929. I. 167—68. 15/2.) SPLITTGERBER.

H. E. Jordan, *Über die die Qualität der öffentlichen Wasserversorgung beeinflussenden Faktoren*. Vf. erörtert eingehend die 5 Faktoren, welche für die Qualität eines durch öffentliche W.-Versorgung zur Verfügung stehenden W. maßgebend sind, nämlich Reinheit, Geschmack, „Chem. Gleichgewicht“ (Abstimmung der einzelnen chem. Werte, wie Härte, pH etc., aufeinander), Aussehen u. Temp., unter besonderer Berücksichtigung amerikan. Verhältnisse. (Ind. engin. Chem. 21. 152—56. Febr. Indianapolis [Ind.]) HERZOG.

Ernst Watzl, *Überchlorung und folgende Entchlorung von Wasser für die Gemeindeversorgung über Kohle*. Vf. berichtet über den besonders in Amerika nach Verss.

auf halbtchn. Basis eingeführten Prozeß der Überchlorung von zu Genußzwecken dienendem W. zur sicheren Unschädlichmachung auch der als Nahrungsquelle für Bakterien dienenden organ. Substanzen (z. B. Harnstoff, Verbb. der Indol- u. Scatolreihe etc., Phenole werden in geruchlose oder fast geruchlose hochchlorierte Verbb. verwandelt) mit nachfolgender Entchlorung auf ca. 0,2—0,5 p. p. m. nach einer 10 Min. bis $\frac{1}{2}$ Stde. währenden Einwirkungszeit des überschüssigen Cl, dessen Menge von einem automat. Registrator angezeigt wird, mit einer für Cl u. Cl-Verbb. hochadsorptiven Holzkohle. Die Überchlorung im Verein mit der Einschaltung einer Lage von Fe₂O₃ bewirkt auch die durch letzteres katalysierte Ausfällung der im W. evtl. noch kolloid suspendierten Fe- u. Mn-Salze. (Ind. engin. Chem. 21. 156—58. Febr. Cleveland [Ohio].) HERZOG.

L. B. Mangun, *Algenverminderung durch Chlorierung in Kansas City, Kansas*. Chlorzusatz in Mengen von 8—1 mg/l hatte sehr günstige Wrkgg. auf die Verringerung der Algen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 44—49. Jan. Kansas City, Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

A. Wojtkiewicz, E. Mischustin und E. Runow, *Zur Theorie der Chlorierung des Wassers*. Bei der Chlorierung von W. wird zur Vernichtung der Bakterien höchstens $\frac{1}{50}$ des zu verwendenden Cl₂ verbraucht; die weit größere Chlorrestmenge oxydiert die tote organ. u. mineral. Substanz des W. — Durch Anwesenheit von Elektrolyten wird die Cl-Wrkg. beeinflußt, insbesondere verstärkt die Einführung ganz geringer, an sich nicht mehr baktericide Mengen von Schwermetallsalzen oder reinen Edelmetallen in das durch Cl zu sterilisierende W. die baktericide Wrkg.; bei noch größerer Verdünnung dieser Salze treten allerdings umgekehrt abschwächende Wrkgg. ein. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 77. 21—38. 15/2. Moskau, Bakt.-agronom. Station.) SPLITTGERB.

J. A. Holmes und G. J. Fink, *Natriumaluminat als Koagulans bei der chemischen Behandlung von Konservenfabrikabwässern*. Vf. besprechen die Verwendung von Na-Aluminat im Verein mit Kalk bei Unschädlichmachung der faulenden organ. Stoffe enthaltenden Abwässer (ca. 500 000 Gallonen pro Tag) von 2 Tomatenkonservenfabriken. Auch wird die Abwasserbehandlungsanlage einer solchen Fabrik im Detail beschrieben (Plan). Der durchschnittliche Verbrauch an Chemikalien in einer dieser Fabriken betrug 1927 2,5 Pfund Kalk u. 0,4 Pfund Aluminat für je 1000 Gallonen Abfallwasser. Nach Berechnung der Kosten wird auf die aussichtsreiche Verwendung des Aluminats in anderen Konservenfabriken (Erbsen, Rüben, Milch etc) hingewiesen. (Ind. engin. Chem. 21. 150—51. Febr. Chicago [Ill.]) HERZOG.

A. J. Salle, *Die Unterscheidung der Bakteriengruppen Coli und Aerogenes*. Die Verwendung von *Krystallviolett* an Stelle des in Amerika gebräuchlichen *Brillantgrüns* ermöglicht eine sicherere Unterscheidung zwischen Gram-positiven u. Gram-negativen Bakterien. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 71—78. Jan. Berkeley, Californien, Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

Karl Imhoff, Essen, *Beseitigung von ausgefaultem Abwasserschlamme durch Einpumpen in ein Gewässer, nachdem der Schlamm vorher in an sich bekannter Weise durch Einblasen von Druckluft von fettigen, öligen u. teerigen Bestandteilen befreit worden war*. Evtl. wird der mit Druckluft zu behandelnde Schlamm vorher mit W. verd. (D. R. P. 471 716 Kl. 85 c vom 23/11. 1926, ausg. 15/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Tomonosuke Sakamaki, *Über das Turmsystem in der Schwefelsäurefabrikation*. Vf. berechnet den Wärmeausstrahlungskoeffizienten im Turm zu 5 kcal. pro Stde., qm Oberfläche u. 1° Temp.-Differenz, welcher Wert dem in Pb-Kammern gefundenen ungefähr entspricht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 230 B. Okt. 1928.) COHN.

Mototaro Matsui, *Über den Kammerprozeß*. XVI. Mitt. *Einige zusätzliche Berechnungen zu den Untersuchungen von Sakamaki am Turmsystem*. (Vgl. C. 1928. I. 2642.) Vf. berechnet unter Benutzung der Daten von SAKAMAKI (vgl. vorst. Ref.) die Wärmestrahlungskoeffizienten im Turmsystem u. im Glover des Kammersystems, ferner die Nitrogehalte in Gas- u. fl. Phase, sowie die Nitrosezirkulation. — Die Leistungsfähigkeit des untersuchten Systems beträgt 150,9 kg Säure (50° Bé) pro cbm freien Raumes, äquivalent 57% der Nitrosezirkulation. — Messungen über den Wärmeverlust durch Oberflächenstrahlung u. Säurewässerung ergeben den Abkühlungsfaktor:

16,41 Cal. pro Stde., qm Oberfläche u. 1° Temp.-Gefälle. — Vf. gibt Daten über die Wirksamkeit des Denitrierungsturms u. diskutiert die Arbeitsmethode von SAKAMAKI, die er wegen der Zirkulation von verd. Säure im äußeren Ring, für unvorteilhaft hält. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 231 B—32 B. Okt. 1928. Tokyo, Techn. Hochsch.) COHN.

S. Komareckij, *Zur Frage der Jodgewinnung aus dem Tang des Schwarzen Meeres*. Vf. bestimmt die Jodmengen, die man aus dem Tang des Schwarzen Meeres gewinnen kann. Vf. führt seine Verbrennungsverss. mit u. ohne Luftabschluß aus. Die Luftzuführung verringert die Ausbeuten an Jod ganz wesentlich. Auch die Tangasche enthielt je nach der Farbe, schwarz, weiß oder dunkelrot, verschiedene Mengen von Jod. Aus einem Tanggemisch beliefen sich die Ausbeuten in bezug auf die angewandte Tangmenge (die Zahlen in der Klammer beziehen sich auf die Aschenmenge): 0,0859 (0,138) g = 0,172 (0,338%) Jod. (Chemický Listy 23. 5—7. 10/1.) GÜNTHER.

E. Geay, *Die Darstellung von Manganaten und Permanganaten*. Fabrikationsmethoden (vgl. C. 1929. I. 426.) (Rev. chim. Ind. 37. 349—54.) JUNG.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Tschechoslowakei, *Ammoniaksynthese*. Kokereiabgase u. ähnliche Gasmischungen werden vor der Verwendung zur Synthese von NH₃ mittels fl. N₂ von CO, CH₄ u. anderen Kontaktgiften befreit. Die synthetisierten Gasgemische werden zwecks Abscheidung des entstehenden NH₃ ohne Entspannung stark abgekühlt u. dann in den Kreislauf zurückgeführt. (F. P. 648 458 vom 6/2. 1928, ausg. 10/12. 1928. D. Prior. 7/2. 1927.) KÜHLING.

Theodor Lichtenberger und Ludwig Kaiser, Heilbronn a. N., *Verfahren zur Gewinnung von Alkalisulfaten und Salzsäure durch Behandeln geschmolzener Gemenge von Alkalichloriden u. Erdalkalisulfaten mit Wasserdampf, gegebenenfalls unter Zusatz von sauerstoffhaltigen Gasen, dad. gek., daß der Schmelze freie Kieselsäure oder Kieselsäure enthaltende Verbb. zugesetzt werden.* — An Stelle von Wasserdampf u. sauerstoffhaltigen Gasen werden Gemische von Wasserstoff mit sauerstoffhaltigen Gasen oder andere Wasserstoff u. Sauerstoff enthaltende Gase getrennt oder in Mischung miteinander in die Schmelze eingeblasen. (D. R. P. 470 539 Kl. 121 vom 13/4. 1926, ausg. 19/1. 1929.) SCHALL.

Mario Gatto, *Trattamento mineralurgico dei minerali di solfo. Rassegna dei forni o dei processi in uso, sperimentati o semplicemente studiati*. Torino: tip. Sociale torinese 1928. (474 S.) 8°. L. 60.—.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

—, *Laboratoriumsgeräte aus geschmolzenem Quarz nach neuen Verfahren*. Nach den Verff. der General Electric Company werden 99,8%_{ig}. wasserklare Quarzkrystalle im Gebläse abgeschält u. die Teilchen mit Säuren gewaschen. Sie kommen dann in Graphittiegel u. werden im Vakuum dem elektr. Lichtbogen ausgesetzt, wobei die M. klar schm. u. noch wenige Blasen enthält, die darauf durch sehr starken Druck auf winzige Größe verkleinert werden. Beschreibung u. Abb. einer Verbrennungsrohre u. eines Tiegels, beide völlig gleichmäßig u. durchsichtig, Preisangaben u. Verwendungszwecke. (Laboratory 1. 69—71.) GROSZELD.

W. Steger, *Über die Möglichkeiten der Verbesserung des Wärmeüberganges von Brenngasen auf die Kapseln*. Anwendung der Gesetze der Wärmeübertragung auf die keram. Öfen. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 9. 639—52. Dez. 1928. Berlin.) SALMANG.

J. Koenigsberger, *Zur Dichtebestimmung von Tonen*. Vf. hält die von BERTA WILSER (C. 1929. I. 1389) empfohlene Verwendung von Hg zur Best. des scheinbaren D. in W. veränderlicher Gesteine für bedenklich, da wegen der Unbenetzbarkeit u. der großen Capillaritätskonstanten des Hg zwischen ihm u. der Oberfläche des festen Körpers erhebliche Hohlräume bleiben, das Vol. also zu hoch erscheint, es sei denn, daß unter 1—3 Atm. Druck gearbeitet wird. Vf. hat dagegen brauchbare Ergebnisse mit dickfl. Maschinenöl erzielt, bei dem durch Verwendung großer Gesteinstücke von mehreren kg Gewicht gute Mittelwerte erhalten u. die Fehlerquellen sehr verringert werden, da die Oberfläche proportional mit der 2., der Raum mit der 3. Potenz der Dimensionen wächst. Während der Dauer der Verss. dringt das Öl auch in porösen Ton kaum 1/2—1 mm tief ein. (Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. 75. 47—48. 1927. Freiburg i. Br.) WOLFFRAM.

William F. Boericke, *Untersuchungsmethoden, die neuerdings bei feuerfesten Materialien angewandt werden.* Es handelt sich um die bei der General Refractories Co. eingeführte petrograph. Unters. der Materialien. Hingewiesen wird auf die Wichtigkeit, in den Materialien einen maximalen Mullitgeh. zu erhalten, was petrograph. an den Proben verfolgt werden kann. Untersucht wurde der Zerfall der Ausmauerung in Hochöfen, der auf die katalyt. Wrkg. des Eisenoxyds in dem feuerfesten Material mit den Ofengasen zurückzuführen ist. Magnesit u. Chromschamotte geben nicht diese katalyt. Rk. Der geringe Eisenoxydgeh. in der Schamotte führt CO in C u. CO₂ über, wobei sich C um die Eisenoxydteilchen abscheidet u. einen genügenden Druck ausübt, um die Bindung der Schamotte zu unterbrechen. Führt man das Eisenoxyd in Ferroaluminiumsilicat über, so ist die Gefahr der Zerstörung vermindert. Chromit-Chamotte ist in diesem Falle einwandfrei gut. Will man Magnesit-Chamotte herstellen, so muß man darauf sehen, Periklas zu erhalten. (Mining and Metallurgy 10. 16—18. Jan. New York [N. Y.]) WILKE.

E. Geisel, Charlottenburg, *Splittterfreies Verbundglas.* Eine Schicht von Gewebstoff, wie Tüll, Musselin o. dgl. wird mittels eines geeigneten Klebmittels, wie Gummi arabicum, an einer Glasplatte oder zwischen 2 Glasplatten befestigt. Zwecks besserer Durchsichtigkeit der Erzeugnisse wählt man Klebmittel, welche ungefähr denselben Brechungskoeffizienten haben wie der Gewebstoff. (E. P. 300 875 vom 17/4. 1928, ausg. 13/12. 1928.) KÜHLING.

J. T. Fell und J. Fell, Stoke-on-Trent, England, *Verzieren von Glasgegenständen.* Die Gegenstände werden ganz oder teilweise (gemustert) mit Cellulosefarben (Mischungen von Deckfarbstoffen u. Celluloselacken) überzogen, denen gegebenenfalls Metallflitter zugesetzt sind. (E. P. 300 070 vom 15/3. 1928, ausg. 29/11. 1928.) KÜHLING.

Juvénal Maximoff und Maria Stella de Costa, Huningue Haut Rhin, Frankreich, *Vorrichtung zur Ausführung physikalischer oder chemischer Vorgänge.* (D. R. P. 470 748 Kl. 12 g vom 29/9. 1926, ausg. 5/2. 1929. F. Prior. 24/12. 1925. — C. 1927. II. 970.) KAU.

G. Polysius, Eisengießerei und Maschinenfabrik, Dessau, *Schmelzen von Zement.* (D. R. P. 471 295 Kl. 80c vom 1/1. 1926, ausg. 15/2. 1929. — C. 1928. I. 568.) KÜHLING.

Isolantite Co. of America, Inc., Delaware, übert. von: **Henry L. Crowley**, East Orange, V. St. A., *Geformte Massen.* Fein gepulverte, besonders keram., mit geringen Mengen eines Bindemittels gemischte Stoffe werden im hohen Vakuum einem Proßdruck ausgesetzt u. hierauf wieder im hohem Vakuum einem zweiten stärkeren Proßdruck ausgesetzt. (A. P. 1 699 502 vom 11/1. 1927, ausg. 15/1. 1929.) KÜHL.

[russ.] **P. Grigorjew und L. Murawlew**, Das Glas. Die Untersuchungsmethoden der Rohstoffe und Fertigprodukte der Glasindustrie. Unter der Red. von **B. Schwezow**. Leningrad: Wissenschaftl. chem.-techn. Verlag 1928. (226 S.) Rbl. 4.25.

M. Thiers, L'Emmâillage industriel de l'acier et de la fonte. Paris: Dunod 1929. (IV, 252 S.) Br.: 40 fr.; rel.: 49 fr.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

B. Waeser, *Die Körnung und Formung der Düngemittel.* Literaturbericht über die Erzeugung kleiner Krystalle in krystallin. Düngemitteln durch Bewegungs-kristallisation, über Granulierverf. zur Verarbeitung überhitzter Schmelzlaugen, über Verdüsung u. dgl. (Metallbörse 19. 285—86. 6/2. Berlin.) GRIMME.

Alfred Gehring, *Über die Düngewirkung des Rhenaniaphosphates im Vergleich zu der des Thomasmehles.* Krit. Zusammenstellung des bisher vorliegenden Materials. Vf. schließt sich dem Urteil REMYS an, nach dem beide Phosphate gleichwertig sind. Unter bestimmten Voraussetzungen, die jedoch nicht genügend studiert sind, kann das Rhenaniaphosphat dem Thomasmehl überlegen sein. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. 583—601. Ldw. Vers. Station Braunschweig.) TRÉNEL.

C. Krugel, *Superphosphat und Bodenazidität.* Sammelbericht über neuere Unters., aus denen hervorgeht, daß Superphosphat neutralisierend auf die Austauschacidität des Bodens wirkt. (Fertiliser 14. 17. 9/1.) GRIMME.

Heinrich Pincass, *Zur Theorie und Praxis der Cyanamidbildung.* Die vom Vf. bereits früher (C. 1929. I. 1499) besprochenen neuen Verf. zur Gewinnung von CaCN₂ aus CaCO₃ + NH₃ veranlassen ihn zu Erörterungen über die Struktur des H₂CN₂ u.

CaCN₂, sowie über den Mechanismus der CaCN₂-Bldg. Auch der Mechanismus der CO(NH₂)₂-Bldg. aus CO₂ + NH₃ sowie der HCN-Bldg. aus CO + NH₃ wird in die Betrachtungen einbezogen. (Metallbörse 19. 117—19. 16/1.) HEIMANN.

Walter Goeters, *Untersuchungen über Keimgehalt und Wirkung verschiedener handelten Stalldüngers mit besonderer Berücksichtigung des nach dem Verfahren von H. Krantz bereiteten Edelmistes*. Aus seinen ausführlichen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: Sowohl sehr hohe als auch sehr niedrige Tempp. vermindern den Keimgeh. des Stalldüngers erheblich. Vermehrungsoptimum bei 20 u. 40°. Bei erhöhten Tempp. sterben zunächst die vegetativen Keime, so daß Edelmist sehr arm an diesen ist. Sporen im Edelmist ziemlich zahlreich, im n. Stalldünger dagegen niedrig. Harnstoffbakterien nehmen bei der Erhitzung ab, anaerobe Cellulosezerersetzer desgleichen, im n. Mist sind sie zahlreich vorhanden. Aerobe Cellulosezerersetzer gedeihen nur unter 38—40°, deshalb scheiden sie im Edelmist vollkommen aus. Der hohe Keimgeh. des n. Stallmistes führt zu großen Verlusten an Trockenmasse u. Nährstoffen, was im keimarmen Edelmist ausgeschlossen ist. Das Maß der Selbsterhitzung wird durch den Feuchtigkeitsgeh. des Ausgangsmaterials bestimmt, jedoch kommt hierfür nur Harn in Frage u. nicht zugesetztes W. Die Entw. der Mikroorganismen ist in den einzelnen Heißmistschichten verschieden, am typischsten ist sie in der Mitte, während oben u. unten große Ähnlichkeit mit der Rindenschicht des Hofmistes herrscht. Nitrifikation in Kernschicht des Hofmistes dreimal höher als in Rindenschicht, in inneren Lagen des Edelmistes noch 2—3-mal höher als in Kernschicht des Hofmistes. Erntesteigerung bei Gefäßverss. bei Edelmist 2—4-mal so hoch wie bei Hofmist, N-Ausnutzung bei Strohheißmist 2—3-fach, bei Torfheißmist 4-fach so hoch als bei Hofmist. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 108. 1—60. Jan.) GRIMME.

Kurt Scheibe, *Untersuchungen über Abbau und Wirkung der im Stalldünger enthaltenen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei locker gelagertem Stallmist betragen nach 6-wöchiger Aufbewahrung die Lagerungsverluste 16,94% Rohgewicht, 12,6% Gesamt-N, 19,2% Trockensubstanz, bei fester Einlagerung waren die entsprechenden Werte 18,17%, 15,8% u. 32,2%. Der Sickersaftanfall betrug 11,1% bzw. 8,6%. Bedecken mit Erde setzt die N-Verluste in den oberen Schichten wesentlich herab. Bei Heißmist lassen sich starke Verluste in den unteren Schichten durch sofortige Festlagerung verringern. In bezug auf die Düngerwirksamkeit steht Heißmist an erster Stelle, dann folgt der festgelagerte u. in weitem Abstand der gewöhnliche Hofmist. Die N-Verluste sind beim Heißmist am geringsten, bei Feldverss. fanden sich zu Beginn der Unterss. in den Heißmistparzellen die größten Mengen an Salpeter, später vermischt sich die Unterschiede. CO₂-Produktion wurde bei Hofmist um 43%, bei Heißmist um 160% gesteigert (Versuchspflanze Möhren), bei Kartoffeln betrug die CO₂-Steigerung bei n. Hofmist 23%, bei festgelagertem 41%, bei Heißmist 102%. Im Vegetationsverss. betragen die Erntesteigerungen bei Hofmist 1, bei fest eingelagert 2,18, bei locker eingelagert 3,06, die Werte für die N-Ausnutzung waren 1:1,7:2,7. Heißmist wirkt auf die Entw. der angebauten Früchte günstiger als n. Hofmist u. Tiefstallmist. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 108. 61—114. Jan.) GRIMME.

Jacob G. Lipman, *Der Düngerwert verschiedener Mineralien*. Vf. bringt Belege dazu, daß auch noch zahlreiche andere Elemente außer N, P, K u. Ca ausgesprochene Düngerwrkg. auf das Pflanzenwachstum zeigen u. fordert erhöhte Berücksichtigung dieser Erkenntnis. (Amer. Fertilizer 70. Nr. 1. 19—25. 55—62. 5/1. New Brunswick [N. J.].) GRIMME.

M. Bachulin, *Resultate der Versuche über Anwendung von Düngungsmitteln in Weißrußland*. Entwicklungsgeschichte der Verbreitung der künstlichen Dünger in Weißrußland (Gouvernements Witebsk, Mogilew u. Minsk). Beschreibung der Feldverss. verschiedener Versuchsstationen u. landwirtschaftlicher Institute über Anwendung verschiedener organ. u. mineral. Düngemittel. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 49. 3—90.) GOINKIS.

L. Balaschew, *Resultate der Düngungsversuche im Gouvernement Smolensk*. Düngungsverss. im Gouvernement Smolensk im 19. Jahrhundert. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1927. Nr. 43. 7—102.) GOIN.

T. Ssergejew, *Resultate der Versuche über Anwendung von künstlichen Düngemitteln im Gouvernement Kaluga*. Feldverss. über Anwendung verschiedener Düngemittel auf Feldern u. Wiesen. Kollektivverss. u. frühere Verss. (vor dem Kriege) auf

verschiedenen Gütern des Gouvernements. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 47. 5—35.) GOINKIS.

K. Ferjulskaia, *Resultate der Versuche über Anwendung von künstlichen Düngemitteln im Gouvernement Kostroma*. Kollektivverss. u. Demonstrationsverss. auf Versuchspartzellen. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 47. 37—64.) GOINKIS.

S. Matwejew, *Die Wirkung des Düngens auf den Böden des Gouvernements Nishni-Nowgorod*. Resultate der Feldverss. in den Jahren 1913—1914. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 47. 67—85.) GOINKIS.

L. Tichow, *Kollektivversuche mit künstlichen Düngemitteln im Gouvernement Nishni-Nowgorod in den Jahren 1913—1916*. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 47. 87—126.) GOINKIS.

L. Balaschew, *Über die Wirkung künstlicher Düngemittel im Gouvernement Nishni-Nowgorod*. Feldverss. in den Jahren 1912—1916. (Trans. Inst. Fertilizers. [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1928. Nr. 47. 127—33.) GOINKIS.

Ewald Brunemann, *Die Ergebnisse eines Nährstoffmangelversuches zu Kartoffeln*. Fehlen von K_2O in der Düngung verursachte starke Ernteminderung. Richtige Volldüngung anwendung bewirkt auch bei Fehlen von Stallmist gute Erträge. (Ernährung d. Pflanze 25. 31—34. 15/1. Wittingen.) GRIMME.

A. R. C. Haas und **E. E. Thomas**, *Einwirkung von Sulfat auf Citronenblätter*. Hohe Sulfatkonz. in der Nährlsg. bedingt Schädigungen der Blätter von Citronenbäumen, welche sich durch gelbe bis braune Verfärbung kennzeichnet. Erhöhte Gaben von Phosphat u. Nitrat verringern die Schädigungen. (Botanical Gazette 86. 345 bis 354. Nov. 1928. Riverside [Cal.].) GRIMME.

Wilhelm Drässler, *Wachstumswirkung der Kalidüngung bei Hopfen*. Hopfen ist eine ausgesprochen K_2O -bedürftige Pflanze, welche selbst stärkere K_2O -Gaben gut ausnützt. (Ernährung d. Pflanze 25. 34—35. 15/1. Auscha.) GRIMME.

S. Rosanow, *Über die Löslichkeit der Phosphorite bei verschiedener Wasserstoffkonzentration und ihre Zugänglichkeit für Pflanzen*. Die verschiedenen $[H^+]$ verifiziert Vf. durch Anwendung von Pufferlsgg. zwischen pH 3 bis pH 8. Mit abnehmender $[H^+]$ nimmt die Löslichkeit der Phosphorite ab, u. zwar in folgender Reihenfolge: Citrat pH 3, Phthalat pH 3, Citrat pH 4, pH 5, Phthalat pH 4,0, pH 5, Acetat pH 5,0, Phthalat pH 6,0, Acetat pH 6,0, Acetat pH 7,0, Borat pH 8,0. Die Löslichkeit der Phosphate ordnet sich in folgende abnehmende Reihe: Tricalciumphosphat, Thomasmehl, Phosphorit aus Egorjewsk (Rjas-Horiz.) Wjatka, Egorjewsk (Portl. Horiz.), vom Ural u. schließlich Apatit. Die Korngröße ist nur bei stark saurer Lsg. von Einfluß; nach 2 Wochen Lösungszeit spielt die Korngröße keine Rolle mehr. Die Löslichkeit der Phosphate wird durch den Vegetationsvers. an Buchweizen in Sand mit HELLRIEGELscher Nährlsg. bestätigt. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. 559—81. Moskau, Landw. Akademie.) TRÉNEL.

A. Musierowicz, *Die Bedeutung des Torfes für die Ausnutzung einheimischer Phosphoritmehle*. III. (II. vgl. C. 1927. II. 1196.) Saurer Hochmoortorf von Mizuf (Südostpolen) ($pH = 4,1$) mit Phosphoritmehlen von Rachów u. Niezwicka kompostiert, führt deren $Ca_3(PO_4)_2$ teilweise in $CaH_4(PO_4)_2$ über. Die hierdurch l. gemachten P_2O_5 -Mengen schwanken in den Grenzen 0,58—4,32%, sind aber wegen der bekannten Adsorptionsfähigkeit des Mizuñtorfes höher zu veranschlagen. Niederungstorf von Dublany bewirkt obige Umsetzung nicht, welche durch Ansäuern mit H_2SO_4 wesentlich verbessert werden kann. Der $CaSO_4$ -Geh. der angewandten Phosphoritmehle in Mischung mit saurem Hochmoortorf beeinflusst die Bldg. von $CaH_4(PO_4)_2$ in negativem Sinne, was bei einem Mischungsverhältnis Torf: Phosphorit wie 40:1 besonders augenfällig erscheint. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych 20. 371—86. 1928. Dublany b. Lemberg, Inst.f. Agrikult. u. Bodenkunde.) HOYER.

Alex. M. Smith, *Die Bodenlösung. Ihre Funktion bei der Aufrechterhaltung der Fruchtbarkeit*. Sammelbericht über neuere Theorien u. Methoden. (Fertiliser 14. 11—12. 9/1.) GRIMME.

M. Górski, *Boden des Versuchsfeldes in Pjadyki bei Kotomyja*. In dem 3 km nordöstlich von Kolomea belegenen Stromtal von Pjadyki befindet sich ein Versuchsfeld für Tabakanbau, dessen Humusschicht bei niedrigem Grundwasserstand mit Karpatenkies unterlagert ist. Den Hauptteil des Versuchsfeldes bildet eine gleichmäßig gekörnte Lehmschicht mit modriger Beimengung, deren Zus. sich längs des Gefälles im Humus-, P_2O_5 -, K-, Ca- u. Säuregeh. verändert, was in zahlreichen bei-

gefügten Tabellen nachgewiesen wird. (Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych 20. 387—405. 1928. Warschau, Landwirtschaftl. Hauptschule, Inst. f. Bestellung u. Düngung.)

HOYER.

Max Levine und **J. H. Buchanan**, *Einige Faktoren, welche die germizide Wirksamkeit von Alkalien beeinflussen*. Von den untersuchten Verb. wirkten NaOH, Na₃PO₄ u. Na₂CO₃ in abfallender Reihe sterilisierend, bei gleichem p_H war die Reihenfolge umgekehrt. Zusatz von NaCl, Na₂CO₃ oder Na₃PO₄ zu NaOH verringert die Abtötungszeit, doch hängt dies nicht von der Veränderung von p_H ab. Überhaupt ist die germizide Wrkg. von Alkalien nicht eine direkte Funktion von p_H. (Amer. Journ. publ. Health 18. 1361—68. Nov. 1928. Ames [Ja.] GRIMME.

W. Goodwin, E. S. Salmon und **W. M. Ware**, *Die Wirkung gewisser Chemikalien auf die Zoosporen von Pseudoperonospora Humuli (Miy. u. Takah.) Wils.* Die Zoosporen von Pseudoperonospora Humuli u. Phytophthora infestans sind ausgesprochen empfindlich gegen verd. Lsgg. von Seife u. Saponin. 0,1%ig. Seifenlsg. wirkt schon in 60 Sek. lösend auf die Sporenhaut. Die schädigende Wrkg. von Seifenlsg. kann durch Zusatz von Klebmitteln erhöht werden, z. B. Gelatine, Leim, desgleichen von Chemikalien, wie Polysulfide, Fe(OH)₂. Al-CaO-Mischung, Glycerin, Jod, Brom wirken schnell sporentötend. (Journ. agricult. Science 19. 185—200. Jan.) GRIMME.

Howard W. Ambruster, *Das Problem der Rückstände von Arsenspritzbrühen*. Vf. hält die Befürchtungen, daß die Schädlingsbekämpfung durch Arsenspritzungen zu Schädigungen beim Genuß der reifen Früchte führen könnte, für unberechtigt. (Journ. Franklin Inst. 206. 597—604. Nov. 1928.) GRIMME.

J. W. Barnes, *Musterziehen von Äpfeln im Obstgarten zwecks Bestimmung des arsenikhaltigen Sprührückstandes*. Zwecks richtiger Bemusterung von Äpfeln zur Best. des arsenikhaltigen Sprührückstandes wurden 300 Äpfel von 4 Bäumen herangezogen, die 4-mal mit Pb-Arsenat (2 Pfund in 50 Gallonen W.) besprüht worden waren (letzte Besprühung am 1. Juli, Ernte Mitte Oktober). Die Schalen jedes einzelnen Apfels wurden mit H₂SO₄-HNO₃ oxydiert u. das As nach GUTZEIT bestimmt (Einzelheiten im Original). Die Analysen ergaben nun einen Geh. von 0,001—0,031 grain Arsenik für den einzelnen Apfel (Mittel 0,011), von 0,004—0,095 grain Arsenik für das Pfund (Mittel 0,031) u. von 0,05—1,30 grain für 1000 Quadrat Zoll Fruchfläche (Mittel 0,43). Es konnte auch eine Formel abgeleitet werden zur Berechnung der Fläche eines Apfels aus seinem Gewicht, mit deren Hilfe sich nicht über 5% hinausgehende Unterschiede gegenüber den besten mechan. Messungen ergaben. Eine statist. Unters. der gewonnenen Daten zeigte, daß es nötig sei, ca. 50 auf Geratewohl gepflückte Äpfel zu analysieren, um einen im Mittel nur mit 5% Fehler behafteten Wert des arsenikhaltigen Rückstandes für das Pfund Frucht zu erhalten (Tabellen u. graph. Darstst.). (Ind. engin. Chem. 21. 172—74. Febr. Washington.) HERZOG.

Stan. Reynaert, *Über die Untersuchung des in der Landwirtschaft verwendeten Kalkes*. In Handelssorten ist der Geh. an wirksamem Kalk [CaO + Ca(OH)₂ + CaCO₃, ausgedrückt als CaO] außerordentlich schwankend, gefunden bei ungelöschtem Kalk 67,56—92,03, bei Kalkmehl 34,33—69,62%, bei den teuersten Sorten manchmal am geringsten. Hierdurch entstehen unter Umständen bedeutende Fehler bei der Düngung, da die übrigen Bestandteile (Ca-Silicate, -Phosphate, -Nitrate) keine Entsäuerung des Bodens bewirken können. Forderung gesetzlicher Regelung der zu stellenden Anforderungen. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 25—27.) GROSZFIELD.

Stan. Reynaert, *Bestimmung des Stickstoffs in Cyanamid*. Während bei dem üblichen Verf. 2 g Stoff im Kjeldahlkolben mit 25 cem W. + 25 cem H₂SO₄ + wenig CuO bis zur Entfärbung gekocht werden, was 74—84 Stdn. dauert, wurde gefunden, daß eine 6-std. Kochzeit genügt, ohne daß die M. entfärbt zu werden braucht. Zusatz von K₂SO₄ wirkte nicht weiter abkürzend auf die Best. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 27—28. Löwen.) GROSZFIELD.

D. Askinasi und **S. Jarussow**, *Zur Bestimmung der Bodenacidität*. (Vgl. C. 1927. II. 1749.) Es wird festgestellt, daß die Verschiedenheit der bei Best. der Bodenacidität nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate durch die chem. Eigg. der verwendeten Reagenzien (ihre aktive Rk.-p_H) bedingt ist. Daraus folgt die Relativität der Größe der Bodenacidität (sowie auch der Größe der sogenannten Adsorptionskapazität der Böden). Nach Vf. wird die Bodenacidität am vollständigsten von denjenigen Methoden erfaßt, in denen die Böden durch freie Basen Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ u. a. behandelt werden. Solche Methoden sind diejenigen von HISSINK [Behandlung der Böden mit einem Überschuß von 0,1-n. Ba(OH)₂], von GEHRING [Behandlung mit

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. a. Die nach HISSINK gefundene Größe $T - S$ (die Menge des adsorbierten Ba) entspricht nach Vff. dem vollständigsten Werte der Bodenacidität (der sogenannten maximalen Acidität). Die Größe T nach HISSINK (die maximale Adsorptionskapazität der Böden) ist nach Vff. von großem theoret. Interesse, da sie dem Sättigungspunkt der hypothet. Ton- u. Humussäuren entspricht. Nach Vff. haben aber die Methoden der Best. der Adsorptionskapazität u. der Acidität der Böden mittels $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ den Nachteil, daß beim Entfernen des Überschusses von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Waschen mit W. Hydrolyse u. dabei Abspaltung des adsorbierten Ba bzw. Ca aus dem Boden stattfindet, deren Größe nicht feststellbar ist. Vff. schlagen folgende Methode vor: Der Boden wird in spezielle Trichter gebracht, die vor CO_2 -Zutritt geschützt sind, u. mit 0,1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ behandelt. Der Überschuß von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wird durch Waschen mit ausgekochter BaCl_2 -Lsg. ($\text{pH} = 7,3-7,6$) entfernt, bis zum Verschwinden der Rk. auf Phenolphthalein. Dann Waschen mit W. zum Entfernen des überschüssigen BaCl_2 (bis zum Verschwinden der Rk. auf Cl^-) u. Best. des HCO_3 im Waschwasser durch Titration. Die Summe des im Boden gebliebenen Ba (bestimmt durch Verdrängung mit 0,05-n. HCl u. Überführung in BaSO_4) + das nach HCO_3 gefundene Ba, alles in Ca-Äquivalenten umgerechnet, gibt die Größe des durch den Boden adsorbierten Ba an. Vff. nennen sie die *erhöhte Adsorptionskapazität* (sie steht nach Vff. dem Werte T der maximalen Adsorptionskapazität von HISSINK nahe). Aus dem Werte der erhöhten Adsorptionskapazität u. der Menge der im Boden vorhandenen Basen kann man (aus der Differenz dieser Werte) die Acidität des Bodens finden. Das ist nach Vff. die sogenannte *erhöhte Bodenacidität* ($T - S$ nach HISSINK). Bei Best. der Adsorptionskapazität oder Acidität der Böden mit Hilfe anderer Reagenzien, z. B. von $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, BaCl_2 , KCl u. a., bekommt man andere Werte. Letztere charakterisieren die Größe des aktiven Teils des adsorbierenden Bodenkomplexes bei der Rk. (pH) der entsprechenden Reagenzien. Bei Lsg. der Fragen über Kalkung u. Phosphoridüngung ist nach Vff. die Best. der Größen T oder $T - S$ nach HISSINK u. a. nicht notwendig, da die sogenannte hydrolyt. Acidität H (nach KAPPEN) u. die im Boden vorhandenen austauschfähigen Basen S mit genügender Vollständigkeit im entsprechenden Sinne den adsorbierenden Bodenkomplex charakterisieren. Vff. empfehlen, den Sättigungsgrad der Böden durch die Beziehung: $V = [S/(S + H)]$: 100 auszudrücken, wo S die Menge der im Boden vorhandener adsorptiv gebundener Basen u. H die hydrolyt. Acidität (nach KAPPEN) ist, beide Werte in Äquivalenten ausgedrückt. Vff. empfehlen zur Best. der hydrolyt. Acidität einiger Böden u. Torfe die Behandlung des sauren, mit einem Überschuß von CaCO_3 gemischten Bodens mit einem Überschuß von n. NaCl . Dann Best. des Gesamt-Ca im Filtrat u. Abziehen davon der Werte für das $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u. das adsorbierte Ca. Durch Behandlung der Böden mit schwachen Säuren nimmt die Adsorptionskapazität mancher Böden (z. B. der Schwarzböden) ab. Nach Vff. liegt die Ursache nicht so sehr in der Zerstörung des adsorbierenden Bodenkomplexes, als in der Einführung in den adsorbierenden Komplex des wenig beweglichen (mit Neutralsalzen schwach austauschfähigen) H . Durch nachfolgende Behandlung der Böden mit n. CH_3COONa u. analogen Reagenzien wird die Adsorptionskapazität der Böden wieder regeneriert. Die positive Wrkg. der Kalkung der Podsolböden schreiben Vff. unter anderem dem Umstande zu, daß durch die Kalkung die Acidität der Böden neutralisiert u. dadurch ihre Austauschfähigkeit erhöht wird. (Trans. Inst. Fertilizers [russ.: Trudy nautschnogo Instituta po Udobreniam] 1927. Nr. 48. 5—34.)

GOINKIS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Ammoniumphosphat*. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 oder Gemenge von ihnen werden mit W. u. NH_3 behandelt, wobei $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ u. Ammoniumphosphat entsteht. Letztere werden getrennt, das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mittels Säure in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder CaHPO_4 zurückverwandelt u. diese von neuem mit W. u. NH_3 behandelt. (F. P. 648 231 vom 4/2. 1928, ausg. 6/12. 1928. D. Prior. 24/2. 1927.) KÜHL.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Alkali ammoniumphosphate*. Die Aufschlußsgg. von Rohphosphaten werden zwecks Abscheidung des Ca mit Alkalisulfat u. die Filtrate von CaSO_4 unter Abkühlung auf etwa 0° u. gegebenenfalls Druck mit NH_3 behandelt, wobei sich Alkali ammoniumphosphat abscheidet u. das Filtrat von diesem fast nur NH_3 enthält. (E. P. 300 903 vom 15/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927)

KÜHLING

Soc. de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris, *Kalium ammoniumphosphate*. KCl wird unter allmählicher Steigerung der Temp. von 100 auf 270° zu H_2PO_4

gegeben u. die abgekühlte, aber noch fl. Mischung mit NH_3 u. gegebenenfalls etwas W. behandelt. (E. P. 300 919 vom 19/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927.) KÜHLING.

A. B. Kensington, Kent, *Düngemittel*. Geflügeldünger wird mit adsorbierenden Stoffen, wie Moostorf, u. ammoniakbindenden Stoffen, Säuren oder sauren Salzen, gemischt u. getrocknet. (E. P. 301 105 vom 25/8. 1927, ausg. 20/12. 1928.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Konzentration niedriggradiger Phosphaterze durch Flotation*. Verschiedene Reagenzienkombinationen zur Trennung von Phosphat u. Quarz, der Hauptverunreinigung, wurden versucht. Als billig erwies sich eine Vorbehandlung mit Na_2S u. darauffolgende Zerkleinerung u. Reinigungsflotation mit Ölsäure u. Natriumsilicat. Dies Verf. wurde bei dem harten W. des Florida-Bezirks angewandt. Da im Kreislauf mit den Fl. gearbeitet wird, so beträgt der Verbrauch je t Material 1,5—2,0 lbs Na_2S , geschmolzen, 60%ig. handelsüblich, 0,7—1 lbs handelsübliche Ölsäure u. 0,15 bis 0,3 lbs handelsübliches Natriumsilicat. 85—90% des Phosphats wurden damit in einer Operation im Konzentrat wiedergewonnen. (Canadian Mining Journ. 50. 96. 1/2. Bureau of Mines, Tuscaloosa [Ala.]) WILKE.

Böhne, *Überblick über die Erzlagerstätten Persiens und den derzeitigen Stand von Gewinnung und Verhüttung*. (Metall u. Erz 26. 57—61. Febr. Betzdorf.) WILKE.

Kohlmeier, *Zur Flüchtigkeit von Schwermetallverbindungen in hüttenmännischen Prozessen*. Nach einer Übersicht des bisher Bekannten über Dampfdrucke u. Flüchtigkeit der wichtigsten Metalle, Oxyde u. Sulfide werden neuere Mitteilungen über die Siede- u. Sublimationspunkte von PbO u. CdO mitgeteilt. In Übereinstimmung mit DOELTZ wurde der Verflüchtigungsbeginn von PbO zu 800° , also 85° unterhalb des F., ermittelt. Auf dynam. Weise, also durch Gewichtsverlustbest., wurde sodann eine Dampfdruckkurve aufgestellt, die extrapoliert den Kp. des PbO zu 1495° ergab; experimentell wurde im Pt-Tiegel im Hochfrequenzofen 1470° gefunden. Auch für PbO konnte die Verminderung des Dampfdrucks durch aufgelöste andere Oxyde festgestellt werden. Bleisilicate u. Bleiferriete zeigen, bezogen auf PbO , eine geringe Verflüchtigung. Da Al_2O_3 in geschmolzenem PbO nicht l. ist, wird dadurch der Dampfdruck nicht beeinflusst, die prakt. Verflüchtigung dagegen durch die Oberflächenvergrößerung stark heraufgesetzt. ZnO ist bis zu gewissen Mengen in PbO l. Der Sublimationspunkt von CdO ergab sich zu 1390° . Die Verdampfung von CdO beginnt bei 900° . ZnO als solches ist in CO-freier Atmosphäre viel weniger flüchtig als bisher angenommen wurde. Die Verdampfung beginnt prakt. erst ganz schwach bei 1300° . Es ist nicht anzunehmen, daß ZnO einen F. hat, sondern unzersetzt bei Temp. von über 2000° einen Sublimationspunkt haben wird. Da SnO_2 bei 1750° noch ziemlich unverändert u. ungeschmolzen war, wird vermutlich sein Sublimationspunkt noch höher liegen als der des ZnO_2 . Trotzdem ist es z. B. möglich, im Bessemer Konverter Sn-Bronze zu verblasen, das Sn zu verflüchtigen u. das Cu im Konverter zu behalten. Vf. zeigt dann, daß der Koks eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Verflüchtigung des Sn spielt; er reduziert nicht verdampftes SnO_2 u. liefert durch seine Verbrennung die Verdampfungswärme für das Sn. Beim Verblasen von Blei-Kupferstein könnte man durch Koks-zusatz wie beim Bronzeverblasen Pb-arme Schlacken erhalten, dies geht aber wegen der Ausmauerung des Konverters nicht. Zum Schluß wird kurz die Verflüchtigung von Edelmetallen gestreift. (Metall u. Erz 26. 62—66. Febr. Berlin, Techn. Hochschule.) WILKE.

H. M. Kaspers, *Rheinischer Braunkohlenstaub in der Eisen-, Hütten- und Metallindustrie*. Beispiele aus den Verwendungsgebieten: in der Metallhüttenindustrie, bei Stoßöfen, Schmiedeföfen u. Glüh- u. Anlaßöfen zeigen, daß der Braunkohlenstaub feuerungstechn. ein hochwertiger Brennstoff ist. (Arch. Wärmewirtsch. 10. 57—61. Febr. Köln.) WILKE.

Ewald Bertram, *Minetteerzstückung und ihr Einfluß auf die Verhüttungsvorgänge*. Vf. unterscheidet zunächst die zerspringenden u. die feuerbeständigen Arten der Minette. Das Zerspringen ist auf einen W.-Geh. der enthaltenen Gele zurückzuführen. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ist jeweils die Stückung der Erze vorzunehmen, wodurch eine Ersparnis an Koks u. eine Verbesserung des erschmolzenen Fe erzielt wird; allerdings erhöht sich die Menge des Gichtstaubes. (Arch. Eisenhüttenwesen. 2. 461—72. Febr. Brebach.) LÜDER.

Erich Scheil, *Über ternäre Diagramme auf der Grundlage Eisen-Kohlenstoff*. Es wird die Form der Ein-, Zwei- u. Dreiphasenräume besprochen. Best. der Lage u. Endpunkte von Konoden. Verlauf der Gleichgewichte in der Nähe einer Vierphasenfläche. Lage von instabilen Vierphasenflächen. Es wird an einer Anzahl von Diagrammen auf der Basis Eisen-Kohlenstoff gezeigt, wie man aus den binären Diagrammen auf das ternäre schließen kann, u. welche weiteren Best.-Stücke wichtig sind. Von Type 1 ohne geschlossenes γ -Feld Besprechung der Systeme Fe-C-Mn u. Fe-C-Ni. Von Type 2 mit geschlossenem γ -Feld wird das System Fe-C-Si eingehend besprochen, besonders einige schemat. Schnitte mit konstantem Si-Gehalt u. einige isotherme Schnitte, bei denen sowohl die stabilen Gleichgewichte mit Graphit, wie die instabilen mit Fe₃C gezeichnet werden. Zum Schluß wird kurz auf die Diagramme Fe-C-P u. Fe-C-Cr eingegangen. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 1. 1—21. 1928.) SCHULZ.

W. Köster, *Der Einfluß einer Wärmebehandlung unterhalb A_1 auf die Eigenschaften des technischen Eisens*. Ausgehend vom Problem der Duraluminhärtung, hat Vf. techn. Fe mit geringen C-Gehalten unterhalb der A_1 -Umwandlung einer Wärmebehandlung unterworfen u. entsprechende Vergütungseffekte erzielt, die auf die steigende Löslichkeit von C in α -Fe zurückzuführen sind. Diese wurde bei gewöhnlicher Temp. mit 0,006%, bei 700° mit 0,043% festgestellt. Im einzelnen wurde der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Festigkeitseigg., auf das spezif. Gewicht, die Kerbzähigkeit, die elektr. Leitfähigkeit, die Lösungsgeschwindigkeit in Säuren (1% H₂SO₄), das Gefüge, die magnet. Eigg. u. die Wrkg. des Fryschen Ätzmittels untersucht. Weiterhin wurde der Zusammenhang der Abkühlungsgeschwindigkeit, des C-Geh. u. des Vergütens mit der Veredelungsfähigkeit aufgeklärt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen u. Zahlentafeln zusammengestellt. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 503—22. Febr. Dortmund.) LÜDER.

—, *Die Einsatzhärtung des Stahls mittels Stickstoff*. Eine kurze Beschreibung des Verf., ohne daß was Neues geboten wird. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 1941—42. 23/11. 1928.) WILKE.

Harry K. Herschman, *Lufthärtung von Nietstählen*. Leichte Panzerplatten für Tanks, Luftfahrzeuge usw. kann man mit zufriedenstellender Festigkeit u. ballist. Eigg. herstellen. Die Benutzung der gewöhnlichen Nietstähle zum Verbinden der Panzerplatten ist aber nicht vorteilhaft, da sie nicht wärmebehandelt werden können. Es wurde daher nach Nieten geforscht, die beim Abkühlen härter u. fester werden als die gewöhnlichen Nieten u. im besonderen wurden die lufthärtenden Nieten untersucht. Es ergab sich dabei folgendes: Die lufthärtenden Stähle sind innerhalb bestimmter Grenzen für Nieten sehr gut geeignet. Mit solchen Stählen konnten unter üblichen Herstellungsverf. genietete Verbb. hergestellt werden, die 4- bis 5-mal so fest waren als die mit gewöhnlichem C-Stahl u. mehr als 2-mal so fest als die besten (nichtlufthärtenden) Ni-Nietstähle. Die Festsetzung des C-Geh. in einem Legierungsstahl ist sehr wichtig, da es einen günstigsten C-Geh. für jede Legierungsstahlsorte gibt. Für einen Stahl mit 3,5% Ni u. 1,5% Cr beträgt der günstigste C-Geh. 0,20%. Eine Beeinträchtigung der Anwendung der lufthärtenden Stähle für Nieten ist das Losewerden langer Nieten durch Ausdehnung bei der Änderung des Austenit in Martensit, die bei verhältnismäßig tiefer Temp. stattfindet. Diese Schwierigkeit spielte aber bei den in Tanks benutzten Nieten keine Rolle u. man kann annehmen, daß man bei genügender Verminderung des C-Geh. dieses Übel auch in längeren Nieten wird vermeiden können. Allerdings wird damit die Festigkeit vermindert, was aber durch erhöhte Zähigkeit ausgeglichen wird. Nachdem der günstigste C-Geh. für die Stähle mit einem Geh. von 3,5% Ni u. 1,5% Cr ermittelt worden war, wurde die Wrkg. einer Änderung dieses Geh. untersucht zum Zwecke der Kostenverminderung des Stahles, auch Zusätze von Mn u. Mo wurden gemacht. Nieten, die gute mechan. Eigg. u. 40—50 Rockwellhärte hatten (C-Skala), zeigten ausgezeichnete ballist. Eigg. Die ballist. Eigg. sind ein guter Maßstab für den Schlagwiderstand eines Materials. Cr-Ni-Stähle mit 0,17—0,25% C hatten hohen Schlagwiderstand, dessen Maximum bei etwa 0,20% C erreicht wird. Die untersuchten Stähle sind entsprechend der Kosten ihres Gesamt-Legierungsgeh. zusammengestellt worden. Die Mo-haltigen Stähle sind nicht so zäh wie der beste der Cr-Ni-Stähle. Größere Zähigkeit der Mo-Stähle kann jedoch sicher ohne zu starke Festigkeitsverminderung durch Ernidrigung des C-Geh. erreicht werden. (Dpt. Commerce. Technologic. Papers Bureau Standards 22. Nr. 358. 29 Seiten Sep. 1927.) WILKE.

Wilhelm Döhmer, *Zur Untersuchung und Bewertung von Einsatzhärtmitteln*. Kritik an den Ausführungen LIEBLERS (C. 1928. II. 2675). Die Härteverss. sind infolge ihrer starken Streuungen zu laufenden Betriebsunterss. weniger geeignet als die laufend chem. Unters. der Eingangsware. Vf. kann die ihm bekannt gewordenen Schalen Sorten nicht als wertvolle Zementationsmittel ansprechen. (Chem.-Ztg. 52. 1006—07. 26/12. 1928.) JUNG.

F. Hebler, *Zur Untersuchung und Bewertung von Einsatzhärtmitteln*. Antwort an DÖHMER (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 52. 1007. 26/12. 1928.) JUNG.

Gustav Krebs, *Richtlinien für die Anfertigung von säurebeständigem Eisenguß*. Neuerdings ist man von der Verwendung Mn-reicher Gattierungen abgegangen u. nimmt ein Fe, das sehr reich an Si ist. Der Einsatz muß sehr C-arm zusammengesetzt werden. Der Geh. an Si schwankt zwischen 5—12% in der fertigen Gattierung. Ein höherer Geh. an Si stellt das Gelingen brauchbarer Gußstücke in Frage. Der Mn-Geh. richtet sich nach der Höhe der Gehalte an C u. an Si u. schwankt zwischen 0,8—1,8%. Die Herst. von Si-Fe im Kupolofen ist nicht zu empfehlen. Ein Zusatz von Ni zur Gattierung ist vorteilhaft (etwa 0,5—1%). Es folgen dann ausführliche Angaben über das Durchführen des Schmelzens u. Gießens dieser Legierungen. (Metall 1929. 21—23. 10/2.) WILKE.

—, *Nickel in Gußeisen*. Der Einfluß des Ni auf Fe-C-Si-Legierungen, die P enthalten, wurde untersucht. Im 1. Teil der Arbeit werden die laboratoriumsmäßigen Herstell. u. Unters. einer Legierungsreihe wiedergegeben, bei der amerikan. gewaschenes Fe als Grundlage benutzt wurde. 2 Si- u. 3 P-Konz. wurden ausgesetzt; 1,2 u. 2,5% Si; 0,2, 0,5 u. 1,2% P. Zu den sich ergebenden Legierungen wurde Ni in Beträgen von 1, 2 u. 3% zugesetzt. P macht dabei die wenig Si enthaltenen Legierungen für Schalen-guß sehr geeignet, 1,2% P ruft einen weißen Bruch in einem $\frac{1}{8}$ Zoll starken Stück hervor. Der Zusatz kleiner Ni-Mengen stellt wieder den grauen Bruch in allen Querschnitten her. Si wirkt wie Ni dem P entgegengesetzt. P hat auch eine sehr schädliche Wrkg. auf die maschinelle Bearbeitbarkeit von Fe u. in Ggw. des untersuchten P-Gehaltes hat Ni nur geringen Einfluß auf diese Eig. P erniedrigt den Graphitgeh. in den wenig Si enthaltenden Fe; Ni gibt Veranlassung zur Graphitbildg. In allen Fe, die vollständig graphitisiert sind, macht Ni den Graphit feiner. Weitere Verss. mit handelsüblichem gereinigtem Fe als Grundmetall ergaben die gleichen Resultate. Auch die magnet. Eig. von Gußeisen wurden in den Bereich der Unters. gezogen. Wird reines Spezial Eisen als Grundmetall angewandt, so vermindert ein Ni-Zusatz die magnet. Induktion u. Permeabilität, bis bei 15% Ni prakt. unmagnet. wird. Noch weiterer Ni-Zusatz ergibt nur geringe Änderungen in den Permeabilitätswerten. Mikrographien lassen erkennen, daß die Permeabilität des Ni-haltigen Fe fällt, wenn die Grundmasse austenit. wird, u. sie verschwindet ganz, sobald eine vollkommen austenit. Struktur vorliegt. Der elektr. Widerstand des Gußeisens wird durch Ni erhöht u. zwar von 44,20 Mikrohm auf 134 bei einem Ni-Geh. von 0,71 u. 18,38%. (Chem. News 137. 309—10. 16/11. 1928. British Cast Iron Research Association.) WILKE.

W. Keller, *Der Einfluß des Zinns auf die Beschaffenheit, vor allem die Walzbarkeit von Siemens-Martin-Flußstahl*. Zur chem. Unters. erwies sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig: Man löst 2—5 g Späne in 70 ccm HCl 1:1 unter CO₂ auf, kühlt, wenn alles gel. ist, ab u. titriert möglichst schnell mit J-Lsg. (1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. entspricht 0,005 935 g Sn). Als Indicator dient Stärkelsg. Für Betriebsanalysen sind die so gefundenen Werte hinreichend genau, meist etwas zu hoch. Legt man Wert auf noch größere Genauigkeit, so fällt man zunächst Cu u. Sn mit H₂S, glüht den Rückstand, löst das Cu mit HCl heraus, schließt den Rückstand mit Na₂O₂ auf, reduziert die mit HCl angesäuerte Lsg. mit reinstem Fe u. titriert das erkaltete Filtrat mit J-Lsg. — Auf Grund planmäßiger Verss. wurde festgestellt, daß Stahl mit 0,60—0,70% Sn (in Ausnahmefällen mit bis zu 0,77% Sn) ohne Auftreten von Kantenrissen zu Blechen verwalzbar ist. Am ungünstigsten wird durch Sn die Schweißbarkeit beeinflusst. Die Kaltbiegeprobe gelang durchweg bis zu einem Geh. von 0,60% Sn. Die Schmiedbarkeit wurde erst bei einem Sn-Geh. von 0,80% wesentlich beeinträchtigt. Der Sn-Geh. wirkt sich auf harten Stahl nicht anders aus als auf weichen. Die Schädlichkeit des Sn für SIEMENS-MARTIN-Flußstahl ist dementsprechend bisher überschätzt worden. (Stahl u. Eisen 49. 138—39. 31/1. Wehbach, Sieg.) WILKE.

Hans Diergarten und Erich Martin, *Untersuchungen über Gase im flüssigen Stahl*. Die Arbeit von E. AMEEN u. H. WILLNERS (Jernkontorets Annaler 83 [1928]. 193) wird krit. besprochen. Zuerst wird die Frage der Löslichkeit von CO im fl. Stahl be-

handelt u. dann die Ergebnisse der Unters. der Löslichkeit von H₂, CH₄, Wasserdampf u. N₂ kritisiert. (Stahl u. Eisen 49. 142—45. 31/1. Aachen.) WILKE.

H. Illies, *Hitzebeständige Stähle bei hohen Temperaturen*. Ausführliches Referat der Arbeit gleichen Titels von HATFIELD, C. 1928. II. 105. (Chem. Fabrik 1929. 29—30. 16/1. Amberg.) JUNG.

W. Sack, *Chromorgan (nichoxydierender Stahl) und die Verchromung*. Einige Bemerkungen über die Eigg. der bekannten Cr-haltigen Stähle u. die Erzeugung von elektrolyt. Cr-Ndd. (Metall 1929. 29—30. 24/2. Geislingen.) LÜDER.

—, *Die reinen Metalle unter besonderer Berücksichtigung des reinen Eisens*. Die Unterschiede von gewöhnlichem Handelsmetall, reinem Handelsmetall u. reinem Metall werden erklärt u. im besonderen die Eigg. des Armco-Fe besprochen. (Metall 1929. 23—24. 10/2.) WILKE.

V. Charrin, *Behandlung der Eisen-Zinkerze*. Abhandlung über die Anreicherung von stark eisenhaltigen Zinkerzen mittels des Elektromagneten. (Science et Ind. 13. No. 180. 68—69. Jan.) JUNG.

U. C. Tainton, *Die elektrolytische Sullivan-Zinkhütte*. Die Sullivan Mining Co. hat bei der Stadt Kellogg eine elektrolyt. Zn-Hütte errichtet, die ein Verf. mit hohem Säuregeh. u. großer Stromstärke zur Anwendung bringt. Die Zinkkonzentrate werden bei verhältnismäßig hoher Temp. geröstet, wobei man einen hohen Prozentsatz Zinkferrat erhält, das durch magnet. Scheider von dem ZnO getrennt wird. Das Ferrat, das in H₂SO₄-Lsgg. nur schwer l. ist, wird zunächst mit dem verbrauchten säurereichen Elektrolyt aus den Zellen u. etwas Mn zur Oxydation des Fe u. gegen Ende der Rk. zwecks Vervollständigung der Fe-Fällung mit ZnO behandelt. Nach der erledigten Neutralisation der Brei durch Burtfilter geschickt, während das Filtrat in die Reinigungsapparaturen geht, wo Cu, Cd u. Co mittels Zn-Staub unter Rühren bei 80° vollständig gefällt werden. Die gereinigte Lsg. enthält gewöhnlich weniger als 5 mg Cd u. Cu je l u. weniger als 2 mg Co. Nach dem Absetzen der Metalle wird filtriert, u. es kann nun elektrolysiert werden. Die Zellen arbeiten mit einem Strom von 100 bis 120 Amp./sq. in. u. 3,5 Volt. Die Anoden bestehen aus Pb u. die Kathoden aus Al. Die elektrolyt. Abteilung enthält 2 Stromkreise, jeder mit 4000 kW-Kapazität, 150 Zellen liegen in einem Stromkreis. Jede Zelle enthält 10 Kathoden, die auf jeder Seite eine Oberfläche von vier Quadratfuß besitzen u. 800 Amp. bei n. Betrieb aufnehmen. 2 Anoden sind zwischen jeder Kathode. Während des Betriebes zirkuliert die Lsg. in allen Zellen, am Ende des Kreislaufes wird das MnO₂ wiedergewonnen, u. der Ablauf wieder verwendet. Das Flüssigkeitsvol. braucht 1½ Stdn. zu einem Kreislauf. 22% Säuregeh. ist normal. Nach einer Beschreibung der Kraftversorgung u. Kühlung der Zellen wird über Unters. berichtet, die unternommen wurden, um das Entladungspotential des O₂ an einer PbO₂-Fläche durch Zusatz eines anderen Elementes zur Anode zu erniedrigen. Bisher ist es schon gelungen, durch eine Legierung, in der fast 99% Pb sind, die Endvoltspannung um 5% zu erniedrigen. Der Pb-Geh. in den Zn-Ndd. fällt dabei auf 1/10 des früheren u. gleichzeitig der Pb-Geh. des MnO₂ auf nur 5% des früheren. Der Zn-Nd. besitzt jetzt einen Geh. von mehr als 99,99% Zn. Es ist auch gelungen, das Mitreißen der Säure durch die aufsteigenden Gasblasen u. ihr Versprühen in die Luft zu unterbinden, so daß die Anlage gesundheitlich einwandfrei arbeitet. (Engin. Mining Journ. 126. 856—57. 1/12. 1928.) WILKE.

Otto Barth, *Über die Entwicklung der Kupfersteinkonzentration im Schachtofen-Flammofen und Konverter*. Die Ausführungen beschränken sich auf den Mansfelder Prozeß. Das Konzentrationssteinschmelzen wurde um 1800 in Mansfeld eingeführt, da ein Teil der Mansfelder-Rohsteine zu Cu-arm war, um direkt auf Schwarzkupfer verschmolzen werden zu können. Seit jener Zeit wird ein Spurstein erschmolzen, der früher 60, später aber 74% Cu enthielt. Das Verf. geschah ursprünglich in kleinen Schachtofen; mit der Einführung des ZIERVOGEL-Prozesses ging man zu Flammöfen über. Die Entw. nach dem Kriege zwang Mansfeld, neben dem aus Spurstein hergestellten Raffinat auch Elektrolyt-Cu zu machen. Hierzu war aber nur das Bessemer-Verf. in der Lage, das gestattet, die Kupfersteinkonz. in jeder Phase zu unterbrechen u. bis zum reinen Schwarzkupfer zu treiben. Ungefähr 7 t fl. Rohstein + etwa 500 kg Quarzsand werden verblasen u. nach dem ersten Schlackenabgießen werden noch einmal 7 t Rohstein + Quarzsand zugegeben. Im Gegensatz zu den Amerikanern wird mit höheren Temp. geblasen u. mit basischeren Schlacken gearbeitet. Die Ag-Verflüchtigung beträgt 0,8%. Die Konverterschlacke enthält 12—15% SiO₂, 50—55% Fe u. 3—4% Cu. (Metall u. Erz 26. 66—69. Febr. Hettstedt.) WILKE.

F. Ebbutt und W. E. Selnes, *Kupferfällung aus Bergwerkswasser*. Nach der Feststellung, daß das W. die Cu-Gewinnung lohnende Mengen CuSO₄ in der Cu abbauenden Mine Britannia enthielt, wurden Verss. zur Cu-Abscheidung durchgeführt. Schrott-Fe ergab eine Ausbeute von 45⁰/₀, Schrott-Fe + Sn von 55⁰/₀ u. Abfall-Sn allein dagegen 80⁰/₀. In einer Versuchsanlage wurde das Sn in den Behältern auf Rosten ausgebreitet, so daß sich das Zement-Cu zu Boden setzen konnte. Täglich mußte das Sn umgeschaufelt werden, damit die Cu-Ausfällung nicht aufhörte. In einem Jahr wurden so 200 000 lbs Cu mit Hilfe von 400 000 lbs Sn gewonnen. Die Ausbeute der Anlage schwankte aber mit der durchgesetzten Wassermenge von 94⁰/₀ bei wenig W. u. fiel mit steigenden Wassermengen; die durchschnittliche Ausbeute betrug nur 61⁰/₀. In neuen Anlagen wurde dann das Umschaukeln des Sn aufgegeben u. zum gleichen Zweck Luft mit einem 70 lbs/sq. in. unter den Rosten eingblasen. Der Geh. des Zement-Cu stieg dabei auf 60—70⁰/₀ Cu im Vergleich zu 35—50⁰/₀ ohne Lufteinblasung. Die Chemie der Fällung u. die Konstruktion einer neuen Fabrik werden dann beschrieben. Das gewonnene Cu enthielt 25⁰/₀ W. Der Cu-Geh. des behandelten W. schwankte von 1,8—0,6 g/l. Da mit steigender Anzahl der Behälter in den Serien feines Sn in den Cu-Schlamm fällt, so hat sich als prakt. herausgestellt, daß W. nur durch 2 Behälter nacheinander laufen zu lassen. Es folgen dann weitere Angaben über das Lufteinblasen, die Kosten des Verf. usw. (Canadian Mining Journ. 50. 74—77. 97—99. 25/1. Britannia Mines [B. C.])

WILKE.

E. D. Loney, *Die Nickelindustrie, ihre Geschichte*. Die Geschichte der amerikan. Gesellschaften, seit dem Bestehen der Industrie, wird besprochen. (Canadian Mining Journ. 50. 50—52. 18/1.)

WILKE.

—, *Nickel, Nickellegierungen und Kobalt. Ein Besuch der berühmten Werke von Henry Wiggin & Co., Ltd. in Birmingham und Smethwick*. Nach einer geschichtlichen Einleitung wird der Arbeitsgang an Hand von Abb. eingehend besprochen. (Metal Ind. [London] 33. 583—88. 607—10. 21. u. 28/12. 1928.)

WILKE.

C. F. Moore, *Eine allgemeine Übersicht über Cadmium*. Folgende Punkte werden berührt: Geschichte u. Vork., Gewinnung, Eigg., allotrope Modifikationen, At.-Gew., mechan. u. chem. Eigg., Cd-Legierungen, Cd als Ersatz für Sn, Lampenfäden, Cd-Dampf-Bogenlampen, Kabelumhüllungen, Farben u. a. Anwendungen u. Schutz gegen Korrosion. (Metal Ind. [London] 33. 593—95. 611—13. 21. u. 28/12. 1928.)

WILKE.

Lloyd van Doren, *Studien über das chemische Patentverfahren*. I. *Die Hallpatente der Fabrikation des Aluminiums*. Vf. bespricht in einer 1. Studie einer Reihe von Abhandlungen über das chem. Patentverf., die als Anleitung für den Erfinder auf chem. Gebiete gedacht sind, die Geschichte der Patente von HALL betreffend die Erzeugung von Aluminium. (Ind. engin. Chem. 21. 120—24. Febr. New York.)

HERZOG.

Kurt Illig, *Die Gewinnung und Anwendungen des Berylliums*. (Metal Ind. [London] 33. 614—17. 28/12. 1928. Canadian Chem. Metallurg. 12. 310—13. Nov. 1928. — C. 1928. II. 2587.)

WILKE.

R. L. Coleman, *Physikalische Eigenschaften der zahnärztlichen Materialien (Goldlegierungen und zugehörigen Materialien)*. Die physikal. Eigg. der Zahngoldlegierungen, wie sie in rohem u. gegossenem Zustande benutzt werden, wurden untersucht. Prakt. Untersuchungsverf. für diese Materialien wurden gefunden u. diese Verf. u. die benutzten App. werden in der Arbeit beschrieben. Die Eigg. einer großen Anzahl handelsüblicher Materialien wurden bestimmt u. über die erhaltenen Werte Bericht erstattet. Besonderes Augenmerk wurde auf die Eigg. gerichtet, die eine direkte Beziehung zu der Nützlichkeit dieser Materialien bei der Konstruktion der mechan. zahnärztlichen Mittel u. auf die Wrkgg. der Änderungen bei den Handhabungen haben. Es ergaben sich daraus Verbesserungen bei den Handhabungen, besonders bei den Gießverf. u. in der Wärmebehandlung der Au-Legierungen. Festgestellt wurde, daß die zahnärztlichen Au-Legierungen des Marktes in ihren mechan. Eigg., den FF. u. der chem. Zus. sehr schwanken. Dies zeigt die Notwendigkeit beim Kauf geeigneten Materials für besondere Zwecke auf Grund der Unterss. der physikal. Eigg. zu wählen, was man mittels der in der Arbeit festgelegten Verf. tun kann. Einige der wichtigsten Ergebnisse der Arbeit folgen nun: Die Porosität oder die inneren Höhlen, die vor allem in den Au-Gußlegierungen oft vorkommen, haben größtenteils ihre Ursache in örtlichem Zusammenziehen oder in Gasen. Das übliche Zusammenziehen dieser Fehlstellen am Einguß kann durch einen kurzen aber breiten Einguß oder durch Verbindung des Gußstückes mit einem größeren Vorrat an geschmolzener Legierung vermieden werden. Saigerungsunterss. zeigten, daß hierdurch keine größeren Fehler beim üblichen Arbeiten

zu erwarten sind. Ebenso ist der selektierende Verlust der Metallbestandteile beim Schmelzen zu vernachlässigen. Bei sehr hohen Temp. kann allerdings ein Verlust an Grundmetallen eintreten. Die durchschnittliche lineare Gießkontraktion einer Legierung mit 19% Au u. 10% Cu ist etwa 1,25%. Dabei wurden keine bedeutenden Änderungen in diesem Wert beobachtet, wenn die Metalltemp. beim Guß, die Temp. der Form oder der Gießdruck geändert wurden. Messungen, die an einer Anzahl anderer Legierungen durchgeführt wurden, lassen erkennen, daß keine großen Änderungen in der Kontraktion zu erwarten sind, wenn die Zus. der üblichen Au-Legierungen geändert wird. — Die therm. Ausdehnungen von 5 Kernwachsen (4 wurden im Handel gekauft u. eine 5. wurde zusammengestellt aus 25% Karnaubawachs, 60% Paraffin 55%, 10% Ceresin u. 5% raffinierten Bienenwachs) u. 1 Abdruckverb. wurde dann untersucht. Die Änderungen in den linearen Längen zwischen 25 u. 40° betragen bei der Abdruckverb. 0,4% u. 0,7—0,8 bei den Kernwachsen. Die Wachskerne sind der Zerstörung unterworfen, da beim Erwärmen innere Spannungen auftreten. Diese Nachteile lassen sich dadurch auf ein Minimum reduzieren, daß man bei einer möglichst hohen Temp. beim Kernherstellen arbeitet u. späteres Überhitzen vermeidet. — 11 Substanzen für die Gießform u. 2 künstliche wurden auf ihre Ausdehnung untersucht. Sie dehnen sich beim Festwerden meistens aus: etwa 0,25% linear. Die Kompressionsfestigkeit wird durch Erhitzen zwischen 200 u. 800° nicht stark beeinflusst. Abkühlen von diesen Temp. bewirkt einen deutlichen Fall der Festigkeit. Durch Erhitzen auf 230—300° werden die Materialien für die Formen um 0,2—0,3% ausgedehnt. Eine Kontraktion tritt bei Erwärmung auf 350—450° ein, deren Stärke bei den einzelnen Materialien schwankt. Erwärmen auf 600° verursacht dimensionale Änderungen zwischen einer Ausdehnung von mehr als 1% u. einer Kontraktion von mehr als 0,5% je nach dem Material. Die Abkühlung von einer der erwähnten Temp. ist von einer verhältnismäßig großen Kontraktion begleitet. Die Ausdehnung der Materialien wird durch Schwankung des Wassergeh. in den üblichen Grenzen nicht beeinflusst, ebenso war die Feinheit der SiO₂ ohne merkbaren Einfluß. Durch geeignete Kombination der verschiedenen Metalle u. Materialien kann man sehr gute Ergebnisse erzielen, was an Beispielen gezeigt wird. 2 Arten rauher Oberfläche auf Zahngußstücken werden beobachtet, die durch Luftblasen in der Form u. durch Wasseransammlung auf der Oberfläche des Kerns nach oder beim Abgußherstellen entstanden waren. Der erste Fehler läßt sich durch inniges Mischen, am besten mit einem mechan. Mischer oder durch Mischen im Vakuum, vermeiden, der andere Fehler durch Überziehen des Kerns mit einem dünnen Überzug der Formmischung u. Bestäuben mit Pulver der gleichen Substanz. (Bureau Standards Journ. Res. 1. 867—938. Dez. 1928. Washington.) WILKE.

E. Player, *Über die Herstellung und Eigenschaften von Gußstücken aus Magnesiumlegierungen*. Ausführliches Ref. der in Metal. Ind. [London] (vgl. C. 1929. I. 1265.) veröffentlichten Arbeit. (Metallbörse 19. 92—93. 147—48. 19/1. Berlin.) LÜDER.

Max Haas, *Dilatometrische Untersuchung von Leichtmetallen*. Die Besonderheiten beim Dilatometrieren von Leichtmetallen, sowie die dafür vorgenommenen Änderungen am Dilatometer von OBERHOFFER-ESSER werden besprochen u. einige Dilatometerkurven von Al im weichen Zustand u. nach Zugbeanspruchung, sowie einiger Al-Legierungen mitgeteilt. (Journ. Inst. Metals 39. 233—54. 1928. Aachen.) SCHULZ.

A. C. Sturney, *Nickelmessing*. Es handelt sich um eine zusammenfassende Darst. des Schrifttums. Folgende Punkte werden berührt: das Cu-Zn-Ni-System, Neusilber, der Einfluß der Verunreinigungen auf die Eig. von Neusilber, Gießpraxis u. Gießtemp. beim Neusilber, „hochfeste“ Nickelmessing, quaternäre Messing, Eigg. der Schalengußstücke, komplexe Ni-Messing. (Metal Ind. [London] 33. 485—88. 494. 23/11. 1928. Bureau of Information on Nickel, Ltd.) WILKE.

—, *Anforderungen an Bleiblech und Antimonbleiblech*. Es wird eine Übersicht über die Güteanforderungen gegeben, die in der Praxis an Pb- u. Pb-Sb-Bleche gestellt werden. Zur Schnellprüfung des Pb werden Rkk. mit H₂SO₄ u. mit Königswasser empfohlen, bei denen unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die Zeit bis zum Beginn der Rk. beobachtet wird. (Metall 1929. 31. 24/2. Berlin.) LÜDER.

E. Fischer, *Fortschritte und Forscherarbeit in der Herstellung und Bearbeitung der Metalle im Jahre 1928*. (Metallbörse 19. 426—27. 23/2. Berlin.) LÜDER.

H. Reininger, *Die Registrierung metallmikroskopischer Untersuchungsergebnisse*. (Metallbörse 19. 145—47. 19/1. Leipzig.) LÜDER.

F. Twyman, E. Honegger und D. M. Smith, Anwendungen des Spektrographen in der Metallindustrie. Es werden die Vorteile der spektrograph. Analysenverf., besonders bei Verwendung der ultravioletten Linien, gezeigt, dabei führt die Schwankung der Linienzahl u. Linienstärke zu einem zahlenmäßig begründeten Urteil. An Hand von Abbildungen werden Beispiele neuzeitlicher Spektrographen u. Spektroskope gezeigt. Das Verf. ist für Nicht Eisenmetalle geeigneter als für Stähle, da Fe ein sehr verwickeltes Spektrum aufweist; bei Anwendung photometr. Verf. wird die Spektralanalyse auch für Fe-haltige Legierungen anwendbar. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 196—200. 9/2. London, Zürich, Techn. Hochschule, u. Birmingham.) WILKE.

A. Herr, Neue Untersuchungen von Schweißungen mit Röntgenstrahlen. (Vgl. C. 1929. I. 436.) Vf. entwickelt kurz Wesen, Entstehung u. Erzeugung von Röntgenstrahlen u. beschreibt die notwendigen Apparaturen. — Es werden eine Anzahl prakt. Beispiele für die Technik u. Leistung der Röntgenstrahlunters. von Schweißstellen angeführt. (Schmelzschweißung 7. 178—92. Nov. 1928. Berlin.) COHN.

H. Thomas, Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Kupferschweißnaht. (Vgl. C. 1929. I. 799.) Im Anschluß an die Unters. des Gefüges der Cu-Schweißstellen wurden die Zerreißeigigkeit, Dehnung u. Härte bestimmt u. der Einfluß der Naht auf den elektr. Widerstand beobachtet. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Schmelzschweißung 8. 30. Febr. Hettstedt.) LÜDER.

D. J. Mac Naughtan und R. A. F. Hammond, Der Fortschritt in der Nickel-niederschlagung in den letzten Jahren. Eine zusammenfassende Darst. (Metal Ind. [London] 34. 79—82. 18/1. Woolwich, Res. Dep.) WILKE.

Richard Schneidewind, Eine Untersuchung der galvanischen Verchromung. Die Arbeit bildet eine Ergänzung zu früheren (C. 1928. II. 809 u. 1928. I. 969) u. hat zu nachstehenden allgemeinen Ergebnissen geführt. Um glatte, glänzende Ndd. zu erzielen, sind in dem Bade folgende Verhältnisse aufrecht zu erhalten: ein Chromsäuregeh. zwischen 150 u. 600 g/l (250—300 g/l vorzuziehen), ein Sulfatgeh. im Verhältnis zu dem Chromsäuregeh. u. als Gewichtsverhältnis Cr(VI)/SO₄ ausgedrückt von 40—60 (50 vorzuziehen), ein Geh. von 3-wertigem Cr unter 15 g/l (möglichst nahe an Null), eine Temp. über 15° (namentlich für dünne Ndd. wichtig), eine Verb. von Stromdichte u. Temp., die eine Kathodenstromausbeute von 13% liefert. Um geringe Anodenkorrosion zu erhalten, muß ein geringer Sulfatgeh. vorhanden sein, darf keine zu hohe Temp. benutzt werden, darf im Falle von Fe- oder Stahlanoden keine zu niedrige Anodenstromdichte (unter 2,0 Amp./qdcem) u. muß ein Anodenmaterial verwandt werden, dessen inhärente Löslichkeit nicht groß ist. Pb ist das beste Material, dann kommt Fe. Unter bestimmten Bad-, Anoden- u. Arbeitsverhältnissen kommt der Geh. der Lsg. an 3-wertigem Cr ins Gleichgewicht. Die Faktoren, die einen niedrigen Geh. an 3-wertigem Cr begünstigen, sind: ein niedriger Sulfatgeh., die inhärente Natur des Anodenmaterials, eine niedrige Temp., eine geringe Anodenstromdichte, ununterbrochene elektrolyt. Abscheidung anstatt der unterbrochenen. Für die Entw. von vollständig zufriedenstellenden Methoden für die chem. Unters. u. Betriebskontrolle bedarf es noch weiterer Arbeiten. Dicke Cr-Ndd. zeigen Höhlungen u. Risse. Weitere Ergebnisse sind: Sulfatanalysen lassen sich besser in Acetatlgg. als in Chloridlgg. ausführen. Fe wird aus Chromsäurebädern durch keine bis jetzt bekannte Methode in zufriedenstellender Weise entfernt. Bleichromat kann von Pb-Anoden mittels einer gesätt. NaCl-Lsg., die mit HCl angesäuert worden ist, schnell entfernt werden. In einem einleitenden nichttechn. Teil werden die Verchromung u. die techn. Methoden dafür in gemeinverständlicher Weise behandelt. Ein 3. Teil enthält eine Übersicht der wissenschaftlichen u. Patentliteratur mit besonderer Berücksichtigung der Entw. der verschiedenen galvan. Prozesse u. der dazugehörigen Theorien. Als 4. Teil schließen sich eine Zusammenstellung des Schrifttums von 1852—1928 u. hierauf in 2 Anhängen eine tabellar. Übersicht der Geschichte der einzelnen Prozesse u. die Forschungsergebnisse des Vf., ebenfalls in Tabellenform, an. (Engineer. Research Bull. 1928. Nr. 10. 7—141. Sept. 1928. Sep.) WILKE.

W. M. Phillips und M. F. Macaulay, Der Fortschritt beim Verchromen dauert an. Die bekannten Verf., wie sie besonders beim Automobilbau benutzt werden, sind vom prakt. Standpunkte aus besprochen. (Iron Age 123. 269—71. 24/1. General Motors Corp. und Oakland Motor Car Co.) WILKE.

K. Arndt, Untersuchungen über die elektrolytische Metallfällung. (Vgl. ARNDT u. CLEMENS, C. 1923. II. 26.) Wurde zwischen eine Kathode aus versilbertem Cu-Blech u. die Anode eine nicht leitende Scheidewand aus Glimmer oder Celluloid mit einem

feinen Loch in der Mitte geschaltet, so schied sich das *Cu* aus ÖTTELScher Lsg. in konz. Ringen auf der Kathode ab; alle *Cu*-Kristalle um dieses Ringsystem herum sind ziemlich gleich groß (5μ). (Vers. von Ploetz.) Der Mechanismus der Ringbildung wird diskutiert. — Gemeinsam mit Kreil u. E. Reiß ausgeführte Vers., bei denen ohne Scheidewand das *Cu* aus ÖTTELScher Lsg. mit so kleiner Stromdichte abgeschieden wurde, daß sich die einzelnen Kristalle messen u. zählen ließen, ergaben, daß höhere Stromdichte, Abkühlen oder Verdünnen die Zahl der *Cu*-Kristalle vermehrt, Erwärmen oder Erniedrigung der Stromdichte sie vermindert. Größe der Teilchen bei Zimmertemp. u. 8 Milliamp. ca. $1,5 \mu$, bei 40 Milliamp. ca. $\frac{1}{2} \mu$. Auch bei 0° waren die zahlreichen Teilchen meist nur ca. $\frac{1}{2} \mu$ groß; bei 35° dagegen hatten die wenigen Teilchen eine Größe bis 5μ . In dem aus W. Bade erhaltenen Nd. fanden sich längliche, bis 6μ lange Kriställchen, deren Bldg. vielleicht mit Strömungen zusammenhängt. Bei Zusatz von 1% *Gelatine* zur ÖTTELSchen Lsg. oder aus KCN-haltigem *Cu*-Bade waren die Kristalle so klein, daß sie sich mkr. nicht mehr erkennen ließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 80—84. 9/1. Charlottenburg.) KRÜGER.

W. van Wüllen Scholten, *Die Korrosion des Eisens in Chlornatriumlösung*. Vff. untersuchte die Ströme, die an einem galvan. Element aus 2 Fe-Elektroden, einer rauhen u. einer glatten, in NaCl-Lsg. auftreten. Beim Rühren der Fl. wechselt die Polarität der Elektroden, ein Vorgang, der durch Messung der Einzelpotentiale unter Zutritt von Luft bzw. H weiter verfolgt wurde; die Meßwerte bestätigen die theoret. Überlegung über den Rostvorgang u. seine Einzelheiten. Ferner wird die Veränderung des Verhältnisses $Fe^{+++} : Fe^{++}$ in der festen Lsg. der beim Rosten entstehenden Hydroxyde durch Zufuhr oder Entfernung von H betrachtet, wobei sich zeigt, daß die Elektrode mit dem edleren Potential die größere Rostgeschwindigkeit hat. Der Arbeit sind Abbildungen u. Diagramme beigelegt. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 523—30. Febr. Dresden.) LÜDER.

L. B. Richardson, *Verhinderung der Korrosion an Duralumin-Luftfahrzeugbauten*. Es werden die Korrosionen u. ihre Ursachen sowie die Gegenmaßnahmen beschrieben, die schon beim Konstruieren des Luftfahrzeuges einsetzen u. neben anderem sorgfältige Behandlung beim Gebrauch erfordern. Vorteilhaft kann vielleicht die Alclad-Al-Legierung werden. Dieses Material besteht aus Duralumin, auf dem ein dünner, äußerer Überzug von sehr reinem Al aufgewalzt worden ist. Es ist in Blechform im Handel. Alclad hat den kleinen Nachteil der größeren Kosten u. der verminderten Festigkeit (beides etwa 10%), aber die Vorteile des guten Korrosionswiderstandes haben beides auf. (Journ. Soc. automot. Engineers 24. 24—29. Jan. San Diego [Calif.], Naval Air Station.) WILKE.

E. Rackwitz und Erich K. O. Schmidt, *Prüfverfahren zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen gegen Witterung und Seewasser*. Vff. geben an Hand von Bildern u. Diagrammen eine Übersicht über die Prüfverf. zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen. Von den Laboratoriumsverf. werden die Schnellprüfungen, die Vers. mit NaCl-haltigen Elektrolyten, mit Luft u. Fl. im Wechsel, im Salzwassersprühnebel u. in wasserdampfgesätt. Luft näher beschrieben. Bei der Auswertung der Ergebnisse ist auf die Oberfläche, das Gewicht, das Gefüge u. die mechan. Eigg. besonderer Wert zu legen. (Korrosion u. Metallschutz 5. 7—13. Jan. Berlin-Adlershof.) LÜDER.

Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau a. M., *Herstellung kohlenstofffreier Metalle und Legierungen*, dad. gek., daß die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Legierungen im Vakuum zur Rk. mit MgO gebracht werden. — Es können Legierungen erhalten werden, welche prakt. frei von C sind. Das entstehende Mg verdampft, CO wird von der Schmelze nicht gel. (D. R. P. 471 563 Kl. 40a vom 7/9. 1926, ausg. 14/2. 1929.) KÜHLING.

United Verde Extension Mining Co., übert. von: George W. Prince, Clemenceau, V. St. A., *Schmelzen von Erzen*. Zum Schutz der Wände der Schmelzöfen werden während des Schmelzens von der Schmalseite des Ofens her Schutzstoffe, z. B. Silicaterze eingeführt. (A. P. 1 700 515 vom 23/7. 1926, ausg. 29/1. 1929.) KÜHLING.

Carl Still, Recklinghausen, *Erhöhung der Wärmeaufnahme- und Wärmeabgabefähigkeit von Luft oder anderen Gasen bei Feuerungsanlagen, insbesondere Hochofenwinderdhitzern u. dgl.*, dad. gek., daß der Luft oder den Gasen Stoffe zugesetzt werden, die die Strahlungsabsorption dieser Gase erhöhen, z. B. CO₂ oder KW-stoffe. — Bei

Luft genügt ein Zusatz von einigen ‰ CO₂. (D. R. P. 469 426 Kl. 18a vom 21/12. 1923, ausg. 15/2. 1929.) KÜHLING.

A. Holmberg, Stockholm, *Erzbehandlung*. Arme Eisenerze werden zur magnet. Scheidung vorbereitet, indem sie mit gepulvertem Brennstoff gemischt u. die Mischungen in Behältern verbrannt werden, denen mit Verbrennungsgasen u. gegebenenfalls einem reduzierend wirkenden Gas in solchem Verhältnis gemischte Luft zugeführt wird, daß die Beschickung nicht sintert. (E. P. 300 438 vom 11/2. 1928, ausg. 6/12. 1928.) KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Stahlbehandlung*. Kohlenstoff- armer Stahl oder kohlenstoffarme Stahlegierungen werden von unterhalb der Zersetzungstemp. des Austenits liegenden Temp. abgeschreckt u. dann gegebenenfalls bis zu einer 250° nicht übersteigenden Temp. wiedererhitzt. Elastizität u. Festigkeit werden erhöht. (E. P. 300 553 vom 12/11. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. Prior. 14/11. 1927.) KÜHLING.

Metals Production Ltd., T. J. Taplin und B. Taplin, London, *Verarbeitung von Kupfererzen*. In bekannter Weise mit Halogensalzen u. Reduktionsmitteln ge- glühte oxyd. Kupfererze werden einer oxydierenden Behandlung u. dann einer ge- gegebenenfalls wiederholten abwechselnden Behandlung mit halogensalzhaltigen Red.- u. mit Oxydationsmitteln unterworfen. Kupfererze, welche Cu₂S oder metall. Cu ent- halten, müssen zunächst geröstet werden. (E. P. 300 701 vom 19/8. 1927, ausg. 13/12. 1928.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: **Georg Masing**), Berlin, *Herstellung von Kupfer hoher Dichte und Leitfähigkeit*, 1. dad. gek., daß dem Cu vor oder während des Schmelzprozesses Li, vorzugsweise in Mengen unter 0,2% zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß Li in Form einer Li enthaltenden Vorlegierung (z. B. einer Legierung von Cu oder Zn u. Li) zugesetzt wird. — Freies Li wird in einem verschlossenen Gefäß eingeführt. (D. R. P. 471 209 Kl. 40a vom 28/11. 1926, ausg. 8/2. 1929.) KÜHLING.

Willoughby Statham Smith, Newton Popleford, **Henry Joseph Garnett**, Seven Oaks, und **John Ancel Holden**, Gidea Park, England, *Hitzebehandlung von Metall., besonders Kupferdrähten*. Die schädigende Wrkg., welche sowohl oxydierende wie reduzierende Gase auf die Festigkeit von durch erhitze Röhren gezogenen Metall-, besonders Kupferdrähten ausüben, wird dadurch vermieden, daß den Röhren a n mehreren Stellen indifferentes Gas zugeleitet wird. (A. PP. 1 700 547 u. 1 700 548 vom 21/11. 1925, ausg. 29/1. 1929. E. Prior. 3/10. 1925.) KÜHLING.

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, übert. von: **John H. White**, Cranford, V. St. A., *Gleichmäßig schmiedbares Nickel*. Zu geschmolzenem Ni werden weniger als 1% V u. etwa 0,1% Mg, beide zweckmäßig mit Ni legiert, zugesetzt. Die Zusätze binden vorhandenen Schwefel u. O₂. (A. P. 1 700 460 vom 15/12. 1926, ausg. 29/1. 1929.) KÜHLING.

H. G. Flodin, Stockholm, *Chrom und Chromlegierungen*. Chromerz oder Gemische von Chrom- u. Eisenerz werden fein gemahlen, mit einem Reduktionsmittel, wie Kohle, Si, FeSi o. dgl. u. einem Bindemittel gemischt, zu Stücken geformt u. diese allmählich, gegebenenfalls absatzweise in verschiedenen Öfen, auf 800—1300° erhitzt. Die Er- zeugnisse besitzen schwammige Form. (E. P. 300 637 vom 26/10. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. Prior. 17/11. 1927.) KÜHLING.

Etablissement Métallurgique de Vienne und **Georges A. L. R. Collard**, Vienne, Frankreich, *Trennung des Platins von anderen Edelmetallen*. (D. R. P. 471 208 Kl. 40a vom 11/2. 1927, ausg. 8/2. 1929. — C. 1928. II. 1612.) KÜHLING.

Theodor Kittl, Wien, *Aufschließen schwer aufschließbarer Legierungen*, 1. dad. gek., daß sie durch Zulegieren von Leichtelementen metall. oder metalloider Natur für die Aufschließung vorbereitet werden. — 2. dad. gek., daß die durch Aufnahme von Leichtelementen vorbereiteten Legierungen in bekannter Weise als Anoden der wss. Elektrolyse unterworfen werden. — Das Verf. dient z. B. zur Aufschließung Sn enthaltender kupfer- u. antimonreicher Abfalllegierungen. (D. R. P. 471 281 Kl. 40c vom 15/7. 1927, ausg. 9/2. 1929.) KÜHLING.

R. Walter, Nürnberg, *Harte Metallmassen*. Zwecks Erhöhung ihres Härtegrades wird gesintertes W, Mo, Ta oder deren Carbide oder Nitride mit geschmolzenen Met- allen oder Legierungen von niedrigerem F. erhitzt, z. B. mit Metallen der Eisen- oder Chromgruppe oder Legierungen von Co u. Metallen der Chromgruppe, gegebenenfalls unter Zusatz von höchstens 0,5% B, Ti oder beiden. (E. P. 300 972 vom 21/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 21/11. 1927.) KÜHLING.

Gilbert Michel, Bagnaux, Frankreich, *Vorbereitung des Formsandes für den Guß leicht oxydierbarer Metalle.* (D. R. P. 471 461 Kl. 31c vom 15/10. 1924, ausg. 12/2. 1929. — C. 1927. I. 3136.) KÜHLING.

Erich Will, Hamburg, *Schutzbelag für Dauerformen*, dad. gek., daß der Grundstoff des Schutzbelags aus Kieselgur besteht, die durch ein geeignetes Bindemittel, vorteilhaft Borax oder Wasserglas, gebunden wird. — Die Kieselgur wird zweckmäßig vor der Vereinigung mit dem Bindemittel mit Säure behandelt. (D. R. P. 471 612 Kl. 31c vom 11/8. 1925, ausg. 14/2. 1929. A. Prior. 2/10. 1924.) KÜHLING.

Buckeye Steel Castings Co., übert. von: **Edward W. Campion** und **Arthur H. Dierker**, Columbus, V. St. A., *Reinigen von gebrauchtem Formsand.* Der Formsand wird zwischen 2 Flächen, von denen mindestens eine beweglich ist, einem mäßigen Reibungsprozeß unterworfen, wobei er von metall. u. anderen Beimengungen befreit wird. (A. P. 1 700 713 vom 19/2. 1927, ausg. 29/1. 1929.) KÜHLING.

P. F. M. Aubert, **A. J. P. Duval** und **H. A. M. Duval** (in Firma: **Aubert et Duval Frères**), Paris, *Metallhärtung.* Bei der Stickstoffhärtung von Metallen werden diejenigen Metallteile, welche nicht mit N_2 behandelt werden sollen, mit einem Salz, einer Salzmischung, einer Glasur oder einer Emaille bedeckt. Verwendbar sind z. B. KCl, Mischungen von $BaCl_2$, KCl, $CaCl_2$, u. NaCl, von PbO , Sand u. Borax o. dgl. Vor dem Aufbringen der Salze o. dgl. können die zu schützenden Teile mit Wasserglas überzogen werden. (E. P. 300 633 vom 24/10. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. Prior. 17/11. 1927.) KÜHLING.

Spezialfabrik für Aluminium-Spulen und -Leitungen G. m. b. H., Berlin, *Verfahren, um Drähte, Bänder, Bleche u. dgl. aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einem festhaftenden elastischen Isolierüberzug zu versehen*, dad. gek., daß die mit dem Überzug zu versehenen Gegenstände während der Behandlung mit den die Überzugsschicht erzeugenden Fl., Gasen, Dämpfen o. dgl., wie Elektrolyten, Nd. erzeugenden Bädern, oxydierenden Gasen oder Dämpfen u. dgl., einer mechan. Bearbeitung unterworfen werden. — Die Gegenstände werden z. B. hin u. her gebogen. (D. R. P. 459 722 Kl. 48d vom 23/3. 1927, ausg. 5/2. 1929.) KÜHLING.

P. Odam, Paris, *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus 5—12% Si enthaltenden Aluminiumsiliciumlegierungen. (E. P. 300 969 vom 21/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 21/11. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Immerheiser**, Ludwigshafen a. Rh.), *Entfernen von Rost an Eisenteilen*, gek. durch die Behandlung der zu reinigenden Gegenstände mit Sulfurierungsprod. von Anthracenrückständen oder Rohanthracen allein oder zusammen mit anderen organ. oder Mineralsäuren, wobei im letzteren Falle gegenüber den Mineralsäuren erhebliche Mengen des Sulfurierungsprod. vorhanden sind, gegebenenfalls gleichzeitig mit Ölen oder Fetten. — Die Entrostung erfolgt unter größter Schonung des metall. Fe. (D. R. P. 471 172 Kl. 48d vom 2/3. 1926, ausg. 8/2. 1929.) KÜHLING.

Alfred Wegrinz, *Neuere Fortschritte der Galvanotechnik.* Berlin: M. Krayn 1929. (IV, 85 S.) gr. 8°. = **Steinach u. Buchner**: *Die galvan. Metallniederschläge.* 4. Aufl. [Nur] Erg. nn. M. 5.—.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Trichloräthylalkohol aus Chloral.* Auf Lsgg. von Chloral in sek. Alkoholen läßt man Alkoholat oder Halogenalkoholate des Al oder ein Gemisch beider einwirken. — Z. B. werden 100 g Chloral, gel. in 0,2 l *Isopropylalkohol*, mit 1 g Aluminiumspänen u. etwa 0,02 g J versetzt u. hierauf 2 Stdn. am Rückflußkühler (Kühlfl. 60—65°) gekocht. Man erhält so *Trichloräthylalkohol* in einer Ausbeute von 85—90% der Theorie. (Schwz. P. 126 963 vom 21/1. 1927, ausg. 16/7. 1928. D. Prior. 19/6. 1926. Zus. zu Schwz. P. 122 061; C. 1927. II. 3106.) ULLRICH.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **William S. Calcott**, **Penns Grove** und **Herbert W. Daudt**, **Carneys Point**, *Herstellung von Tetraalkylblei*, insbesondere von *Tetraäthylblei*, durch Zugabe einer Blei-Alkali legierung in kleinen Mengen zu einem Alkylchlorid in Ggw. eines Lösungsm. — Zu 1800 Teilen *Athylchlorid* in einem Autoklaven werden bei 70° 2000 Teile einer Legierung bestehend aus 10% Na u. 90% Pb innerhalb 2—4 Stdn. eingetragen u. nachher wird die Rk.-M.

weitere 4 Stdn. bei 70° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 30° wird das unveränderte Äthylchlorid abdest. u. die Rk.-M. in W. gegeben, worauf das Bleitetraäthyl mit W.-Dampf abdest. Evtl. wird das Chloräthyl vor der Rk. mit Kerosin verd. (A. P. 1 692 926 vom 15/10. 1927, ausg. 27/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Säureanhydriden* durch Erhitzen des Vinylesters einer aliphat. oder aromat. Carbon-säure evtl. unter Einleiten eines indifferenten Gasstromes u. in Ggw. von Katalysatoren, die Paraldehyd in Acetaldehyd verwandeln, unter Abspaltung von Acetaldehyd. — 344 Teile *Vinylacetat*, 240 Teile Essigsäure u. 2 Teile H₂SO₄ werden zum Sieden erhitzt u. der gebildete CH₃·CHO wird dabei fraktioniert abdest. Sobald die Aldehydentw. aufgehört hat, wird das *Essigsäureanhydrid* durch fraktionierte Dest. vom unveränderten Vinylacetat u. von dem als Nebenprod. entstandenen Äthylidendiäcetal getrennt. — Bei Verwendung von Vinylacetat u. Propionsäure entsteht ein gemischtes Säureanhydrid, *Essigsäure-Propionsäureanhydrid*, ebenso aus Vinylbutyrat u. Essigsäure das *Buttersäure-Essigsäureanhydrid*. (E. P. 288 549 vom 5/4. 1928, Auszug veröff. 7/6. 1928. D. Prior. 11/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

A. R. Frank und N. Caro, Berlin, *Blausäure*. Beim Verf. gemäß dem Hauptpatent werden die verwendeten Erdalkaliverbb. durch Verbb. des Zn ersetzt. Zweckmäßig werden kleine Mengen von Schwermetallen, wie Cu oder Ag, oder Verbb. dieser Metalle zugesetzt. Die Kontaktmassen können mittels Wasserglases o. dgl. geformt werden. (E. P. 301 093 vom 24/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 24/11. 1927. Zus. zu E. P. 282 379; C. 1928. I. 1711.) KÜHLING.

Georges Mignouac, Frankreich, *Darstellung von primären Aminen*, dad. gek., daß N-Verbb. wie *Oxime* oder *Nitrile* unter Verwendung von *Essigsäureanhydrid* als Lösungsm. mit H₂ unter Zusatz eines in Anhydrid unl. Katalysators wie Ni, Co, Cu reduziert werden. Hierbei entstehen in guter Ausbeute die Acetyllderiv. der primären Amine. — Z. B. wird *Acetonitril* in reinem Essigsäureanhydrid gel. u. unter Zusatz von Ni (durch Red. des Carbonats dargestellt) mit H₂ behandelt. Nach beendeter H-Aufnahme wird vom Katalysator abgetrennt u. die Lsg. im Vakuum dest., wobei bei 100 bis 102° (13 mm) fast reines *Äthylacetamid* übergeht. — *Propionitril* liefert in gleicher Weise *Propylacetamid*, Kp.₁₃ 105—106°, Kp.₇₆₀ 222—225°. — Das aus *Capronitril* erhaltene *Caprylacetamid* sd. bei 147—149° (18 mm). — *Benzonitril* liefert *Benzylacetamid*, F. 60 bis 61°, Krystalle aus Ä. — Das aus *Benzaldoxim* bei 45° unter Anwendung von Druck erhaltene Acetylderiv. sd. bei 150—161° (unter 3 mm Druck). — *Acetophenoxim* liefert *α-Phenyläthylamin*. — In gleicher Weise wird *Benzophenoxim* reduziert. — Das Verf. liefert gleich gute Ausbeuten wie das im E. P. 282083 (C. 1929. I. 1046) beschriebene (F. P. 647 090 vom 23/5. 1928, ausg. 20/11. 1928.) ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **William S. Calcott und Herbert W. Daudt**, Penns Grove, New Jersey, *Herstellung reiner Benzoatlösungen* aus unreinen Lsgg. von benzoesauren Salzen, die aus Phthalsäure hergestellt wurden, durch Behandlung in wss. Lsg. mit Alkalipermanganat, wodurch die Verunreinigungen oxydiert werden, u. nachträgliches Erhitzen mit akt. Kohle. — 200 Teile einer 10 bis 20% ig. wss. Alkalibenzoatlsg., erhalten aus Alkali u. roher Benzoesäure, werden 5 bis 15 Min. bei 80—95° mit KMnO₄ erhitzt u. dann werden 5 bis 10 Teile akt. Kohle zugesetzt u. die Lsg. weitere 15 bis 30 Min. erhitzt. (A. P. 1 692 927 vom 13/9. 1924, ausg. 27/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Ester von Dicarbonsäuren*, insbesondere von Phthalsäure, durch Einw. von 1 Mol. Dicarbonsäure u. 2 Moll. Äthylenoxyd oder dessen Homologen, evtl. in Ggw. eines Lösungsm. u. (oder) eines Halogenwasserstoffsalzes oder einer organ. Säure. — Gleiche Teile Äthylenoxyd u. fein pulverisierte *Phthalsäure* werden im Autoklaven auf 60—65° erhitzt u. diese Temp. wird durch Kühlen bis zur Beendigung der Rk. gehalten. Das Rk.-Prod. wird in der gleichen Menge W. gel., mit Kohle gereinigt u. filtriert. Nach dem Abdest. des W. im Vakuum bleibt eine hochviscose, geruchlose u. fast farblose Fl. zurück. In 2 Teilen dieser Fl. wird 1 Teil Phthalsäure suspendiert u. Äthylenoxyd bei 60—70° eingeleitet. Sobald die Phthalsäure in Lsg. gegangen ist, werden weitere Mengen Phthalsäure zugesetzt u. Äthylenoxyd bis zur neutralen Rk. eingeleitet. Das Prod. wird mit W. verd. u. wie vorher aufgearbeitet. — Evtl. werden 1% Na-Phthalat oder 0,5% NaCl vor dem Einleiten des Äthylenoxyds zugegeben. — Ein Gemisch von 1 Teil *Bernsteinsäure* u. 1 bis 1,5 Teilen Äthylenoxyd wird in gleicher Weise behandelt — oder 1 Teil *Weinsäure* wird in 2 Teilen eines Prod., das aus 1 Teil Weinsäure u. 1

bis 1,5 Teilen Äthylenoxyd hergestellt wurde, suspendiert unter Zusatz von 0,2—0,5% NaCl. (F. P. 647 513 vom 20/1. 1928, ausg. 26/11. 1928. D. Prior. 2/2. u. 11/2. 1927. E. P. 302 041 vom 28/11. 1927 u. 6/7. 1928, ausg. 3/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Alphons Otto Jaeger**, Crafton, Pennsylvania, *Trennung der Benzoesäure von Phthalsäure* bei einer Temp., bei der die Benzoesäure flüchtig ist, sich aber noch kein Phthalsäureanhydrid bildet, unter Durchleiten der Dämpfe von organ. Fl., in denen die Benzoesäure sich löst. — Ein wasserhaltiges Gemisch von 85% Benzoesäure u. 15% Phthalsäure wird auf 125—150° erhitzt u. Bzl.-Dampf durchgeleitet. Durch fraktionierte Kondensation der abziehenden Dämpfe wird die abdest. Benzoesäure von den Bzl.- u. W.-Dämpfen getrennt. Anstatt Bzl. wird auch Toluol, CCl₄, Gasolin oder Petroläther etc. unter entsprechender Änderung der Temp. verwendet. — An Stelle der Dämpfe von organ. Fl. kann auch W.-Dampf verwendet werden, indem z. B. die h. Fl. mit dem W.-Dampf in einer Rk.-Kammer von 170° zerstäubt wird, wobei die Phthalsäure sich kondensiert u. die Benzoesäure mit dem W.-Dampf weggeführt wird; beim Abkühlen der Dämpfe bis oberhalb des Kp. des W. scheidet sich die Benzoesäure aus u. der W.-Dampf wird überhitzt u. wiederverwendet. (A. P. 1 694 124 vom 17/10. 1927, ausg. 4/12. 1928. A. P. 1 686 913 vom 18/10. 1927, ausg. 9/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Selden Co., Pittsburgh, übert. von: **Frank A. Canon** und **Chester E. Andrews**, *Herstellung von Phthalsäureanhydrid* durch katalyt. Oxydation von Naphthalin mittels O₂-haltiger Gase bei 400—450° unter Verwendung eines fl. Wärmeaustauschmittels, bestehend aus 75% Hg u. 25% Cd. Die Legierung ist bei 100° fl. u. siedet bei ca. 400° u. ist als gutes wärmeabführendes Mittel bei der vorliegenden exothermen Rk. geeignet (A. P. 1 689 860 vom 20/6. 1922, ausg. 30/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, Frankreich, Seine, *Reinigung von rohem Phthalsäureanhydrid*, das durch katalyt. Oxydation von Naphthalin erhalten wurde. Zunächst wird das Prod. dest. u. dabei von einem Teil der Verunreinigungen, die als Harz zurückbleiben, befreit u. dann wird das Destillat in der halben Gewichtsmenge Toluol, Xylol oder Solventnaphtha oder in einem Gemisch derselben bei 110° gel. Nach dem Auskrystallisieren wird das gereinigte Anhydrid abgesaugt. In dem Lösungsm. bleiben die Verunreinigungen, insbesondere Naphthalin, α -Naphthochinon, Phthalsäure u. Benzoesäure gel. (F. P. 648 163 vom 13/5. 1927, ausg. 6/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

Selden Co., V. St. A., *Reinigung von Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen*, insbesondere nahe dem Kp., mit oder ohne Druck u. mit oder ohne Katalysatoren, die eine Kondensation u. Polymerisation begünstigen, evtl. in Ggw. von überhitzten Dämpfen. — 1000 kg techn. Phthalsäureanhydrid, erhalten durch Oxydation von Naphthalin mit Luft in Ggw. von Katalysatoren bei 370—420°, werden unter Rückflußkühlung auf 284,5° ca. 6 Stdn. erhitzt; beim fraktionierten Destillieren geht reines Anhydrid über. Beim Arbeiten bei 1—3 at Druck genügen 4 Stdn. Der Verlust beträgt 5—10%. Der Kondensator ist evtl. mit einem Katalysator aus Bimsstein mit MnO₂ angefüllt, wobei nach 2-std. Kochen unter Rückfluß das gereinigte Phthalsäureanhydrid abdest. An Stelle die Dämpfe mit dem Katalysator in Berührung zu bringen, können auch die Katalysatoren, z. B. AlCl₃, ZnCl₂ oder akt. Kohle mit dem geschmolzenen Anhydrid zusammengebracht werden. — Techn. Phthalsäureanhydrid wird beim Kp. desselben in einem Kessel, der von einem Metallbad umgeben ist, bei 3—5 at $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt u. dabei werden überhitzte Anhydriddämpfe in das geschmolzene Anhydrid eingeleitet. Nachher dest. reines Anhydrid ab. (F. P. 647 880 vom 14/1. 1928, ausg. 3/12. 1928. A. Prior. 8/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte aus Naphthalin und Naphthalinderivaten*. An Stelle von Äthylen werden nach dem Verf. des Hauptpatents olefinhaltige Gase, wie Ölgase oder Crackgase, zur Kondensation verwendet. — Z. B. wird ein von H₂S freies, getrocknetes Gas, bestehend aus 30% Olefinen, 20—25% Äthylen u. Homologen des Äthylens, bei 80° u. 20—30 at mit geschmolzenem Naphthalin, dem 3% AlCl₃ zugesetzt sind, behandelt. Man erhält so aus 128 Tln. Naphthalin 150 Tln. naphthalinfreies Öl u. 28 Tln. unverändertes Naphthalin. Die Öle bestehen aus Homologen des Naphthalins u. sind gute Brennstoffe. (E. P. 273 665 vom 5/5. 1927. Auszug veröff. 24/8. 1927. D. Prior. 30/6. 1926. Zus. zu E. P. 265 601; C. 1928. II. 3061.) ULLRICH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

W. Seck, *Über das Hydrosanverfahren*. Als wesentlich wird die Schaffung kolloider Systeme hingestellt ohne Beseitigung oder stöchiometr. Bindung des schädlichen Kalks. (Melliands Textilber. 10. 40—41. Jan. Augsburg-Pfersee.) SÜVERN.

H. Bauch, *Die Bedeutung der Chloraminbildung beim Bleichen*. (Schluß zu C. 1929. I. 1403.) Aus mitgeteilten Verss. wird geschlossen, daß die Bldg. von Chlor-weißverb. auf der Faser nicht gefährlich ist, da nach längerer Zeit ein Angriff der Faser oder eine Beeinträchtigung des Bleichgrades nicht festzustellen war. Entchloren der Ware bleibt wünschenswert. Zum Entchloren eignet sich NaHSO_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nicht aber H_2O_2 , da es in neutraler k. Lsg. die Chloramine nicht zerstört. Das übliche Vorkochen setzt die Menge der Eiweißverb. sehr herab. Nicht unbedenklich sind Chloraminreste bei längerem hohen Erhitzen, unter Umständen scheint Säurewrkg. einzutreten, bei üblicher Arbeitstechnik ist aber die Fasergefährdung nicht so groß wie vielfach vermutet wurde. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 43. 523—27. Dez. 1928.) SÜVERN.

—, *Fortschritte der Farbstoffsynthese, Färberei und Appretur*. Besprechung einiger engl. u. amerikan. Patente. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 32—33. 9/1.) SÜVERN.

—, *Apparatfärberei*. Die wesentlichen Arten der Färbapp. u. die Punkte, die beim Arbeiten mit Netz- oder Lösungsm. zu beachten sind, sind besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 31. 9/1.) SÜVERN.

Franz Weiß, *Über die Verwendung des Traubenzuckers beim Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Angaben über das Glykoseverf. nach SCHLIEPER u. BAUM, das Glykose-Carbonatverf. der F a r b e n f a b r i k e n v o m FRIEDR. BAYER & Co., den Zusatz von Glykose bei dem JEANMAIRESchen Verf., die Red. von S-Farbstoffen, das Vorpräparieren mit Glykose beim Drucken mit S-Farbstoffen, das Verf. von RIBBERT, Glykose den Indanthrenblau-RS-Hydrosulfitküpen zuzusetzen u. über Verss. beim Färben von Rippen mit Indanthrenfarbstoffen durch Glykosezusatz das Durchfärben zu fördern. Beim Färben tier. Fasern mit S-Farbstoffen schützt Glykose gegen die schädigende Wrkg. des Na_2S . (Melliands Textilber. 10. 59—60. Jan.) SÜV.

Guido Ziersch, *Untersuchungen an Naphthol AS-Färbungen*. (Vgl. SCHWEN, C. 1928. II. 1492.) In Übereinstimmung mit früheren Angaben wurde gefunden, daß lediglich eine gewisse Quellungsmöglichkeit der Baumwollfaser u. die Ggw. feuchter Hitze Voraussetzungen für die Farbstoffkondensation, die Seifen- u. Na_2CO_3 -Zusätze im Nachbehandlungsbad aber ohne Einw. auf die Farbtonänderungen sind. Bei der Farbtonverschiebung handelt es sich nur um physikal., nicht aber chem. Veränderung des Farbstoffs auf der Faser. (Melliands Textilber. 10. 56—57. Jan. Dresden.) SÜV.

Wilhelm Kegel, *Der Rauheffekt im Textildruck*. Angaben über verschiedene durch Rauhen beim Drucken erzielbare Effekte. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 31—32. 9/1.) SÜVERN.

—, *Vorschrift über ein Türkischrot-Verfahren*. Genaue Vorschrift für ein Gemischtrot (vereinfachtes Altrot) in 3 Ölzügen. (Ztschr. ges. Textilind. 31. 832—34. 21/11. 1928.) SÜVERN.

Jorre, *Notizen über das Entschlichten, Waschen, Bleichen und Färben von Celluloseacetatseide. Das Entbasten von Naturseide in Gegenwart von Acetatseide*. (Forts. zu C. 1929. I. 441.) Das Arbeiten mit den Ionaminen ist beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 1261—65.) SÜVERN.

R. Fischer, *Weiß ätzbare schwarze und marineblaue Färbungen auf reiner Acetatseide*. Eine diazotierte u. mit Entwickler ON entwickelte Grundfärbung von Cellitazol B (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft) wird auf frischem Bade mit geeigneten ätzbaren Farbstoffen, z. B. Cellitechtgelb R u. Cellitechtrot BB auf Marineblau oder Schwarz nuanciert. Derartige Färbungen sind rein weiß ätzbar. (Melliands Textilber. 10. 45. Jan.) SÜVERN.

Georg Rudolph, *Indanthrene für die Kleiderfärberei*. Die Arbeitsweise mit den Indanthrenfarbstoffen ist beschrieben. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 14—15. 6/1.) SÜVERN.

Walter Brehme, *Neuere Beizenfarbstoffe für Baumwolldruck*. Die Azoldruckfarben der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft zeichnen sich durch eine für Cr-Beizenfarbstoffe teilweise sehr gute Echtheit aus. Druckvorschriften u. Muster. (Melliands Textilber. 10. 47—49. Jan.) SÜVERN.

W. Herbig, *Über den Sulfurierungsgrad von Ricinusölsulfonaten. Bemerkung zu der Abhandlung von Albert Landolt über „Netzmittel“*. (Vgl. C. 1928. II. 1941.) Die

Aufstellung der Sulfurierungsgrade erscheint unnötig. Klarer kennzeichnen lassen sich die Öle durch Umrechnung des gebundenen SO₂ auf % Ricinolschwefelsäure. (Melliands Textilber. 10. 47. Jan.) SÜVERN.

Paul Kraus, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel*. (Vgl. C. 1928. I. 2461.) Ein neuer bas. Farbstoff für Baumwolle u. Seide ist das *Setolichtblau 2B konz.* der J. R. GEIGY A.-G., Basel, neue Wollfarbstoffe derselben Firma sind *Erioechtcyaningrün EN*, *Erioanthracenreinblau G*, *Novazolsäureblau GL* u. *Polarbrillantrot 3B konz.* In Musterkarten zeigt die Firma Eclipsfarbstoffe auf Baumwollgarn, Saisonfarben auf Wolltuch, mit Säurefarbstoffen hergestellt, sie behandelt ferner in dem ersten Band einer Rezeptbuchreihe die Wollfärberei. — *Direktbrillantrosa B u. 3B*, neue substantive Baumwollfarbstoffe der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel geben besonders lichtechte, klare Färbungen. Ein röteres Braun als eine frühere Marke ist *Chlorantlinlichtbraun 3RL* derselben Firma. *Diazoechtgrün GL* gibt mit Naphthol entwickelt lebhaftere Grünfärbungen auf Baumwolle u. Kunstseide. Ein neuer S-Farbstoff derselben Firma ist *Pyrogenindigo GK*. Neue bas. Farbstoffe für Baumwolle u. Seide sind *Patentphosphin A, GG, G, M u. R*. Eine Liste besonders echter Ciba-Cibanonfarbstoffe wurde veröffentlicht. Neue Farbstoffe sind *Cibanongoldorange GN in Pulver u. G in Teig dopp.*, *Cibanonorange 2R*, *Cibanonbraun BG u. GR* sowie *Cibanonolive RR*. Ein neuer Diazotierfarbstoff für Acetatseide ist *Cibaceldiazoschwarz BN in Teig dopp.* *Säureechtjuchsin ARR* dient zum Färben von Wolle u. Seide. Neue saure Wollfarbstoffe sind *Alizarinechtblau BBG*, *Alizarinsaphirblau 3G*, *Tuechchtbrillantrot 2B u. 4B* sowie *Neolanviolett 3R*. Musterkarten zeigen *Chromdruckgrau B* auf Baumwolle, *Neolanmarineblau* auf Herrenstoff u. *Patentphosphine* auf Leder. — Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft brachte in *Benzolichterorange G u. Siriusgrün BL* neue Direktfarbstoffe für Baumwolle u. Kunstseide. *Diazanilorange RR* gibt mit Naphthol entwickelt wasch- u. schweißechte Töne, *Benzoechtkupferblau* nachgekupfert lichtechte Färbungen. Musterkarten der Firma zeigen Saisonfarben für Frühjahr 28 mit Siriusfarben hergestellt, Benzidin-farben auf Baumwollstück, stückfarbige Baumwoll- u. Halbwollgewebe mit Effekten aus reserviertem Baumwollgarn. Neue echte Küpenfarbstoffe sind *Indanthrenmarineblau R i. Tg.* u. *Indanthrendirektschwarz RB i. Tg.* Indanthren, Ein Auskunfts-buch für jedermann, eine Liste der für Chlor-Sauerstoffbleichmethoden geeigneten Indanthrenfarbstoffe, Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollgarn, I. Grundfarben, sind Veröffentlichungen über diese Farbstoffklasse. Indanthrenechte Färbungen auf Baumwollgarn zeigen Färbungen mit Naphthol AS, Türkischrot, Indocarbon CL u. Anilin-oxydationsschwarz. Weitere Musterkarten zeigen indanthrenechte Naphthol-AS-Kombinationen, Saisonfarben für Herbst u. Winter 28/29, auch auf Wolle, Algalfarbstoffe auf Baumwollgarn, Modetöne mit Palatinechtfarben auf Wollgabar-dine, Palatinecht-farben auf Wollgarn, waschechte Färbungen auf Wollgarn mit Säurefarbstoffen, Sirius-farbstoffe auf Halbwollstück, schweißechte Färbungen auf Futterstoff mit schwarzer Baumwollkette, gangbare Färbungen u. Modefarben auf Wollstück, Indigosol O u. OR auf Wolle, leichte Wollseidengewebe, gefärbt mit Egalisierungsfarbstoffen, Siriusfarbstoffe auf Halbseide, Indocarbon CL konz. auf unbeschwerter Seide, Indigosolknotzungen auf Seide u. Indigosolfärbungen auf unbeschwertem Seidenstück, Anilin- u. Alizarin-farbstoffe auf Sn-beschwerter Seidenstückware, Unifärbungen auf Wollstoff mit Vis-coseide, Indanthrenfarbstoffe auf Kunstseidenstrang. Neue Kattundruckfarbstoffe sind *Azoldruckorange R*, *Pigmentschwarz für Druck i. Tg.*, *Rapidechtgelb 2GH i. Plv.*, *Indanthrendruckblau R i. Tg.* u. *Algalbrillantgrün BK i. Tg.* Ein neuer S-Farbstoff ist *Immedialdirektblau RL hoch konz.* Neue sauer färbende Wollfarbstoffe von zum Teil hervorragend guten Echtheitseig. sind *Sulforhodamin 3B*, *Alizarindirektblau AR*, *Amidonaphtholbraun 3G*, *Brillantindocyanin G*, *Guineabraun GR*, *Palatinechtgelb GRN*, *Palatinechtviolett 3RN*, *Supraminviolett R u. Walkgelb H5G*. *Supranolorange RR*, *Supranolrot BB u. Supranolbordo B* sind W.-, wasch- u. walkechte Säurefarbstoffe für Wolle. *Säurechromblau E* gibt nachchromiert auf Wolle ein echtes Dunkelblau. *Palatinechtmarineblau RNO* auf Wollstoffen wird an Mustern aus der Praxis gezeigt. *Seidengelb GF* ist ein neuer Seidenfarbstoff. Eine Ätzbarkeitstabelle der Farbstoffe für Seidenstück wurde veröffentlicht. Neue Farbstoffe zum Färben u. Drucken von Acetatseide sind *Cellitonorange GR i. Tg.* u. *Cellitonechtblaugrün B i. Tg.* Für die neuen Farbstoffe ist eine Tabelle der Farbtonmessungen beigelegt.

Die Chemische Fabrik Grünau schildert die Anwendung des *Egalisals* in der Wollfärberei, der Kunstwollindustrie u. der Hutfabrikation. Ferner die An-

wendung des Egalisals u. *Nutrilans* in der Erneuerungsfärberei u. des *Nutrilans* in der Woll- u. Wollgarnwäsche. — Als Hilfsmittel für Wollwäscherei empfiehlt die J. R. GEIGY A.-G. *Erioplynon*. — *Echtschwarzsatz K* ist ein neues Färbesalz der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für tiefe Schwarzfzöne mit Naphtholen der AS-Reihe. *Katanol W* schützt tier. Fasern gegen das Aufzöhen der Baumwollfarbstoffe. *Katanol WL* bräunt die Ware nicht am Licht. *Leonil* in der Carbonisation wird in einer Broschüre behandelt, ebenso *Nekal BX trocken*. *Ramasit I* wird für Schlichterei u. Appretur empfohlen, *Ramasit WD konz.* zum Wasserdichtmachen. *Setamol WS* erleichtert beim Färben von Wolle mit Seideneffekten das Weißbleichen der Effekte. (Ztschr. angew. Chem. 42. 43—45. 12/1.) SÜVERN.

Ernst Wippermann, *Altes und Neues über Anilinschwarz*. Ein mol neu gestattet ohne Beeinträchtigung der Nuance eine Ersparnis an Anilinsalz u. Chemikalien, wodurch auch ein gewisser Faserschutz erreicht werden kann. Das Schwarz ist aber nicht unvergrünlich. Nach TSCHILIKIN soll die Menge des Anilinöls auf das Doppelte u. mehr erhöht werden, um den schädlichen Einfluß der Mineralsäure beim Dämpfen zu beheben. Das *Kollamin* der Firma FELIX SAGER, Mannheim, beseitigt die Gefahr der Faserschwächung u. liefert ein unvergrünliches Schwarz, es ermöglicht auch die Herst. von Anilinschwarz auf Naturseide u. Halbseide. (Melliands Textilber. 10. 41—42. Jan.) SÜVERN.

—, *Technische Notizen über Farblacke*. II. *Fällmittel, Farbstoffe und Anwendungsweisen der Produkte*. (Vgl. C. 1929. I. 1273.) Die Verwendung der gebräuchlichsten Fällungsmittel, die Auswahl der Farbstoffe u. die Farblacke für Ölfarben u. Firnisse, für typograph. u. lithograph. Farben, für Papierüberzüge u. für Leimfarben ist besprochen. (Chem. Age 20. Dyestuffs Monthly Suppl. 6—7. 12/1.) SÜVERN.

V. G. Jolly, *Pigment und Bindemittel*. I. II. *Kräftewrkgg. in Pigment u. Paste*. Standölrwrg. Benutzbarkeitsgrad. Lagern u. Streichbarkeit. Emaillie u. Nitrolacke. Für das Anreiben der Pigmente mit den Bindemitteln bestehen Beziehungen zwischen den Kohäsionskräften, der Ggw. gel. Gase, Schwerkkräfte der Mühle u. Flächenverhältnis der einzelnen Teilchen u. der Fl. Benetzende u. nicht benetzende (polare u. nichtpolare) Öle. Erfolg des Lagernlassens durch längere Zeit ist möglicherweise von der Bldg. kleiner Mengen Benetzungssubstanzen abhängig. Einfluß von Benetzungssubstanzen (neutrale Metallsifen) auf Pigmentteile. Bindemittel zum Anreiben der Pigmente für Nitrolacke. Nachgibigkeitskoeffizient. Konsistenz einer Farbe, bedingt durch Viscosität des Bindemittels, relatives Verhältnis zwischen Pigment u. Bindemittel. Nachgibigkeitswert u. Beweglichkeit. (Farbe u. Lack 1929. 40. 64—65. 6/2. Oil & Colour Trades Journal [London] 74. 1181—83.) KÖNIG.

Martin Seidel, *Über Eisenoxydfarben*. I. II. *Natürliche Eisenoxydverb. u. deren Mikrobilder in gemahlenen Zustände, im durchfallenden, reflektierten u. polarisierten Licht direkt u. in Öl, rein oder mit Zinkweißkreide vermischt*. Quellende Wrkg. von W. auf den Ölfilm von Eisenoxydanstrichen. Künstliche Eisenoxydrote. Eindicken von Leim- u. Lackfarben aus alkal. Eisenoxydrot mit Geh. an freiem Kalk u. Beseitigung dieser Eig. durch Neutralisieren. (Farbe u. Lack 1928. 506—08. 5/30 bis 532.) KÖNIG.

Otto Merz, *Über den Einfluß des Lichtes beim Abtönen. Verwendung von künstlichem Licht*. Schwierigkeiten beim Abtönen von Farben, besonders Nitrolackfarben durch die Trockenzeit, sowie nicht gleichbleibende Beleuchtung bei Farbtonvergleichen. Physikal.-opt. Grundlagen; Erwärmung bei Lichtabsorption. Tabellar. aufgezeichnete Ergebnisse von Vergleichsverss. im direkten Sonnenlicht, im diffusen Tageslicht u. mit der Naturlichtlampe. Es wurden beliebige Aufstreichvorlagen mit Gegenmustern unter Celluloid oder Nitrolackschicht verglichen, wobei die Ergebnisse im direkten Sonnenlicht in allen Fällen mit der Naturlichtlampe prakt. übereinstimmten, während diffuses Tageslicht teils starke Abweichung ergab. (Farben-Ztg. 34. 1117—19. 9/2. Berlin-Neukölln.) KÖNIG.

A. Klughardt, *Eine Abänderung der Glanzmeßmethode*. (Vgl. C. 1928. I. 2757. C. 1929. I. 148.) Es wurde eine etwas abweichende Glanzzahl aufgestellt, die einer Umkonstruktion der Glanzzippe Rechnung trägt u. die Ausrechnung möglichst einfach gestaltet. (Seide 34. 13—15. Jan.) SÜVERN.

Hans Wolff, W. Toeldte u. G. Zeidler, *Beitrag zur Anstrichprüfung*. Anstrichprüfung durch Berieseln mit Sand von 0,5—1 mm Korngröße u. Feststellung des Abschiffgrades, wodurch eine sichere Klassifizierung von Lackierungen möglich ist. Ermittlung der Durchlässigkeit einer Anstrichschicht für W. mittels elektr. Messungen

des Stromes, der eine auf dem Anstrich verschiebbare Quecksilberschicht durch die Korrosionen passiert. Der festgestellte Wert ist nicht als alleiniges Maß zu gebrauchen, jedoch als zuzügliches Element bei der Bewertung verwendbar. (Farben-Ztg. 34. 1179—81. 16/2. Berlin.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben mit kalkempfindlichen Küpenfarbstoffen*. Man setzt den Farbstoffen oder den Farbbädern H_3PO_4 oder ihre l. Salze zu. Man vermischt Brompyranthron mit $(NH_4)_2H_2PO_4$ oder Trichloranthrachinondihydroazin mit Na_2HPO_4 . (E. P. 301 166 vom 15/10. 1927, ausg. 20/12. 1928.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Bartholomäus Vossen**, Höchst a. M., *Färben von Leder mit sauren Azofarbstoffen*. (A. P. 1 690 318 vom 23/1. 1926, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 3/2. 1925. — C. 1927. I. 523 [F. P. 609904].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färberei-Präparate zum Färben von Celluloseestern*. Zum Färben von gemischten Geweben aus Celluloseacetatseide u. Wolle, Baumwolle, natürlicher Seide usw. verwendet man Mischungen aus einer diazotierbaren Base zum Färben von Celluloseacetatseide u. einem Woll- oder Baumwollfarbstoff u. einem Netzmittel. Zum Färben eines Gewebes aus Wolle u. Celluloseacetatseide verwendet man eine Mischung von l-Naphthylamin, dem Na-Salz der Butylnaphthalinsulfosäure u. Sambesischwarz D., diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit einem Gemisch von 2,3-Oxynaphthoesäure u. m-Toluylendiamin. Man erhält auf beiden Fasern ein tiefes Schwarz. Ein Gewebe aus Baumwolle u. Celluloseacetatseide wird mit einer Mischung von Dianisidin, dem Na-Salz der Butylnaphthalinsulfosäure u. Diaminschwarz BH gefärbt, auf der Faser diazotiert u. mit 2,3-Oxynaphthoesäure entwickelt; beide Fasern werden dunkelblau gefärbt. (E. P. 299 787 vom 30/10. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. Prior. 31/10. 1927.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Feste, trockene Farbstoffpräparate zum Färben von Celluloseacetat*. Man dispergiert die Farbstoffe mit Saponin oder den Kondensationsprodd. aus CH_2O u. Naphthalinsulfonsäuren in W. u. trocknet unter Zusatz von Sulfitcelluloseabläuge als Schutzkolloid. Die Präparate liefern mit W. feine Emulsionen, aus denen Celluloseacetatseide gefärbt werden kann. (E. P. 300 299 vom 9/8. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotiertes Dichloranilin mit einer 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonsulfonsäure, die im Arylkern wenigstens ein Halogenatom enthält. Die Farbstoffe färben Wolle u. Seide aus saurem Bade gelb, sie können auch zur Farblackherst. verwendet werden. Man vereinigt diazotiertes 2,5-Dichloranilin mit 1-[2'-Chlor-5'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. (E. P. 301 096 vom 24/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 24/11. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eugen Glietenberg** und **August Sigwart**, Leverkusen b. Köln a. Rh.), *Darstellung von unlöslichen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 470 651 Kl. 22a vom 4/12. 1926, ausg. 24/1. 1929. — C. 1929. I. 580 [F. P. 645 066].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 470 502 Kl. 22b vom 24/12. 1926, ausg. 18/1. 1929. — C. 1928. I. 1720 [E. P. 282 629].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Karl Holzach**, Ludwigshafen a. Rh., und **Richard Metzger**, Heidelberg, Deutschland, *Monoazofarbstoffe für Celluloseacetatseide*. (A. P. 1 690 900 vom 3/1. 1927, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 23/1. 1926. — C. 1928. I. 260 [D. R. P. 450 920].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., Frank William Linch und Ernest Harry Rodd, Manchester, *Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen*. Man kondensiert Tetraalkyldiaminobenzophenone mit aromat. Chlorverb., wie Chlorbenzol, Chlortoluole, Chlorxylole, Chlornaphthaline usw., bei etwa 60° in Ggw. von Alkalimetallen u. Bzl. Man kondensiert Michlers Keton mit 4-Chlor-m-xylol in Bzl. unter Zusatz von Na-Draht bei 60°, nach dem Entfernen des Lösungsm. löst man das Carbinol in einer h. Lsg. von Oxalsäure in W., filtriert, konzentriert u. läßt krystallisieren. (E. P. 301 193 vom 17/11. 1927, ausg. 20/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von sauren Wollfarbstoffen aus Naphthalinderivaten*. Man läßt NH_3 oder ein aliphat. oder aromat. Amin auf Sulfo-, Nitrosulfo-, Aminosulfo- oder Sulfaminsäuren des Naphthalsäure-

anhydrids einwirken, oder man führt die Einw.-Prodd. von Naphthalsäureanhydrid oder seinen Derivv. mit NH₃, aliph. oder arom. Amin in die Sulfosäuren oder Sulfaminsäuren über, oder man kondensiert Naphthalsäureanhydrid oder seine Derivv. mit sulfonierten Aminen. Beim Erhitzen von *4-Sulfamino-1,8-naphthalsäureanhydrid* mit W. u. *o-Phenylendiamin* entsteht ein Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade orange-gelb färbt. Verwendet man an Stelle des *o-Phenylendiamins Anilin*, so erhält man einen Wolle rein gelb färbenden Farbstoff. Beim Erhitzen mit NH₃ im Autoklaven erhält man ebenfalls einen gelben Farbstoff. *4-Aminosulfo-1,8-naphthalsäureanhydrid*, erhältlich durch Sulfonieren von 4-Amino-1,8-naphthalsäureanhydrid mit Monohydrat, liefert beim Kochen mit W. u. *o-Phenylendiamin* einen Wolle orange färbenden Farbstoff, der entsprechende Farbstoff aus NH₃ färbt Wolle gelb. *4-Amino-1,8-naphthalimid*, erhältlich durch Einw. von NH₃ auf 4-Amino-1,8-naphthalsäureanhydrid, gibt beim Sulfonieren einen Wolle gelb färbenden Farbstoff; ebenso färbt der Farbstoff aus *4-Amino-1,8-naphthalphenylimid*, Chlorsulfonsäure u. Pyridin Wolle gelb; ähnliche Farbstoffe erhält man aus *4-Amino-1,8-naphthaläthylimid* u. *3-Amino-1,8-naphthalmethylimid*. Beim Kochen von 4-Amino-1,8-naphthalsäureanhydrid mit W. u. dem Na-Salz des 4-Toluidin-3-sulfosäure entsteht ein Wolle gelb färbender Farbstoff. Der Farbstoff aus 4-Aminosulfo-1,8-naphthalsäureanhydrid u. *p-Toluidin* färbt Wolle grünstichig gelb. (E. P. 299 721 vom 29/10. 1928, Auszug veröff. 28/12. 1928. Prior. 29/10. 1927.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., England, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*. Dialkylaminoanthrachinonderivv. werden durch Erhitzen mit konz. H₂SO₄ auf Temp. über 150° in die entsprechenden Monoalkylaminoverbb. übergeführt. — Z. B. wird *1,4-Tetramethyldiaminoanthrachinon* mit 100%ig. H₂SO₄ 1 Stde. auf 180—220° erhitzt. Bei Ggw. von H₃BO₃ erfolgt die Rk. schon bei 130°. Das Reaktionsprod. wird durch Verd. mit W. abgeschieden u. kann aus A. umkrystallisiert werden. Es löst sich in w. verd. NaOH-Lsg. mit purpurner, in 100%ig. H₂SO₄ mit brauner Farbe, die auf Zusatz von H₃BO₃ blaurot wird. *Acetatseide* wird bläulichviolett angefärbt. (F. P. 645 999 vom 8/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. E. Prior. 13/12. 1926.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh., Fritz Helwert, Mannheim, und Arthur Krause, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Anthrachinonderivaten*. (D. R. P. 470 503 Kl. 22b vom 28/1. 1927, ausg. 18/1. 1929. Zus. zu D. R. P. 469 135; C. 1929. I. 810. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 292 897].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Duisberg, New York, Winfrid Hentrich, Ludwig Zeh, Wiesdorf, und Fritz Baumann, Leverkusen), *Darstellung von Sulfaminsäuren der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man Aminoanthrachinone oder ihre Derivv. in Ggw. von NH₃ oder primären Aminen sulfoniert. — 2-Aminoanthrachinon wird in Nitrobenzol unter Kühlen mit HSO₃Cl versetzt n. dann mit Anilin verrührt; das abgeschiedene Anilinsalz wird durch NaOH in das Na-Salz der *Anthrachinon-2-sulfaminsäure* übergeführt. 1,4-Diaminoanthrachinon wird in Tetrachloräthan mit HSO₃Cl versetzt u. dann NH₃ eingeleitet, das gebildete NH₄-Salz der *Anthrachinon-1,4-disulfaminsäure* wird dann in das Na-Salz übergeführt, blauviolette lange Nadeln. Man versetzt *1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon* in Nitrobenzol mit HSO₃Cl, verrührt mit Anilin u. führt das Anilinsalz in das Na-Salz über, blaues krystallin. Pulver, es färbt Wolle u. Acetatseide lebhaft blau. (D. R. P. 469 564 Kl. 22b vom 20/7. 1924, ausg. 17/12. 1928.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Oskar Unger, Ludwigshafen a. Rh., und Georg Böhner, Friedrichsfeld, Deutschland, *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonacridonreihe*. (A. P. 1 690 913 vom 25/10. 1926, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 29/10. 1925. — C. 1927. I. 1230 [E. P. 260 588].) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, *Darstellung von Farbstoffen*. (D. R. P. 470 160 Kl. 22b vom 29/10. 1926, ausg. 7/1. 1929. Oc. Prior. 2/10. 1926. — C. 1928. I. 851 [E. P. 278 325].) FRANZ.

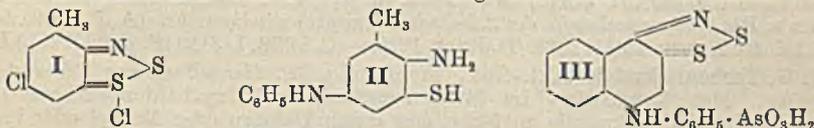
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Benzanthron- und Isobenzanthronfarbstoffen*. Man behandelt 5-, 6-, 7- oder 8-Aminobenzanthrone mit alkal. Kondensationsmitteln; man erhält blaue, grüngraue oder violett färbende Farbstoffe. Der Farbstoff aus *5-Aminobenzanthron*, darstellbar aus *5-Chlorbenzanthron*, F. 183°, u. NH₃, KOH u. A. bei 140° färbt Baumwolle aus der Küpe chlorecht blau. Der Farbstoff aus *6-Aminobenzanthron* färbt grauviolett, der aus *7-Aminobenzanthron* grau, der aus *8-Aminobenzanthron* graublau. Die Aminobenzanthrone erhält man aus

den entsprechenden Chlorbenzanthronen u. NH₃ bei erhöhter Temp.; die Chlorbenzanthrone entstehen aus 1-Chloranthrachinon durch Erhitzen mit Glycerin u. H₂SO₄ u. fraktionierte Krystallisation des Gemisches aus 4-, 5- u. 8-Chlorbenzanthron, sie schmelzen bei 152, 183 u. 174°. (E. P. 301 197 vom 21/11. 1927, ausg. 20/12. 1928. Zus. zu E. P. 289 980; G. 1928. II. 1269.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Lüttringhaus, Hugo Wolff, Mannheim, und Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung von Isodibenzanthronen. (D. R. P. 470 500 Kl. 22b vom 24/3. 1925, ausg. 18/1. 1929. Zus. zu D. R. P. 409 689; G. 1925. I. 2664. — C. 1927. I. 1229 [E. P. 255 277].) FRANZ.

F. Bensa, Genua, Italien, übert. von: A. Zinke und W. Pennecke, Graz, Österreich, Perylenfarbstoffe. Man kondensiert 1,12-Perylenchinon mit Benzoylchlorid in Ggw. von AlCl₃ bei 140—180°; der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grün. (E. P. 300 922 vom 19/11. 1928, Auszug veröff. 16/1. 1929. Prior. 19/11. 1927.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Darstellung schwefel- und stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte der aromatischen Reihe. Wird das bei der Einw. von S₂Cl₂ auf o-Toluidin entstehende Prod. der wahrscheinlichen Zus. I (vgl. C. 1922. II. 265 u. 641) mit Anilin bei Ggw. von Eg. behandelt, so tritt der Anilinrest unter Abspaltung von HCl an die Stelle des im Kern gebundenen Cl-Atoms. Das Rk.-Prod., in W. mit rotvioletter Farbe l., geht bei der Einw. von Alkalien mit oder ohne Ggw. von Red.-Mitteln wie Na₂S₂O₄ unter Aufspaltung des heterocycl. Ringes in ein o-Aminoarylmecaptan der wahrscheinlichen Zus. II über, dessen Hydrochlorid wl. ist. Die Alkalisalze werden aus der wss. Lsg. durch Zusatz von Chloriden oder



Sulfaten ausgesalzen. — In gleicher Weise wird I mit Toluidin kondensiert, wobei ein Prod. mit gleichen Eigg. entsteht. Wird das Rk.-Prod. aus S₂Cl₂ u. Anisidin (vgl. C. 1923. II. 190) mit Anilin bei Ggw. von Eg. behandelt, so tritt unter starker Wärmeentw. der Anilinrest an die Stelle der Methoxygruppe. Das Rk.-Prod. wird durch Eingießen in mit HCl angesäuertes Salzwasser abgeschieden. Metallglänzende Nadeln aus verd. Eg. oder HCl, in W. mit rotvioletter Farbe l. Durch Alkali erfolgt Spaltung im Sinne der Formel II. — Durch Umsetzung des Rk.-Prod. aus α-Naphthylamin u. S₂Cl₂ (vgl. C. 1922. IV. 948) mit 4-Aminobenzol-1-arsinsäure in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat u. nachfolgendem Erwärmen auf 60—70° entsteht ein Prod. der wahrscheinlichen Zus. III, ziegelrote Nadeln; die Alkalisalze sind gelbrod gefärbt, ll. in W. Die Verb. dienen zur Herst. von Farbstoffen u. Heilmitteln. (Schw. P. 117 993 vom 4/8. 1925, ausg. 1/12. 1926 u. Schw. PP. 120 428, 120 429 [Zus.-Patt.] vom 4/8. 1925, ausg. 16/5. 1927, 120 430 [Zus.-Pat.] vom 4/8. 1925, ausg. 1/6. 1927.) ALTP.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Darstellung von Arylthiazthioniumverbindungen. Wird das Rk.-Prod. aus S₂Cl₂ u. o-Toluidin mit Anilin umgesetzt (vgl. vorst. Ref., Formel I), so läßt sich das am S haftende Cl-Atom durch Behandlung mit schwachen Alkalien gegen die OH-Gruppe austauschen. Durch Umsetzung von I mit Anthranilsäure wird ein in W. mit roter Farbe l. Prod. erhalten. Bei der Kondensation von I mit Benzidin entsteht ein an beiden NH₂-Gruppen des Benzidins durch den I-Rest besetztes Prod., metall-violett glänzende Nadeln, l. in W. Das Prod. aus I u. Monoäthylanilin bildet ein wl. Doppelsalz mit ZnCl₂. (E. P. 265 498 vom 7/8. 1925, ausg. 3/3. 1927.) ALTPETER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Darstellung von Arylthiazthioniumverbindungen (vgl. vorst. Ref.). Die Darst. der Verb. II durch Red. mittels Na₂S₂O₄ in alkal. Lsg. wird bei 30—50° vorgenommen u. das entstandene o-Aminoarylmecaptan durch Schwermetallsalze wie Pb oder Zn gefällt. Das im E. P. 265 498 (vgl. vorst. Ref.) beschriebene Prod. aus I u. Benzidin läßt sich in gleicher Weise reduzieren. Das Zn-Mecaptid der Verb. II liefert bei der Behandlung mit Chloranil in A. oder Eg. ein dunkelbraunes Prod., l. in h. Nitrobenzol, konz. H₂SO₄, verküppbar, welches Wolle violett-blau färbt. Ähnliche Farbstoffe werden bei Anwendung von Dichlor- u. Trichlorbenzochinon erhalten; Benzochinon liefert einen rötlichen Farbstoff. Aus dem Prod. aus S₂Cl₂ u. α-Naphthylamin entsteht nach Red. durch Kondensation

mit β -Oxy- α -naphthochinon oder 2,3-Dichlor- α -naphthochinon in konz. H₂SO₄ ein grau-blauer bzw. schwarzer Farbstoff. — Weitere Beispiele betreffen die Darst. von Farbstoffen aus den Rk.-Prodd. von I mit *o*-Anisidin oder 3-Aminobenzol-1-carbonsäure sowie 2-Aminobenzol-1-carbonsäure. Die Alkalisalze der Farbstoffe sind l. in W. Durch Schwefelung des aus II u. Chloranil erhaltenen Farbstoffes mit Na₂S u. S in A. während 20—40 Stdn. wird ein Prod. erhalten, welches Seide blau färbt. (E. P. 265 641 vom 7/8. 1925, ausg. 10/3. 1927.)
ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen.* (D. R. P. 468 577 Kl. 22b vom 19/1. 1927, ausg. 15/11. 1928. — C. 1928. II. 813 [F. P. 638269].)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz, Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung stickstoffhaltiger Küpenfarbstoffe.* (D. R. P. 470 949 Kl. 22b vom 29/1. 1927, ausg. 5/2. 1929. — C. 1928. II. 813 [F. P. 638 269].)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen.* (D. R. P. 471 039 Kl. 22b vom 15/1. 1927, ausg. 6/2. 1929. — C. 1928. II. 813 [F. P. 638 269].)
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung stickstoffhaltiger Küpenfarbstoffe.* (D. R. P. 471 040 Kl. 22b vom 19/2. 1927, ausg. 6/2. 1929. — C. 1928. II. 813 [F. P. 638 269].)
FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Carl Krauss, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Küpenfarbstoffe der 2,2'-Indolthionaphthenindigoreihe.* (A. P. 1 691 660 vom 11/6. 1927, ausg. 13/11. 1928. D. Prior. 1926. — C. 1928. I. 3119 [F. P. 635225].) Fr.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Thioindigo-farbstoffen.* Man kondensiert im Kern substituierte 3-Oxy-1-thionaphthene mit 7-Methylisatin- α -chloriden, die in 5-Stellung durch Halogen oder Methyl oder in 4- u. 5-Stellung durch Halogen oder Methyl oder durch Halogen u. Methyl substituiert sind. Man kondensiert 5-Chlor-7-methyl-3-oxy-1-thionaphthen mit 4,7-Dimethyl-5-chlorisatin- α -chlorid, 4-Methyl-6-chlor-3-oxy-1-thionaphthen mit 4,7-Dimethyl-5-chlorisatin-, 5,6,7-Trichlor-3-oxy-1-thionaphthen mit 4,7-Dimethyl-5-chlorisatin- α -chlorid, 4-Methyl-5,7-dichlor-3-oxy-1-thionaphthen u. 5-Chlor-7-methylisatin- α -chlorid, 4-Methyl-5,7-dichlor-3-oxy-1-thionaphthen u. 5,7-Dimethylisatin, 4,7-Dimethyl-5-chlor-3-oxy-1-thionaphthen u. 5-Chlor-7-methylisatin- α -chlorid. (E. P. 300 114 vom 8/3. 1928, Auszug veröff. 31/12. 1928. Prior. 5/11. 1927. Zus. zu E. P. 282 805; C. 1928. I. 2013.)
FRANZ.

Carl D. Fahsel, New York, *Roter Bleianstrich.* Man stellt ein Gemisch eines Leichtöllacks u. eines Paraffinöls u. von gekochtem Leinöl her u. mischt dann ein otes Pb-Pigment hinzu. (A. P. 1 697 388 vom 10/11. 1921, ausg. 1/1. 1929.) KAU.

L. A. Levy und **D. W. West**, London, *Leuchtfarbstoffe.* Gegebenenfalls mit bis zu 20% weißer Metalloxyde, wie MgO, Th₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃ o. dgl. gemischtes ZnS oder ZnS, CdS wird geglüht, dann mit einer wss. Alkaliphosphat-, -carbonat- oder -boratlg. behandelt u. die Mischung zur Trockne verdampft. (E. P. 299 797 vom 1/7. 1927, ausg. 29/11. 1928.)
KÜHLING.

Gustav Schultz, Farbstofftabellen. 7. Aufl. Neubearb. u. erw. von Ludwig Lehmann. Bd. 1. Künstl. organ. Farbstoffe bekannter Konstitution oder Herstellungsweise. Natürl. Farbstoffe u. Farblacke. Anorgan. Farbstoffe u. Farblacke (Erd- u. Mineralfarben). Lfg. 2. (Einkl. S. IX—LVI.) Berlin: Weidmann 1929. 4^o. nn. M. 8.—

XI. Harze; Lacke; Firnis.

W. Nagel, *Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Harzchemie.* Das Problem der Coniferenharze. Abietinsäure u. ihre Konst. Chem. Kenntnis des Manilkopals u. Formulierung des Kopalschmelzprozesses, der als CO₂-Abspaltung noch vorhandener Dicarbonsäure u. weitere Zerlegung der Monocarbonsäure definiert wird. Schellack, dessen Reinharz aus verketteten Oxyensäuren besteht. Elemi, Guajakharz, Japanlack. Ersatz der Naturharze durch künstliche, teils synthet., teils als analoge Prodd. erhalten. (Metallbörse 19. 173—74. 23/1.)
KÖNIG.

Renestrat, *Nitrocellulosefarben und -lacke*. Über die Verwendung von Nitrocellulosefarben u. -lacken (vgl. C. 1929. I. 449). (Rev. Chim. ind. 37. 346—49. Nov. 1928.) JUNG.

Witt, *Unfall- und Gesundheitsgefahren bei Ausführung des Farb- und Lack-Spritzverfahrens*. Das Spritzlackverf. läßt sich bei Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßnahmen ohne Gesundheitsgefährdung u. ohne erhöhte Unfallgefahr der Arbeiter bewirken. Soweit bleihaltige Farbmittel beim Spritzen Anwendung finden, wird die Einhaltung der Vorschriften der Bekanntmachung vom 27. Juli 1905 betreffend Betriebe, in denen Maler-, Anstreicher-, Tüncher-, Weißbinder- oder Lackiererarbeiten ausgeführt werden, gefordert. (Farben-Ztg. 34. 1125—26. 9/2.) KÖNIG.

H. Kölln, *Über Fußbodenlacke*. I. II. Reklamationen u. ihre Prüfung. Rohstoffverfahren u. Öllacktypen. Die Rolle des Holzes. Lackkonsistenz. Fußbodenglanzöl. Pflegemittel. Einfluß der Temp. auf die Konsistenz der Lacke. (Winter- u. Sommerware.) (Farbe u. Lack 1929. 52—53. 66. 30/1. 6/2.) KÖNIG.

Walter Obst, *Nochmals Novolake*. (Vgl. C. 1929. I. 583.) Der Begriff „Novolake“ ist heute nicht mehr ganz eindeutig; auf die Bezeichnung könnte verzichtet werden, wenn eine bessere Nomenklatur der Kunstharze vorhanden wäre. (Kunststoffe 19. 35. Febr. Altona-Bahrenfeld.) KÖNIG.

T. H. Barry, *Über die Eignung der einzelnen Harzsorten für die Celluloselackfabrikation*. Kongo-, Kauri- u. Manilakopale u. ihre Lösungsm. Dammar, Pontianac, Sandarak, Mastix u. Schellack u. deren Lsg. Dammar u. Schellack werden zweckmäßig von ihrem Wachsgeh. befreit. Harzester, Cumaronharz, Albertokopale. (Farben-Ztg. 34. 1121—22. 9/2. Oil Col. Trades Journ. 74. 1588.) KÖNIG.

Walter Weinberger und Morris B. Jacobs, *Eine vergleichende Fällungsmethode für die qualitative Identifizierung einzelner gebräuchlicher Gummiarten*. Es wird gefunden, daß jeder Gummi beim Fällern seiner wss. Lsg. mit 95%ig. A. einen charakterist. Nd. gibt, mit dessen Hilfe die Unterscheidung der einzelnen Gummiarten sehr leicht möglich ist. Untersucht werden Gummi arabicum (*Acacia*), Tragant, Irisches Moos, Agar-Agar, Indischer Gummi u. Quittensamen u. Aussehen u. Eigg. der entstehenden Ndd. eingehend beschrieben. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 34—36. Jan. New York u. Brooklyn.) W. WOLFF.

Hugo V. Hansen, *Einfache Schnellprüfung von Öl- und Nitrolacken*. Vf. beschreibt eine einfache Apparatur zur Schnellprüfung von Lackfilmen, speziell für unpigmentierte Nitrolacke, Öllacke u. Lackfarben, von geringem Fassungsvermögen, die daher die Benutzung kleiner Versuchstafeln gestattet. Abbildungen im Original. (Ind. engin. Chem. 20. 1384—85. Dez. 1928. Elm Park, N. Y., Standard Varnish Works.) SIEBERT.

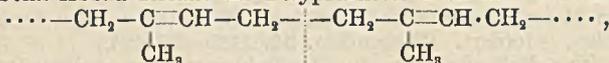
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten*. In Abänderung des Verf. der E. P. 261 029; C. 1928. II. 1829 werden statt Dimethylolharnstoff die höher molekularen Prodd. verwendet, die durch Abspaltung von W. durch Einw. von Alkali auf Dimethylolharnstoff erhalten werden, unter Anwendung eines organ. Lösungsm. in Abwesenheit von W. u. in Ggw. von sauren Kondensationsmitteln bei erhöhter Temp. Gleichzeitig werden Phenole zugesetzt, um den bei der Kondensation frei werdenden CH₂O zu binden. (E. P. 301 696 vom 6/11. 1928, ausg. 27/12. 1928. Zus. zu E. P. 261 029; C. 1928. II. 1829.) M. F. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **W. H. Moss**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Überzugsmassen aus Cellulosederivaten*. Als Plastizierungsmittel für Cellulosederiv. in flüchtigen Lösungsm. verwendet man *Naphthalin*. Die Mischungen können außerdem noch die üblichen Plastizierungsmittel, Phthalsäurediäthylester, Triarylphosphate usw., Kunstharze, Naturharze, hoch sd. Lösungsm., Pigmente, Füllstoffe usw. enthalten. Als Cellulosederiv. verwendet man Celluloseester oder -äther. (E. P. 301 497 vom 20/11. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1929. Prior. 1/12. 1927.) FRANZ.

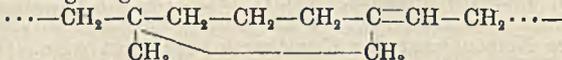
XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. Staudinger und H. F. Bondy, *Über Isopren und Kautschuk*. XIV. Mitt. *Über den Abbau von Kautschuk und Guttapercha*. (XIII. Mitt. C. 1929. I. 1053.) Um die Molekulargröße von Kautschuk u. Guttapercha — die man nicht durch systemat. Polymerisation von Isopren bestimmen kann, denn dabei entstehen Cyclokautschuke —

zu bestimmen, wird der therm. Abbau untersucht, der allerdings — da durch Erhitzen auf 300—350° höchstens (C₅H₈)₅ u. cyclisierte Prodd. erhalten werden — bei 80—250° in Lsg. ausgeführt werden muß. Dabei tritt Abnahme der Viscosität ein, u. zwar irreversibel; es kann sich also nicht — wie bei Seifensgg. zum Beispiel — um eine Desaggregation von Kolloidteilchen handeln. — Der Abbau (in Bzl., Toluol, Xylol, Tetralin) wurde bis zu konstant bleibender Viscosität ausgedehnt; dabei wird angenommen, daß die Natur des Lösungsm. keinen Einfluß ausübt, sondern nur seine Siedetemp. Beim Abbau zerfällt die Polyprenkette nach dem Schema

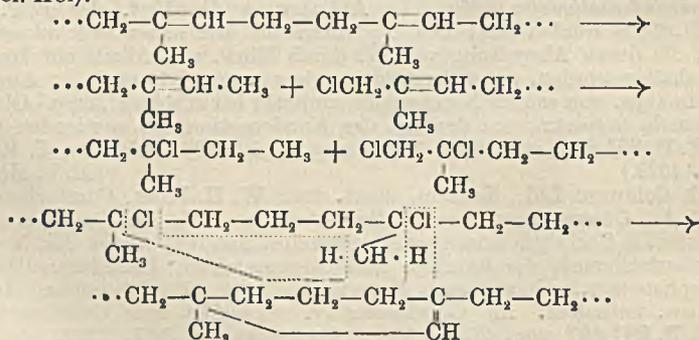


was in Analogie zur Radikaldissoziation der Hexaaryllthane u. Octaaryllhexadiene von ZIEGLER (Tetraaryllallylderivv.) gesetzt wird. Es kann die Spaltung ferner nach Verschiebung der Doppelbindungen (unter Wasserstoffwanderung) erfolgen; es kann aber auch Cyclisierung obiger Kette zu



stattfinden (allerdings entstehen polycycl. Kautschuke mit weniger Doppelbindungen); die Cyclisierung bringt den auflockernden Einfluß der Doppelbindungen zum Verschwinden. Die in Tabellen zusammengestellten Messungen zeigen, daß Guttapercha kleineres Mol.-Gew. hat als Kautschuk; daher wird es noch bei 110° nicht vercrackt, bei einer Temp., bei der Kautschuk bereits zum Mol.-Gew. der Guttapercha abgebaut ist (ohne natürlich in Guttapercha übergeführt zu sein). Die in sd. Xylol hergestellten Abbauprodd. sind bei Guttapercha pulverig, bei Kautschuk pulverig u. beide hemikolloid; beide sind niedere Polymerhomologe von Kautschuk bzw. Guttapercha, da sie pro Mol. Isopren eine Doppelbindung enthalten. Bei höherem Erhitzen tritt im wesentlichen Cyclisierung ein, mehr bei der Guttapercha. In den Abbauprodd. bleiben immer noch die Verschiedenheiten der Ausgangsmaterialien erhalten. Erst über 300° werden die Prodd. ident.: Pulver, ätherlöslich, Mol.-Gew. etwa 2000. Es sind cyclisierte Körper, wie man sie auch mit Zink u. HCl bei 207° erhält (s. unten). Eiweißhaltiger Kautschuk gibt viscosere Lsgg. als reiner u. wird — wohl infolge einer Schutzwrkg. — langsamer abgebaut. Erst in sd. Tetralin verschwinden die Unterschiede, vermutlich weil bei diesen Temp. die Eiweißstoffe zerstört werden.

Cyclokautschuk u. *Cycloguttapercha* entstehen entweder mit Zink u. HCl oder mit SnCl₄ oder konz. H₂SO₄ oder durch bloßes Erhitzen. Mit der Zink-HCl-Behandlung ist ein Abbau verbunden. Die Addition von HCl erfolgt erst nach Sprengung der „labilen“ Stellungen des Moleküls; das Zink bewirkt dann Cyclisierung (Abspaltung zweier Mol. HCl):



Genau genommen entstehen jedoch Cyclokautschuke, die auf 5—8 Mol. Isopren nur eine Doppelbindung enthalten, auffallenderweise jedoch oxydabel sind, wobei jede Doppelbindung ein Atom O aufnimmt. Alle Prodd. sind Hemikolloide (Mol.-Gew. 2000 bis 10000); in Tetralin hergestellte Kautschuk- u. Guttaperchaabbauprodd. sind ident. Man kann eine Fraktionierung mit Hilfe von Äther durchführen. Die Löslichkeit solch relativ hochmolekularer Prodd. muß mit dem amorphen Zustand zusammenhängen, da das kristall. Dimyrcyl mit dem Mol.-Gew. 870 (im Original 842) bereits sehr schwer l. ist. Vff. setzen sich weiterhin nochmals mit den Anschauungen von

PUMMERER sowie von K. H. MEYER u. MARK auseinander u. diskutieren schließlich noch den Grund der Verschiedenheit von Kautschuk u. Guttapercha. Die früher gemachte Annahme, daß der Kautschuk dreiwertige C-Atome enthalte, ist nicht brauchbar, wenn auch spektroskop. Verss., wie die von SCHEIBE u. PUMMERER (C. 1927. II. 2783) sie nicht widerlegen können (auf 500 Isoprenreste käme nur ein dreiwertiges C-Atom). Es ist möglich, daß die Endvalenzen im Kautschuk u. Guttapercha verschieden besetzt sind oder daß der Kautschuk ein hochgliedriges Ringsystem, die Guttapercha dagegen eine offene Kette enthält oder daß schließlich cis-trans-Isomerie vorliegt.

Versuche. Polycycloguttapercha. Durch Erhitzen von Guttapercha bei 11 mm Druck bis auf 300—315°. 57% Destillat u. 40% Rückstand. Der Rückstand wird mit Äther-A. u. Äther-Aceton gereinigt. Ll. Bzl., Ä., Chlf., CS₂; addiert Brom u. Ozon (von ersterem 1 Atom pro C₅H₈), läßt sich hydrieren. — *Hydropolycycloguttapercha*, (C₂₅H₄₂)_x. Aus dem vorigen im Autoklaven (95 at) mit H₂ u. Nickel bei 275—285°. Reinigung u. Löslichkeit wie beim vorigen, beständig gegen Brom, h. Salpetersäure u. KMnO₄. Weitere Einzelheiten vgl. Original. (LIEBIGS Ann. 468. 1—57. 23/1. Freiburg i. Br., Univ.) BERGMANN.

P. P. v. Weimarn, Über die Dispersoidologie des Kautschuks. (Vgl. C. 1929. I. 810.) Vf. bespricht in diesem Teil seiner Arbeit makroskop. Beobachtungen über die Gelatinierung des Latex, wie sie durch Zusatz von verschiedenen Elektrolyten u. anderen auf Eiweiß dispergierend wirkenden Substanzen erzielt werden kann u. geht dann auf die mkr. Beobachtungen dieses Vorganges näher ein. (Rev. gén. Caoutchouc 5. Nr. 47. 3—8. Dez. 1928.) HAUSER.

George L. Clark, Der Kautschuk im Lichte der Röntgenstrahlen. Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse. Neu ist die Beobachtung, daß bei gedehntem, vulkanisiertem Kautschuk die Interferenzflecke schmaler sind als bei unvulkanisiertem woraus auf Vergrößerung der kolloiden Partikel zu schließen ist. Sorgfältige Messungen der Hyperbeln der Faserdiagramme gedehnter Proben ergeben eine kleine, aber deutliche Abweichung in der Länge des Elementarkörpers in der Dehnungsrichtung. Sie beträgt bei Rohgummi 8,003 Å, bei Vulkanisaten je nach dem Schwefelgeh. 8,15 (bei wenig S) bis 7,93 Å. (bei viel S). Bei gedehnten Proben mit besonders kleinen Schwefelkristallen lösen sich die vom Schwefel verursachten diffusen Ringe in einzelne symm. Bogen auf (wie es sonst nur bei Magnesia carbonica beobachtet worden ist), die Schwefelkristalle scheinen sich also faserartig zu orientieren. (India Rubber World 79. Nr. 5. 55—59. 1/2.) LOEWEN.

R. Defries und W. J. S. Naunton, Notiz über die Wirkung von Sonnenlicht auf die Farbe von vulkanisierten und unvulkanisierten beschleunigten Mischungen. Es wurde beobachtet, daß vor der Vulkanisation belichtete Mischungen nach der Vulkanisation an den belichteten Stellen dunkler gefärbt waren als an den unbelichteten. Wurde nach der Vulkanisation nochmals belichtet (statt Sonnenlicht wurde auch Ultraviolettlicht benutzt), so wurde eine Aufhellung beobachtet, doch blieb ein Unterschied zwischen den ursprünglich belichteten u. unbelichteten Stellen bestehen. Die Erscheinung wird erklärt durch oberflächliches Anvulkanisieren durch die erste Belichtung. Dieses hat bei der eigentlichen Vulkanisation eine leichte Übervulkanisation der Oberfläche u. dadurch Verfärbung zur Folge. Die bleichende Wrkg. des Lichts nach der Vulkanisation ist auf Oxydation zurückzuführen; sie bleibt in indifferenten Atmosphäre aus. Enthält die Mischung nach der Vulkanisation noch einen Überschuß an Vulkanisierungsmitteln, so bewirkt die zweite Belichtung ein weiteres Nachdunkeln statt einer Aufhellung der Farbe. (Trans. Rubber Ind. 4. 298—300. Dez. 1928. Kautschuk-Lab. der Brit. Dyest. Corp. Ltd.) LOEWEN.

Takemaro Yamamoto, Die Löslichkeit von Kohlendioxyd in vulkanisiertem Kautschuk. Best. der Löslichkeit von CO₂ in zwei techn. Gummischläuchen. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 96—97. Okt. 1928.) LOEWEN.

Paul Klein, Herstellung von Gummivaren aus Latex durch Elektroabscheidung. Vortrag. 4 Diagramme zeigen die Zusammenhänge von abgeschiedener Menge u. Dauer der Elektrolyse, von der Dicke der abgeschiedenen Schicht u. der Stromdichte, von der Schichtdicke u. der Leitfähigkeit, von der abgeschiedenen Menge u. der Latexkonzentration. Die ersten beiden zeigen prakt. Proportionalität, das dritte zeigt starken Abfall der Schichtdicke mit steigender Leitfähigkeit, aus dem vierten ist zu ersehen, daß innerhalb des üblichen Konzentrationsbereichs von 20—30% Kautschuk im Latex prakt. gleiche Mengen abgeschieden werden, daß dagegen bei geringeren Konz. die

Schichtdicken stark zurückgehen, so daß zur Erzielung gleichmäßiger Prodd. für gleichbleibende Konz. zu sorgen ist. Durch Anbringen eines Diaphragmas vor der Kathode ist dies prakt. zu erreichen. — Ein weiteres Diagramm zeigt die günstigen mechan. Eig. des elektr. niedergeschlagenen Kautschuks: Bruchfestigkeit von 3,4 kg/qmm bei annähernd 800% Dehnung. (Trans. Rubber Ind. 4. 343—51. Dez. 1928.) LOEWEN.

W. J. S. Naunton, *Das Färben von Kautschuk*. Überblick: das Färben von Kautschuk 1. unvulkanisiert a) Latex, b) Platten; 2) vulkanisiert a) kalt, b) heiß, weich, c) hart. Für Latex kommen wasserlösliche, unl. u. Küpenfarben in Frage. Bei unl. ist feinste Verteilung wichtig, bei elektr. Abscheidung des Kautschuks auch die Ladung der Teilchen. Unvulkanisierte Platten können durch Kochen mit wss. Lsgg. bas. Farbstoffe sowie durch Behandeln mit organ. Lösungsmm. gefärbt werden, die Farben gel. oder suspendiert enthalten. Bei zu vulkanisierendem Kautschuk werden die Farben eingemischt. 3 Klassen sind zu unterscheiden: 1. in Kautschuk II., 2. schwach I., 3. unl. Farbstoffe, bei diesen a) anorgan., b) organ. Pigmente, c) Lacke. Bei den I. Farben ist auf die Konz. zu achten, um Ausblühen u. Krystallisieren sowie Abfärben zu vermeiden. Letztere Gefahr fällt bei den schwach I. Farbstoffen fort. Es gibt keine allgemein brauchbare Klasse von Farbstoffen. Das Färben von Hartgummi ist durch die dunkle Eigenfarbe des Materials erschwert. Hier sind hauptsächlich Küpenfarbstoffe zu verwenden. — Vortrag vor der London Section of the Society of Dyers and Colourists. (Journ. Soc. Dyers Colourists 45. 31—35. Febr.) LOEWEN.

Takeji Yamazaki, *Vulkanisation von Kautschuk mit Metallsulfiden und Ultrabeschleunigern*. Vf. untersuchte einige Kautschukmischungen, welche Zinksulfid, Ammonium-, Blei-, Cadmium-, Aluminium- u. Arsensulfid u. einen Ultrabeschleuniger (Vulcafor 8) enthielten, in bezug auf ihre Vulkanisationseigg. u. es wird festgestellt, daß die Vulkanisation dieser Mischungen auf dem Geh. an freien S der angewandten Sulfide beruht. Sekundär scheint allerdings auch das Metall der Sulfide eine Rolle zu spielen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 164B bis 165B. Aug. 1928.) HAUSER.

E. R. Bridgwater, *Die Verwendung von Antioxydantien (Schutzmitteln)*. Das Altern von Kautschuk beruht nicht nur auf Oxydation; darum ist die engl. Bezeichnung antioxidant nicht ganz sinngemäß. Sehr wichtig ist die Reversion, das spontane Zurückgehen des physikal. Vulkanisationsgrades. Sie ist zu bekämpfen durch Verwendung von haltbaren Beschleunigern u. Bemessung des Schwefels derart, daß die langsam fortschreitende Nachvulkanisation die Reversion kompensiert. Merkwürdig ist die Wrkg. gewisser Steifmacher (Benzidin, m-Toluyldiamin), die auch bei Abwesenheit von freiem Schwefel selbst bei geringstem Zusatz die Reversion hintanhaltend. Das Brechen mechan. stark beanspruchter Kautschukwaren (tension cracking) wird durch Zugabe von m-Toluyldiamin in Verb. mit Phenyl- α - oder - β -naphthylamin vermindert. Sonnenbrechen wird durch Zusatz von Paraffin bekämpft, das durch Ausblühen eine (nicht sehr wirksame) Schutzschicht bildet. — Zur Prüfung der Schutzwrkg. wird empfohlen, nicht einfach Festigkeit u. Dehnung zu kontrollieren, sondern die Gegenstände den prakt. Beanspruchungen, z. B. Biegungen, zu unterwerfen. (India Rubber Journ. 77. 259—60. 16/2.) LOEWEN.

E. Rouxville, *Die vollständige Wiedergewinnung der Kautschukabfälle*. Durch katalyt. Polymerisation von Terpentin soll ein Prod. erhalten werden, das alle physikal. u. chem. Eig. des viscosen Anteils natürlichen Kautschuks besitzen soll. Es löst vulkanisierten Kautschuk, läßt sich im Gemisch mit Kautschuk vulkanisieren u. verändert die Eig. der Mischungen nicht. Feingemahlene Abfälle werden mit 5—10% des Terpenprod. u. dem notwendigen Schwefel gemischt u. wie Rohgummimischungen vulkanisiert. (Rev. gén. Caoutchouc 6. Nr. 48. 15—16. Jan.) LOEWEN.

André Dubosc, *Devulkanisation des Kautschuks durch Beschleuniger oder „Vitalysers“*. Aus vulkanisiertem Kautschuk mit 2,667% gebundenem Schwefel wurden durch Kochen mit einer 5%ig. Lsg. von Hexamethylentetramin in Alkohol während 24 Stdn. 55,19% des vorhandenen Schwefels entfernt. Mit einer entsprechenden wss. Lsg. waren nur 32,9% des Schwefels zu entfernen. (Rev. gén. Caoutchouc 6. Nr. 47. 13. Dez. 1928.) LOEWEN.

André Dubosc, *Devulkanisation des Kautschuks durch Bildung von Hexamethylentetramin im Gummi*. (Vgl. vorst. Ref.) Vulkanisierter Kautschuk wurde zerkleinert u. mit Aceton, Schwefelammoniumlsg., Chlf. u. alkoh. Kali extrahiert. Hiernach betrug der Geh. an gebundenem Schwefel 2,723%. Das Material wurde mehrfach abwechselnd mit NH₃-Gas u. Formaldehyddampf behandelt, wobei es 12% an Gewicht

zunahm. Es folgte Erhitzen im Autoklaven über W. bis auf 7 at 5 Stdn. lang. Nach Auswaschen mit W., Extrahieren mit Aceton u. Trocknen betrug der Schwefelgeh. nur noch 0,247%₀; 92,104%₀ des ursprünglich gebundenen S waren also entfernt. (Rev. gén. Caoutchouc 5. Nr. 47. 14—15. Dez. 1928.)

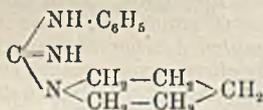
LOEWEN.

Norris Goodwin und C. R. Park, *Kohlerußfarben und ihre Verwendung bei Kautschuk*. I. Vergleichende Eigenschaften der Rußfarben und Versuche mit unvulkanisiertem Kautschuk. Verss. mit einem Öl- u. 4 Gasrußsorten (Charlton Lamplack, Miconex, Super Spectra, Thermanomic u. Goodwin), deren chem. u. physikal. Eigg., in besonderen in bezug auf Verwendung zu Radreifen. Ergebnisse in Tabellen u. graph. Darstst. (Ind. engin. Chem. 20. 621—27. 1928. Los Angeles, Calif., Delano Land Co. 2312 East 52. St.)

GROSZFELD.

—, *Die Appretur der Gummibänder*. Einzelheiten über das Sengen, Dämpfen, Appretieren, Messen u. Adjustieren. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 57—58. 20/1.) SÜVERN.

Rubber Service Laboratories Co., übert. von: **William P. ter Horst**, Akron,



Ohio. *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man unsymm. substituierte Guanidine, *Phenylpiperidylguanidin I*, erhältlich durch Einw. von Cyananilin auf Piperidinhydrochlorid in einem Lösungsm. (A. P. 1 698 569 vom 18/6. 1927, ausg. 8/1. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von künstlicher Kautschukmilch*. Man polymerisiert wss. Emulsionen von Butadien oder seinen Homologen vorteilhaft bei einer Wasserstoffionenkonz. $p_H = 4-8,5$ durch Wärme, kurzwelliges Licht, oder durch Polymerisationsmittel, wie Acrylsäureester, Kondensationsprodd. des Acroleins usw. Die Polymerisationsdauer kann wesentlich abgekürzt werden, wenn man die Diolefine mit wss. Fll., die die Polymerisation fördernde Mittel in Gelform enthalten, behandelt. Man emulgiert Isopren unter Zusatz von ölsaurem NH_3 u. Na_2PO_4 u. Na_2HPO_4 u. erwärmt 3 Wochen auf 60—80° in einem Autoklaven; aus der so erhaltenen künstlichen Kautschukmilch kann der Kautschuk durch Koagulieren mit Essigsäure, HCl usw. gewonnen werden. Man emulgiert Isopren unter Zusatz von ölsaurem Na, dem Na-Salz der Isobutyl-naphtalinsulfosäure, Leim, Na_2HPO_4 u. erhitzt dann 14 Tage auf 80—90° im Autoklaven. Man emulgiert eine Mischung von Isopren u. Butadien mittels Türkischrotöl u. Na_2PO_4 . Man stellt unter Rühren eine Emulsion von Isopren in Milch ($p_H = 6,0-6,9$) u. H_2O_2 her u. läßt im geschmolzenem Rohr liegen, die obere Schicht enthält etwa 90%₀ Isopren, man erhitzt dann ohne Rühren 3 Tage auf 90—100°, man erhält einen Kautschukstreifen von guten Eigg. (F. P. 646 704 vom 4/1. 1928, ausg. 15/11. 1928. D. Prior. 8/1. 1927 u. 17/10. 1927.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Man polymerisiert 1,3-Butadien, seine Homologen oder Analogen in Ggw. eines wasserlöslichen Salzes der Gallensäuren, wie Desoxychol- oder Apocholsäure, oder der tier. Galle. Man erhält der Kautschukmilch ähnliche Emulsionen, die koaguliert werden können. (E. P. 301 515 vom 1/12. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1929. Prior. 2/12. 1927.)

FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

E. Takens, *Über einen unbekanntenen Phenoläther in Fenchelöl und Sternanisöl*. Vf. unterwirft einen von Anethol durch Fraktionieren u. Ausfrieren, von Anisaldehyd durch Bisulfit befreiten Nachlauf eines Fenchelöles (D. 15 0,986) wiederholt der fraktionierten Dest. Die Fraktionen vom Kp.₄₋₅ ca. 90—125° werden zum Erstarren gebracht, wobei sich *Anethol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, aus 90%₀ig. A., E. 21,25°, ausscheidet. Die Endfraktionen vom Kp.₄₋₅ bis ca. 150° enthalten eine *anetholähnliche Verb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$, die sich durch Umlösen u. Vakuumdest. leicht reinigen läßt, Kp.₅ 147°, D. 15 0,967, E. 21,5°, $\alpha_D = \pm 0^\circ$; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck bei ca. 260° u. liefert *Anol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, aus Bzl., F. 93—94°, wie sich aus der Überführbarkeit in Anethol u. Anisaldehyd ergibt. — Eine Unters. der Nachläufe des Sternanisöles hat ein ähnliches Ergebnis; in letzterem werden außerdem geringe Mengen *Farnesol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, nachgewiesen. (Riechstoffind. 4. 8—9. Jan.)

W. WOLFF.

R. Massy, *Über die Verwendung des ätherischen Öles und des Pyroöles des Holzes von Cedrus Atlantica in der Medizin*. Vf. weist auf die vorzüglichen therapeut. Eigg. des äther.

Öles, sowie des Teeröls von *Cedrus libanotica* Link subsp. *atlantica* (Manetti) Holmboe aus Alger u. Marokko hin, die denen des Sandelholzöles bei größerer Verträglichkeit für den Organismus u. größerer Billigkeit gleich kommen u. empfiehlt ihre offizielle Einführung in die Pharmakopoe. Auf Grund eigener Unterss. werden folgende Konstanten für die Prodd. von *Cedrus Atlanticus* gegeben: äth. Öl: Klare gelbe Fl. von angenehmem balsam. Geruch; l. bei 20° in weniger als 10 Voll. A. von 90°; D.¹⁵ 0,939 bis 0,945; $\alpha_D^{20} = +45^{\circ}$ bis $+55^{\circ}$; SZ. höchstens 1; SZ. nach Acetylierung ca. 20; Teeröl: homogene, schwarz reflektierende Fl. von besonderem empyreumat. angenehmem Geruch; D.²⁰ unter 1,05; Wassergeh. weniger als 3%; Dest.-Rückstand bei 300° weniger als 30%; Geh. an l. Säure (ber. auf 100 g Teer in Essigsäure) weniger als 1 g. α_D^{10} für das aus dem Teer durch W.-Dampfdest. gewonnene Öl über $+20^{\circ}$. HIRSCHSOHN-PEPIN-Rk. (P_{Ae}-Kupferacetat) hellgelbe bis gelbbraune Färbung. (Bull. Inst. Pin 1929. Sondernummer. 30—31. 15/1.)

ELLMER.

Walter Obst, *Über die antiseptische Wirkung ätherischer Öle*. Eine Literaturzusammenstellung. (Riechstoffind. 4. 12—13. Jan.)

W. WOLFF.

Alfons M. Burger, *Über die Geruchsreinheit chemischer Riechstoffe*. Nicht immer ist Reinigung der einheitlichen Duftstoffe auf das Äußerste zu empfehlen. Zwar muß Reinigung bis zu den richtigen chem. u. physikal. Kennzahlen durchgeführt werden. Darüber hinaus weisen aber Prodd. verschiedener Herkunft oft sehr ausgeprägte Duftunterschiede auf, die von letzten Spuren von Verunreinigungen herühren. Sofern diese Nuancierungen angenehm sind, sollten sie nicht entfernt werden. Vf. gibt mehrere Beispiele: *Phenylpropylalkohol* wird durch Spuren vom entsprechenden *Aldehyd* parfümist. wertvoller; bei den vom Vf. hergestellten *Isobutyrate*n erhöhen höhere Homologe der Säure den frischen fruchtigen Duft. *Vanillin* ist nach Lsg. in warmer Milch organolept. auf seine Duftqualität zu prüfen. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 50—51. 10/2.)

HELLER.

—, *Einige moderne Maschinen für die Parfümerie*. Beschreibung einer Maschine zur Herst. von Puder. (Parfümerie mod. 21. 513—15. Dez. 1928.)

ELLMER.

Jacques Lucien Henri Hugues und Jean Marie Philippe Blandin, Frankreich, *Vorrichtung zur Behandlung einer Substanz in einem geschlossenen Gefäß*, z. B. zur Behandlung von Blüten u. Pflanzen mit flüchtigen Extraktionsmitteln. Der App. besteht aus einer durch Hand u. automat. zu betätigenden Autoklavpresse. (F. P. 647 338 vom 5/1. 1928, ausg. 22/11. 1928.)

KAUSCH.

I. Lazennec, Manuel de parfumerie. 2e édition. Paris: J.-B. Baillièrre et fils 1928. (282 S.) 16°.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

—, *Enzyme zum Umwandeln der Stärke für Textilzwecke*. Angaben über das Entschlichten mit Diastasepräparaten sowie die Wrkg. von Salzen auf die Wirksamkeit u. Haltbarkeit der Präparate. (Dtsch. Färber-Ztg. 65. 82—83. 27/1.)

SÜVERN.

M. Emile Saillard, *Das pH in der Zuckerindustrie*. Gemeinverständliche Darst. der Grundlagen der potentiometr. pH-Best. (Sugar 31. 35. Jan.)

R. K. MÜLLER.

Maurice Junien, Frankreich, *Saugnutsche* zum Waschen u. Absaugen von Stoffen aller Art, insbesondere von verzuckerten Sägespänen, bestehend aus einem auf einer horizontalen Welle drehbar gelagerten trogähnlichen Gefäß mit doppeltem Boden, der durch einen durchlöchernten Siebboden getrennt ist. Die Zuleitungen zur Saugkammer führen durch die horizontale Welle. Eine Ausführungsform ist an Hand einer Zeichnung näher erläutert. (F. P. 643 883 vom 13/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.)

M. F. M.

Karl Komers und Karl Cuker, Tschechoslowakei, *Reinigen von Zuckersäften durch Diffusion*. Die Säfte werden oxyd. bei gewöhnlicher oder höherer Temp., bis sie dunkel werden, worauf man sie klärt. (F. P. 648 450 vom 6/2. 1928, ausg. 10/12. 1928.)

KAUSCH.

Gaston-Albert Duret, Frankreich, Seine, *Apparatur und Verfahren zur Gewinnung von kristallisierten oder kolloidalen festen Stoffen* aus den Lsgg. derselben, z. B. von Zucker aus Sirup, u. nachfolgende Agglomeration des feinen Staubes zu größeren Teilen. Die Lsg. wird mit h. Gasen oder überhitzten Dämpfen mittels einer Schleuder fein zerstäubt, wobei das getrocknete Gut als feiner Staub niederfällt, der wieder etwas angefeuchtet wird u. als zusammengeballte gröbere Teilchen getrocknet wird. An

Hand einer Zeichnung wird eine Ausführungsform beschrieben. (F. P. 643 894 vom 14/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Henry W. Dahlberg, Denver, Colorado, Gewinnung von Zucker aus Melasse mittels Bariumverbindungen im Kreisprozeß. BaCO_3 u. Al_2O_3 wird zu dem in W. l. Ba-Aluminat ($3\text{BaOAl}_2\text{O}_3$) verschmolzen u. mit dem Melassezucker zu Ba-Saccharate umgesetzt, das nach dem Filtrieren durch CO_2 in Zuckerlsg. u. BaCO_3 zerlegt wird. Letzteres gelangt wieder in den Kreisprozeß zusammen mit dem aus dem Filtrat durch Carbonisieren erhaltenen Al(OH)_3 u. dem überschüssigen BaCO_3 , indem diese zu der wl. Verb. zusammengeschmolzen werden. (A. P. 1 688 071 vom 16/12. 1925, ausg. 16/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

John J. Naugle, Brooklyn, New York, übert. von: **Leonard Wickenden**, Flushing, New York, Gewinnung von Invertzucker durch Erhitzen von Hefe in Ggw. eines Invertzucker enthaltenden Sirups 1—2½ Stdn. bei einer $[\text{H}^+]$ = 4—5 auf 55—65° in Abwesenheit von Körpern, die die alkoh. Gärung verursachen. Die M. wird filtriert, die erhaltene Zuckerlsg. mit akt. Kohle gereinigt u. zu einem klaren, hellen Sirup im Vakuum eingedickt. (A. P. 1 689 607 vom 6/11. 1925, ausg. 30/10. 1928.) M. F. M.

XV. Gärungsgewerbe.

Otto von Keussler, Die Grundlagen der Sprit-Benzol-Destillation unter Druck zur Gewinnung von wasserfreiem Alkohol. (Ztschr. Spiritusind. 52. 36—38. 31/1. — C. 1929. I. 1159.) SIEBERT.

Harry von Loesecke, Bereitung von Bananenessig. Vf. beschreibt die Verwendung nicht marktfähiger (beschädigter oder überreifer) Bananen zur Herst. von Bananenessig in laboratoriumsmäßigem Maßstab. Gewinnung von Bananencider. 150 g der Maische (Fruchtfleisch + Schalen) reifer Früchte (16% vergärbare Zucker) werden 45 Min. bei 75° pasteurisiert u. nach Kühlung mit einer Reinkultur von *Saccharomyces ellipsoideus* geimpft. In der auf 20—23° gehaltenen Masse setzt nach 3 Tagen heftige Gärung ein, nach deren Beendigung das Impfmateriel für größere Mengen (1,5 kg) in gleicher Weise pasteurisierter (Unterdrückung der Eg.-Gärung) Maische vorliegt. Innerhalb 48 Stdn. tritt heftige Gärung ein, die in 14 Tagen beendet ist. Dann wird durch Filtertuch filtriert, die Pulpe abgepreßt u. das milchige Filtrat zur Entfernung suspendierter Hefe zentrifugiert. Ausbeute an Bananencider ca. 56% vom Gewicht der Frucht. A.-Geh. je nach Reife der Frucht u. Wirksamkeit der Gärung 6,55—10,12%. — Säuerung des Bananenciders. 1. Arbeiten im „Essigbilder“. Verwendet wurde eine 1 m lange Glasröhre von 5 cm ϕ , die mit in W. ausgekochten u. mit starkem Weinessig getränkten Buchenholzspänen beschiekt war. Darauf träufelte mit ca. 1/3 seines Vol. an Weinessig verd. Bananencider mit einer Geschwindigkeit von ca. 200 cm in der Stde. (zum Durchsatz von 1 Liter Wein sind 50 Stdn. erforderlich). Wegen der Unmöglichkeit, den Luftdurchgang in dieser Apparatur zu regulieren, ergaben sich nur mäßige Ausbeuten (73,8% des verwendeten Ciders an einem herb schmeckenden u. riechenden Essig von 4,5% Säuregeh.). Günstiger wurde 2. nach dem ORLÉANS-Verf. gearbeitet. Flaschen von 1 Ltr. Inhalt wurden zu 3/4 mit Bananencider gefüllt, der zu 1/4 seines Vol. mit starkem Weinessig verd. war, u. mit Baumwolle verschlossen der Säuerung überlassen, die bei 30° in ca. 75 Tagen vollständige war. Nach Filtration von der „Essigmutter“ u. Klärung mit 2% Kieselgur erfolgt Pasteurisierung (1 Min. bei 60°). Es wurde ein hellbernsteinfarbiger Essig von angenehmem Geschmack u. Geruch erhalten, dessen Analysen gegenüber anderem Fruchtenessig eine wesentlich höhere Alkalinität der l. Aschenanteile ergaben (Tabellen u. Kurven). (Ind. engin. Chem. 21. 175—76. Febr. Boston [Mass.].) HERZOG.

G. Reif, Der Nachweis des Isopropylalkohols in Spiritussen und Tinkturen mittels Piperonal. In den genannten Stoffen enthaltene, bei dem Verf. des Vf. (vgl. C. 1928. II. 823) störende Stoffe konnten auch hier mit *Carbo medicinalis* D. A.-B. 6 beseitigt werden, auch zugesetzte Alkoholvergällungsmittel. Verss. mit 18 verschiedenen Spiritussen, 45 Tinkturen u. 18 Vergällungsmitteln. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 382—94. 1928. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZELD.

Marcel Legrand, Anwendung der Methode Olivier auf den Nachweis von Fluoriden in Weinen und Bieren. Die Methode OLIVIER unterscheidet sich von dem klass. F-Nachweis dadurch, daß man den geglühten Ca- oder BaF_2 -Nd. mit Sand mischt, ehe man konz. H_2SO_4 hinzufügt; Erwärmen ist nicht notwendig, ebensowenig Anwendung von Pt-Tiegel; Porzellantiegel genügt. Das Uhrglas wird auf der Innenseite mit einem W-

Tropfen versehen. Nach kurzer Zeit erscheint am Rande des Tropfens die bekannte Ätzung. Vf. macht darauf aufmerksam, daß beim F-Nachweis in Getränken, dieses nicht in ammoniakal., sondern in Na₂CO₃-alkal. Lsg. mit Ca- bzw. BaCl₂ zu fällen ist, da die betreffenden Fluoride in NH₃-Überschuß l. sind. Auf diese Weise gelingt noch der sichere Nachweis von 0,3 mg (NH₄)₂F₂ in 200 ccm Fl. Selbst größere Mengen Glycerin, Zucker, Phosphat stören nicht. Vgl. der klass. Methode mit der von OLIVIER (Tabelle). (Journ. Pharmac. Belg. 11. 75—77. 3/2.) A. MÜLLER.

Compagnie Industrielle de Construction de Brasseries, Paris, *Verfahren zum Einhalten einer gleichbleibenden Temperatur in Trockenräumen für Schüttgut*, insbesondere in Malzdarren u. dgl. Anlagen. Ein Ventilator gleichbleibender Leistung drückt Heißluft durch eine geschlossene Leitung in die Heizkammer der Trockenvorr., wobei ein Teil dieser Luft abzweigt u. durch eine von ihrem spezif. Gewicht beeinflusste Reguliervorr. unter den Rost der Feuerung zurückgeführt wird. Die in der als Rückleitung ausgebildeten Nebenleitung angeordnete Reguliervorr. wirkt als Drosselorgan u. kann mit Belastungsgewichten versehen sein, durch welche die zu erhaltende Temp. bestimmt wird. Eine Zeichnung erläutert eine Ausführungsform der Apparatur. (D. R. P. 470 638 Kl. 6 a vom 21/4. 1925, ausg. 24/1. 1929. F. Prior. 8/5. 1924.) M. F. M.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Entfernung alkalischer Bestandteile, insbesondere von Soda, aus Flüssigkeiten*, die in den Anodenraum eines elektrosmot. Diaphragmenapp. eingebracht sind derart, daß die alkal. Bestandteile in den Kathodenraum wandern. In den Anodenraum eines Zweizellenapp. wird ein W. von natürlicher oder künstlicher Herkunft, zweckmäßig kontinuierlich eingebracht u. der Kathodenraum wird mit Rohwasser oder einem anderen, gegebenenfalls dest. W. gespült. (D. R. P. 470 739 Kl. 6b vom 25/2. 1926, ausg. 29/1. 1929.) M. F. Mü.

International Yeast Co. Ltd., London und **A. J. C. Olsen**, Epsom, Surrey, *Gewinnung von Hefe durch Gärung* (vgl. E. PP. 252 193; C. 1926. II. 1701 u. 259 572; C. 1929. I. 1160) in drei oder mehr miteinander verbundenen Gärgefäßen, die auf konstante Hefekonz. gehalten werden u. denen unabhängig voneinander Nährstoffe u. hefehaltige Würze zugesetzt werden, um die Qualität der Endhefe konstant zu halten. Dabei findet ein ununterbrochener Zulauf von Würze u. Ablauf von Hefe statt. (E. P. 299 336 vom 21/6. 1927, ausg. 22/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

Otto Heller, Umpferstedt b. Weimar, *Alkoholgewinnungsvorrichtung für Backöfen* mit Kondensatabsonderung in mehreren hintereinandergeschalteten Behältern. Zwecks stufenweise gesteigerter Kühlwrkg. ist die Zusammenstellung gewählt, daß der erste Behälter nur an sich bekannte Luftkühlung der Außenwand aufzuweisen hat, während der zweite Behälter an sich bekannte Kühlung eines Rohrsystems mittels strömungslosen W. besitzt u. der dritte Behälter eine durch strömendes W. gekühlte, an sich bekannte Kammerreihe mit Durchlässen von Kammer zu Kammer hat. An Hand einer Zeichnung ist eine apparative Ausführungsform beschrieben. (D. R. P. 471 086 Kl. 6 b vom 26/2. 1926, ausg. 5/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

Philippe Malvezin, Frankreich, *Alkoholfreie Weine*. Der alkoh. Gärung unterworfen gewesene Fruchtsäfte werden unter vermindertem Druck entalkoholisiert. (F. P. 648 825 vom 27/6. 1927, ausg. 14/12. 1928.) KAUSCH.

Eugenio Boullanger, Destilería agrícola e industrial. Alcoholes y aguardientes de frutas. Barcelona: Salvat. S. A. 1929. (338 S.) 9°. Enciclopedia agrícola dirigida por G. Wery. Tela. Ptas. 12.—

Franz Eckhardt, Leitertafeln für die Bier- und Malzanalyse und Berechnung der Ausbeute. Nebst Leitertafeln für den Bierbrauer. Nürnberg: F. Carl 1929. (15 S.) 8°. In Mappe u. geh. M. 6.—

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

M. Vuk und **P. Spanyol**, *Zur Frage der Mehlerverbesserung*. Zusatz von Weizenkeimen verbesserte die Backfähigkeit, wohl infolge des Geh. an Fett u. Zucker, ist aber für die Praxis wegen der Verschlechterung von Farbe u. Geschmack des Brotes ungeeignet. — Bei Zuckerzusatz wurde das Optimum der Wrkg. mit 2% erreicht, Volumzunahme bis 23%, Besserung der Gärzeitdauer bis 46%, gleichmäßigere Poren, schön braune Farbe der Kruste; Dextrin wirkt nicht gärungsverkürzend. — Zusatz von Salzen (KBrO₃, (NH₄)₂S₂O₈, Na₃BO₃, Salzmischungen) war ohne ausgesprochene

Wrkg. — Durch *Novadelox* wurde die Porosität des Brotes verbessert, aber keine Veränderung im Brotgewicht, Brotvol. u. Gärzeit wahrgenommen. Der Stoff wirkt eher als sanftes u. langsames Bleichmittel (Benzoylperoxyd!), denn als Mehlerverbesserungsmittel. — Auch NO₂ wirkte bleichend u. nicht die Backfähigkeit verbessernd, es wird von Vf. zum Bleichen von ungar. Mehl nicht für zweckmäßig gehalten. — *Gologas* (99,5% Cl₂ + 0,5% NOCl) wirkt deutlich mehlerverbessernd, Zunahme des Brotvol. 14—19%, Brotgewicht auch meistens höher, aber Verzögerung der Gärdauer. Ursache der Mehlerverbesserung ist wahrscheinlich Aciditätszunahme durch Oxydation, besonders von Fett u. Carotin. Die Angaben, daß *Gologas* das Mehl gegen tier. Schädlinge schütze, erwiesen sich als unrichtig. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 292—308. Okt. 1928. Budapest, Techn. Hochschule.) GROSZFIELD.

Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann, *Geht Quecksilber aus Saatgutbeizmitteln in das geerntete Korn und in das Mehl über?* (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 6—8. Jan. — C. 1929. I. 703.) GROSZFIELD.

G. B. Ramsey und L. F. Butler, *Schädigungen an Zwiebeln und Früchten verursacht durch Einwirkung von Ammoniak*. Mißfärbungen an Zwiebeln u. Früchten, wie Äpfel, Birnen, Pfirsichen, Bananen, waren nicht parasit. Ursprungs, sondern bedingt durch einen NH₃-Geh. der Luft im Lagerraume. Verss. ergaben, daß ein Geh. von 0,8—29,3% NH₃ in der Luft bei einer relativen Feuchtigkeit von 30—85% bei 70° F, bzw. bei 31,5° F ein Geh. von 0,8—3,2% NH₃ bei einer relativen Feuchtigkeit von 83% diese Verfärbungen erzeugen. (Journ. agricult. Res. 37. 339—48. 15/9. 1928.) GRIMME.

J. Großfeld, *Zur Beurteilung des Alters von Hühnereiern*. Zusammenstellung der wichtigsten zur Erkennung des Alters dienenden Eigg. von Hühnereiern, im besonderen der biolog. Kennzeichen. Unterscheidung zwischen zeitlichem u. biolog. Alter, wovon nur letzteres für den Gebrauchswert der Eier bestimmend ist. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1929. 9—12. 18—19. 7/2. Berlin, Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst.) GD.

St. Szanyi, *Neuere Angaben über die Zusammensetzung der Milch der westungarischen allgäuer Kühe*. (Vgl. C. 1929. I. 1280.) Individuelle Probemelkungen, nach denen Fettgeh. (abends 2,5—5,0, morgens 1,9—5,4%) u. Milchmenge (täglich 3,1—26,3 l/Kuh) bedeutenden Schwankungen unterlagen. Die Kühe vererben die Milchleistung. Tabellar. Übersicht über Leistungen einzelner Kühe, besonders bzgl. Menge Milch (1050—7320 l) u. Fett (45,7—248,9 kg) während der 300-tägigen Lactation. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 58. 35—37. 15/2. Magyaróvár, Landw.-Chem. Versuchsstat.) GD.

S. Bartlett, *Untersuchungen über die Milchsekretion, beruhend auf Veränderungen und Ertrag von Milch und Butterfett in Morgen- und Abendmilch*. Getrennte Unters. von Morgen- u. Abendmilch zeigten, daß in der Morgenmilch der Ertrag u. Fettgeh. stets geringer ist, wohl eine Folge von Rückabsorption durch das Tier während der Nacht. (Journ. agricult. Science 19. 36—47. Jan.) GRIMME.

Trendel, *Grundlagen der modernen hygienischen Milchversorgung*. Zusammenhängende Erörterung der Frage der Krankheitsübertragung durch Milch u. deren Verhütung (am besten durch Dauerpasteurisierung), der Vitaminisierung, der heutigen Wege der gesundheitlichen Milchversorgung, der Qualitätssteigerung der Milch u. der hygien. Forderungen, die der Arzt an Milch stellen sollte. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 58. 1—6. 17—20. 33—35. 15/2. Kiel.) GROSZFIELD.

J. Tillmans, P. Hirsch und E. Reinshagen, *Über die Anwendung von 2,6-Dichlorphenol-Indophenol als Reduktionsindicator bei der Untersuchung von Lebensmitteln*. Ausführliche Beschreibung der Darst. des genannten Indicators (abgekürzt *Indophenol* genannt) aus p-Nitrophenol. Die wss. Lsg. ist wenig haltbar, längere Zeit in einer Phosphatpufferlsg. von p_H = 7,0, vor Licht geschützt. Säure-Baseumschlag etwa zwischen p_H = 4—5, von intensivem Blau nach blasserem Rot über Violett; Oxydations-Reduktionsumschlag von tiefem Blau nach farblos, Normalpotential, bezogen auf die n. H-Elektrode bei 20°, gefunden für p_H = 6,8 +261, für 6,85 +255, für 7,01 +233 MV. — Unterss. über das *Reduktionsvermögen von Milch* mittels des Indicators u. auch mittels elektrometr. Messungen ergaben die Ggw. solcher Red.-Wrkgg., die durch Erhitzen (Dauererhitzen u. Kochen) eine Veränderung erleiden, erfaßbar durch elektrometr. Red.-Oxydations-Potentialmessung nach Zusatz von HgCl₂ zur Milch. Die Potentialveränderung beim Dauererhitzen u. Kochen zeigt eine gewisse Regelmäßigkeit, doch auch Ausnahmen, liegt aber innerhalb der natürlichen Schwankungen bei Milch verschiedener Herkunft. Längeres Erhitzen zers. die reduzierenden Stoffe. — *Fleischauszüge* zeigten ganz bestimmte Red.-Wrkgg., doch war die Menge des frag-

lichen Reduktans sehr klein u. für eine analyt. Auswertung nicht geeignet. — *Citronensaft* entfärbte Indophenollsg. beim Titrieren damit, bis nach Zusatz einer bestimmten Anzahl cem keine Red. mehr eintrat u. die Blaufärbung bestehen blieb. Der Verbrauch war bei saurem u. neutralisiertem Saft, in Ggw. von Luft u. N_2 , vor u. nach kurzem Kochen gleich. Ähnlich verhält sich *Orangensaft*, völlig indifferent künstlicher Citronensaft. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 272—93. Okt. 1928. Frankfurt a. M., Univ.) GROSZFELD.

Wilhelm Arens, *Zur Standardisierung des Getreides*. Gegenüber NEUMANN (C. 1928. II. 300) wird die Notwendigkeit einer Standardisierung betont u. n. Getreide wie folgt gekennzeichnet: Ohne auffällige Farbe oder auffälligen Geruch, W. bis 16, Fremdbesatz bis 2, leichte oder beschädigte Körner bis 2% (Fremdbesatz + minderwertige Körner höchstens 3%). Kleinstgröße 1,8 mm nur bei Roggen, 2 mm bei Weizen, hl-Gewicht bei Roggen 71, bei Weizen 75,5 kg. 1% W.-Geh. oder 1% Fremdbesatz oder 1% minderwertiger, auch kleiner, Körner mehr oder weniger begründen eine Preisabweichung von 1,25%, je 1 kg hl-Gewicht mehr oder weniger eine von 1%. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 2—5. Jan. Mantelberg, Post Hörzhausen.) GROSZFELD.

M. P. Neumann, *Zu dem Aufsatz des Herrn Arens „Zur Standardisierung des Getreides“*. Erwiderung zu den Ausführungen von ARENS (vgl. vorst. Ref.). Gewarnt wird vor schemat. Übertragung des internationalen Standards auf deutsches Getreide, dessen Wert u. Vorzüge in anderer Richtung liegen. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 5. Jan. Berlin.) GROSZFELD.

K. v. Scheele und **G. Svensson**, *Über die Bestimmung von Stärke in Getreide und in Müllereiprodukten*. Die krit. Unters. ergaben, daß keines der gebräuchlichen Verf. ohne Korrektur befriedigende Werte ergibt. Das Verf. von LUERS u. WIENINGER ist bei Einsetzung einer Korrektur für in W. l. Stoffe sehr zuverlässig, ist aber sehr zeitraubend. Die Polarisation einer mit Diastase behandelten Stärkelslg. ist ebenso brauchbar, wenn wieder für in W. l. Stoffe eine Korrektur eingesetzt wird; Pentosanen beeinflussen das Ergebnis nur wenig. Für Unters. in größerem Umfange ist das polarimetr. Verf. von EWERS allen anderen an schneller u. bequemer Ausführung überlegen. Die spezif. Drehung nach EWERS für gereinigte Stärke (nach Abzug von W., Pentosanen, Asche, Ätherextrakt u. Protein) wurde bei Stärke von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais u. Kartoffeln zu 180,9—183,5, im Mittel zu 182,0 gefunden. An Korrekturen sind aber vom Ergebnis folgende Werte (für in W. l. u. unl. Stoffe) ab (—) bzw. zu (+) zu zählen, für Weizen —1,1, Roggen +0,1, Hafer +1,2, Gerste —1,1, Mais —2,0, Weizenkleie —3,8, Roggenkleie —0,5, Gerstenkleie —1,9, Haferfuttermehl +2,3, Haferkleie +2,4, Reisfuttermehl —3,0%. Ein Vergleich der verschiedenen genannten Verf. ergab gute Übereinstimmungen. Angabe von teilweise verbesserten Arbeitsvorschriften für die Verf. nach LUERS u. WIENINGER, Polarisation nach Diastasebehandlung u. nach EWERS. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 229—35. 268—71. 16. 15—17. Jan. 1929. Kristianstadt, Schweden.) GROSZFELD.

Heinrich Fincke, *Kleine Beiträge zur Untersuchung von Kakaobohnen und Kakaoprodukten*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1928. II. 2300.) Versucht wurde die bei Berechnung der Zus. von gewöhnlichen Schmelz-, Milch- u. Sahneschokoladen u. Schokoladen-Überzugmassen möglichen Fehlergrenzen in Abhängigkeit von der analyt. Genauigkeit der einzelnen Bestst. zahlenmäßig zu ermitteln. Die Feststellung des Gesamtgeh. an Kakaobestandteilen ist wesentlich genauer möglich als die Aufteilung letzterer in Kakao-masse u. zugesetzte Kakaobutter. Auch die Gesamt-Milchbestandteile bei Milchschokoladen lassen sich nur mäßig genau bestimmen. — In *Kaffeeschokoladen* beeinträchtigt der Kaffeezusatz die Genauigkeit der Best. von Saccharose, reduzierendem Zucker u. Milchlaktat. Die Kennzahlen des Fettes erfahren durch das Kaffeeöl kleine Veränderungen, aber nicht so groß, daß eine Erkennung beträchtlicher Fremdfettzusätze wesentlich erschwert wird. — Vergleichende Vers. über den *Einfluß der Fermentation auf Kakaorohbohnen* gleicher Herkunft zeigten, daß durch die Fermentation die Bohnenbeschaffenheit verbessert wird. — Mehrere aus gleicher Quelle stammende Akkra-Rohbohnen zeigten *ungewöhnlich hohe Gehalte des Fettes an ungesätt. Säuren*. $n_D^{40} = 47,1—47,5$, JZ. 39,5—40,4, abweichende Schmelz- u. Fließpunkte des Fettes u. der RMZ-Rückstand-Rohfettsäuren. Umfangreiche Unters. weiterer Proben, auch die Unters. des Fettes einzelner Bohnen ergaben n. Werte. Das Fett nicht völlig reifer ist von dem reifer Bohnen nicht verschieden. Die Fermentation ist ohne Einfluß auf die Kennzahlen. — Unters. über die *Bindungsform des Theobromins im Kakao* führt zur Annahme, daß Bestandteile des Kakaos, wahr-

scheinlich die Gerbstoffe, die Xanthinbasen zum Teil locker gebunden halten. Die Bindung kann durch schwache Basen aufgehoben, durch W. aber teilweise hydrolyt. gespalten werden, so daß in letzterem Falle, zumal Theobromin in Chlf. wl. ist u. Adsorptionserscheinungen noch mitwirken können, erst eine ziemlich lange Extraktion eine restlose Gewinnung ermöglicht. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 312—34. Okt. 1928. Köln, Gebr. Stollwerck A.-G.)

GROSZFELD.

Alb. J. J. Vande Velde, *Schnellmethoden zur Bestimmung der Bakterien in der Milch*. Nach Besprechung der Methoden durch Best. der Säure, der enzymat. Eigg. wird über vergleichende Verss. durch direkte Zählung berichtet. Nach diesen liefert das Verf. von SKAR durchweg höhere Ergebnisse als die mit Kulturböden, von denen Gelatineböden zu niedrige, Geloseböden veränderliche Werte ergeben, wobei auch der Nutzen oder Schaden eines Milchzuckerzusatzes nicht feststeht. Ein Vorteil des SKAR-Verf. ist auch die rasche Ausführbarkeit (15 Min.). Es ist aber nicht bei mit Formol konservierter Milch anwendbar, weil in dieser die Bakterienzahl durch Auflösung anscheinend abnimmt. (Naturwetenschappelijk Tijdschr. 11. 9—14. Gent, Univ.)

GROSZFELD.

Adalbert Jarabek, Preßburg, *Regelung der Gärung in Bäckereibetrieben*. Die Gärung der fertig geformten Teigwaren wird in einem luftdicht schließenden Behälter unter Regelung der Temp. u. des Gasdruckes im Behälter durchgeführt. (Oe. P. 112 123 vom 21/2. 1928, ausg. 25/1. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Joachim Wille, Chemie für Molkereifachleute. Berlin: P. Parey 1928. (66 S.) 8° = Molkereitechnische Lehrhefte H. 8. M. 2.60.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

T. H. Bridge, *Rationelle Ölgewinnung*. Zu berücksichtigende Umstände bei Anlage einer Ölmühle hinsichtlich Standort, Wasserversorgung, Raffinations- u. Ölhärtungsanlage. Reinigung der Saat in Silos, deren Einrichtung. Selbstentzündungsgefahr bei feuchter Lagerung der Saat. Förderanlagen, Zerkleinerung der Saat bei dem Preß- u. Extraktionsverf. Lösungsmm. für letzteres. (Farben-Ztg. 34. 1120—21. 9/2. Oil Col. Trades Journ. 74. 1890.)

KÖNIG.

R. A. Bellwood, *Extraktion von Pflanzenölen*. Sammelbericht über die verschiedenen Methoden zur Gewinnung u. Reinigung von Pflanzenölen. (Fertiliser 14. 9—10. 9/1.)

GRIMME.

L. Letecheur, *Die mechanische Behandlung der Früchte der Ölpalme*. Die Entkernung wird heute meist im Autoklaven unter ca. einviertelstündiger Einw. von offenem Dampf von 3 at vorgenommen. Das Öl hat weniger freie Säure u. fermentiert nicht. Trennung der Kerne von der Pülpe mittels Zentrifugieren oder in Pressen (150 at Höchstdruck). Trennung des Pülpfleisches von der Rohfaser in rotierenden Trommeln. Das Rohöl wird, mit kochendem W. versetzt, ein bis zwei Tage absitzen gelassen, wobei sich die Schmutzbestandteile ausscheiden. — Trocknung nach der Autoklavierung in der Sonne, was 6 bis 13 Wochen beansprucht, oder mittels Heißluft in Trockentrommeln. — Zum Entschalen der Kerne werden diese oft in Sortiermaschinen bzgl. in Trieurern klassiert. Trennung der geschälten Kerne von den Schalenbruchstücken in Salzwasser nach ihrer D. oder im KRUPPSchen App. — Vf. gibt Winke aus der Praxis zur Erreichung einer Höchstausbeute an erstklassigen Prodd. (L'Agri-culture et l'élevage au Congo Belge. 8. Sept. 1928. Bull. Matières grasses 1928. 311 bis 314.)

HELLER.

Louis Meunier, *Die Emulsionen von Fetten und Kohlenwasserstoffen und ihre industriellen Anwendungen*. (Vgl. C. 1929. I. 1628.) Zusammenfassende Abhandlung über die Technik der Bldg. von Emulsionen u. die Verwendung in der Industrie. (Technique mod. 21. 70—75. 1/2. Lyon.)

JUNG.

K. Täufel und Cl. Bauschinger, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride des Rüböles*. Auf dem Wege der Bromierung u. der Elaidinierung wurde die Ggw. von *Oleolinolen-erucin*, von *Oleodierucin* (vgl. AMBERGER, C. 1921. II. 570) u. *Trierucin* nachgewiesen. Über die vorkommenden Mengen dieser Glyceride im Rüböl ließen sich genaue Zahlen nicht ermitteln. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 265—72. Okt. 1928. München, Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

GROSZFELD.

Alan Porter Lee, *Methoden zur Lagerung von Pflanzenölen mit Berücksichtigung von Behältern für Sonderzwecke*. Die verschiedenen Lagerungsmöglichkeiten der Roh- u. der Fertigöle werden an Hand von Abbildungen erörtert. Für die Raffinate ist absol. Sauberkeit, Luftabschluß u. ein Material Bedingung, das Korrosion durch die freie Fettsäure des Öles, also Bldg. von Metallseifen ausschließt. *Monelmetall* u. *Glasbehälter* werden als hierzu besonders geeignet abgebildet u. empfohlen. Kontrolle der Temp. in den Behältern nötig. Abbildung dazu geeigneter App. mit Registriervorr. (Oil Fat Ind. 6. 15—19. Febr.) HELLER.

K. Täufel und Cl. Bauschinger, *Über die Zusammensetzung eines Rüböls deutscher Herkunft*. Durch fraktionierte Fällungen mit Pb-Acetat in A. u. Unters. der erhaltenen Fraktionen wurde unter Benutzung der Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Fettsäurebromide, der Isolierung der Ölsäure nach GRABNER (C. 1921. III. 1273) sowie unter Heranziehung rechner. Überlegungen die Zus. des Rüböles wie folgt ermittelt: Glycerinrest (C₃H₂) 3,8, Unverseifbares 1,0, gesätt. Fettsäuren 0,8, Erucasäure 43,5, Ölsäure 37,8, Linolsäure 10,6, Linolensäure 3,5%. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 253—64. Okt. 1928. München, Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) GD.

George S. Jamieson und Robert S. Mc Kinney, *Die Zusammensetzung von kalifornischem Walnußöl*. Das in Kalifornien zur Zeit in einer Menge von ca. 250 Tonnen erzeugte Öl von *Juglans regia* wird meist für Anstriche u. Seifensiederei verwendet. Das untersuchte Rohöl hatte D.₂₅²⁵ 0,9235, n_D²⁵ = 1,4751, Jodzahl (HANUS) 158,5 bzgl. (WIJS) 161,7, VZ. 194,5, Acetylzahl 6,09, 3,88%, Hexabromide, 0,51% Unverseifbares. Die Jodzahl liegt höher als die europäischer Öle. — Die Fettsäuren wurden nach der Pb-Salz-Ä.-Methode getrennt, wobei sich ein Geh. des Öles an gesätt. Säuren von 5,34%, an ungesätt. Säuren von 89,74% ergab. Jodzahl dieser 166,7. — Nach Fällung der Linolensäure als Hexabromid wurde der Geh. an Linol- u. Ölsäure aus den Jodzahlen berechnet. Danach enthält das Öl: 3,08% Linolen-, 69,57% Linol- u. 16,91% Ölsäure. Die gesätt. Fettsäuren wurden mittels der Methylester fraktioniert u. in bekannter Weise identifiziert u. bestimmt. Das Öl enthält: 0,01% Myristin-, 4,40% Palmitin-, 0,92% Stearin- u. 0,01% Arachinsäure (Rückstand, als C₂₆H₁₀O₂ berechnet). Der in der Literatur mehrfach behauptete Geh. an Laurin- u. Myristinsäure konnte also nicht bestätigt werden. Die Zus. des Öles ist: Glyceride der Ölsäure 17,6%, der Linolsäure 72,8%, der Linolensäure 3,2%, der Palmitinsäure 4,6%, der Stearinsäure 0,9%, Unverseifbares 0,5% u. Spuren von Myristin- u. Arachinsäure-glycerid. (Oil Fat Ind. 6. 21—23. Febr. Department of Agriculture.) HELLER.

R. Jürgen, *Zur Frage der Leinöl-Veredelung*. Filtrationsschwierigkeiten bei Leinöl u. Abhilfe durch das SEITZsche AsbestschwemmfILTER. Beschreibung u. Abbildung des Systems, das eine Verbesserung der Qualität des Raffinats bei gleichzeitiger Vereinfachung u. Verbilligung der Bearbeitung mit sich bringt. (Farben-Ztg. 34. 1124 bis 1125. 9/2.) KÖNIG.

—, *Die Herstellung und das Beizen der Kerzendochte*. Die zur Erzielung ruhig brennender Kerzen geeigneten Imprägnierungen werden geschildert. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 9—10. 2/1.) SÜVERN.

B. Lustig und G. Botstiber, *Zur Methodik der Untersuchung und Identifizierung von Fetten und Fettgemischen*. I. Die mkr. Unters. einer dünnen Fettschicht läßt deutliche Unterschiede der Fettarten erkennen. Bilder von Kakao-Preßbutter, -Schalenbutter, gehärtetem Tran, Kokosfett, Palmkernfett u. Rindstalg werden gezeigt. Ebenso lassen sich deutliche Fluoreszenzfarbenunterschiede bei Betrachtung der Fette im ultravioletten Licht erkennen derart, daß eine sichere Identifizierung des reinen Fetts möglich ist. Beimengungen von fremden Fetten oder Extraktionsmitteln beeinflussen die Fluoreszenz. Zum Nachweis gehärteter Fette ist die Best. der J-Zahl dienlich. Es genügen schon 2—5% gehärtetes Fett zum Nachweis. Alle Pflanzenfette haben eine J-Zahl von unter 1,2; die der gehärteten Fette ist viel größer. (Biochem. Ztschr. 202. 81—90. 10/11. 1928. Wien III, Chem.-pathol. Lab. d. Rudolfstiftg.) OPP.

R. Delaby und R. Charonnat, *Über die Bestimmung der Jodzahl*. Bei zahlreichen Verss. zur Best. der Jodzahl nach HANUS zeigte sich, daß bei Verwendung einer 5 Wochen alten Lsg. die Werte mit wachsender Einwaage zu niedrig ausfallen. Eine lineare Abhängigkeit besteht nicht; die Abweichung beträgt vielmehr ca. 30%, wenn die Einwaage doppelt so groß genommen wurde. Besonders groß sind die Abweichungen bei Werten über 100. Sie treten nicht auf, wenn sorgfältig gereinigte Stoffe (über KBr aufbewahrtes, dest. u. vor Gebrauch über P₂O₅ redest. reines Br, doppelt sublimiertes J, reinstes, bei 117 bis 117,5° siedender Eg.) verwendet werden. Es beruhen diese Er-

scheinungen wohl darauf, daß der Geh. der Lsg. an JBr infolge Bldg. von Br-Essigsäuren abnimmt. Sodann dürfte, ähnlich wie dies für die Addition von ClJ festgestellt ist, auch BrJ zwar bei einfachen Doppelbindungen sofort, bei mehrfachen, nicht konjugierten Doppelbindungen aber mit meßbarer, von dem Mengenverhältnis der Reagenzien abhängiger Geschwindigkeit einwirken. — Anhangsweise führen die Vff. eine Reihe neuerer Arbeiten zum Beweise dafür an, daß die Methode von HANUS einen Fortschritt nicht darstelle, u. daß die Methode von WIJS zu empfehlen sei, wie dies vom IX. Internationalen Kongreß auch beschlossen wurde. (Bull. Sciences pharmacol. 35. 692—98. Dez. 1928.) HELLER.

F. Weiß, *Beiträge zur Untersuchung von Schmalz im ultravioletten Licht*. Die Fluorescenz bestimmter Schmalze kann durch den Geh. an KW-stoffen (vgl. FEDER u. RATH, C. 1928. I. 986) nicht ausschließlich bedingt sein. Nicht raffiniertes White grease, das im Aussehen u. Geruch sich als genußuntauglich erwies, fluorescierte nach Raffinierung mit Tierkohle stärker als vorher. Durch Behandlung von Schmalz mit Wasserdampf bei 100° wurde die Fluorescenz nur unwesentlich beeinflußt, bei 160° im Autoklaven dagegen eine deutlich bläuliche Fluorescenz hervorgerufen. Durch Zumischung von 1% Cholesterin, das 3 Stdn. bei 150—170° an der Luft erhitzt war, wurde Schmalz deutlich fluorescierend. Die Menge des Unverseifbaren erfährt aber durch Erhitzen von Schmalz auf 170° keine Veränderung. Bei fluorescierendem Schmalz wird durch längere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Fluorescenz vermindert (vgl. GROSSFELD, C. 1928. II. 1728), anscheinend eine Reduktionswrkg. Neben der Fluorescenz ist die Trübungserscheinung unter der Ultralampe zu beachten, die durch Behandlung mit Kohle beseitigt werden kann. Angaben über Auswertung der Unters. des Schmalzes im Ultralicht für die Beurteilung. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 56. 341—55. Okt. 1928. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anst.) GROSSFELD.

Leslie Hart, *Methode zur Bestimmung von Unverseifbarem in Wollfett*. Wollfett u. seine Prodd. werden als Emulsionsträger für insekticide Mittel verwendet u. häufig mit KW-stoffen verfälscht. Deren Best. kann dadurch geschehen, daß die Hauptmenge des Musters mit alkoh. KOH verseift u. der Rest mit Methyl-Äthylalkoholmischung oder durch Acetylieren gereinigt wird. Liegt eine Seifenemulsion vor, so wird eine 10 ccm unverseiftes Öl ergebende Menge mit 50 u. mit 30 ccm Äthyläther extrahiert (1 bis 2 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. zum Brechen der Emulsion hinzu!). Der Extrakt wird mit einer Lsg. von 10% A. u. 2% NaOH seifenfrei gewaschen. Die vereinigten Schichten werden mit je 50 ccm Ä. zweimal gewaschen. Den Rückstand der vereinigten Ä.-Extrakte wägen u. seine D. bestimmen. Liegt ein Wollfett vor, so wird es in der üblichen Weise verseift, der A. verdampft u. im Scheidetrichter wie oben behandelt. Auf die angegebene Weise wird die Hauptmenge der KW-stoffe abgetrennt. Diese werden andererseits folgendermaßen bestimmt: D. des Unverseifbaren bestimmen, 10 ccm in Rundkolben einpipettieren, doppeltes Gewicht Acetanhydrid hinzu u. unter Rückfluß 1/2 Stde. kochen. Noch heiß in gewärmten Scheidetrichter gießen u. mit kleinstmöglicher Menge Acetanhydrid nachspülen. Tritt in der heißen Lsg. Schichtenbildung ein, so sind KW-stoffe vorhanden. Krystallisation bei Abkühlen rührt von Cholesterin u. höheren Alkoholen her. Trennung etwa vorhandener Schichten, Waschen der oberen mit sehr wenig Acetanhydrid, dann mit h. W., Absetzenlassen oder Zentrifugieren, Wägung der KW-stoffe, deren D. bestimmt werden kann. Bei destillierten Wollfetten ist die Methode nicht ohne weiteres anwendbar, da diese normalerweise KW-stoffe enthalten. (Oil Fat Ind. 6. 29. Febr. Chicago.) HELLER.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: Harold S. Adams, New Rochelle, New York und Ludwig Meuser, Bound Brook, New Jersey, V. St. A., *Behandlung von Pflanzenölen*. Die Pflanzenöle werden bei 400—500° unter Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck, aber unter Ausschluß von Luft u. bei Abwesenheit von Katalysatoren einem Crackprozeß unterworfen. So wird z. B. Ricinusöl bei solchen Temp. (500—600°) gecrackt, die das Öl vollständig zers., aber den gebildeten Heptylaldehyd nicht zerstören. Die Zersetzungsprodd. bestehen aus Undecylensäure, Acrolein, verschiedenen KW-stoffen, Gasen u. größeren Mengen Heptaldehyd im Gemisch mit anderen Aldehyden u. Ketonen. Der Heptaldehyd (85%ig) wird aus den Rk.-Prodd. isoliert u. in einer Ausbeute von 25%, berechnet auf das zur Verwendung gekommene Öl erhalten. Für das Verf. wird eine besonders dazu geeignete Apparatur verwendet. (A. P. 1 697 337 vom 13/1. 1926, ausg. 1/1. 1929.) ULLRICH.

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

G. Voß, *Luftbefeuchtung in der Textilindustrie*. Einrichtung u. Wirkungsweise der Luftbefeuchtungsanlage der Firma DANNEBERG & QUANDT, Berlin-Lichtenberg ist beschrieben. (Melliands Textilber. 10. 23—24. Jan.) SÜVERN.

Fuchs, *Mercerisation*. Das Vorbehandeln u. das Mercerisieren vor u. nach dem Bleichen ist beschrieben. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 29—30. 9/1.) SÜVERN.

—, *Rohmercerisation und Kaltbleiche*. Die starke Schrumpfwirkg. mit Prästabilitöl BM bereiteter Lauge gegenüber einer Lauge ohne Ölzusatz wird dargetan. Spritzt man die aus der Mercerisierlauge kommende Ware ab, unterläßt aber das Absäuern, so bleibt genügend Alkali in der Ware, um eine wirksame Kaltbleiche durchführen zu können. Bei „Rohmercerisation-Kaltbleiche“ erspart man das Kochen u. schont die Ware. (Melliands Textilber. 10. 45—47. Jan. Krefeld, Techn. Laboratorium der Chem. Fabrik STOCKHAUSEN u. Cie.) SÜVERN.

Robert Helligrath, *Das Bleichen der Baumwolle*. Angaben über Beuchen, Bleichen loser Baumwolle, von Kardenbändern, Strang u. Stück u. Nachbehandeln. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 12—14. 2/1.) SÜVERN.

Rudolf Scheel, *Die Ausbildung des Fasergehalts bei Flachs (linum usitatissimum) unter verschiedenen Wachstumsbedingungen*. Faserertrag u. Qualität sind bei einer Aussaat von 160 kg/ha, 10 cm Drillreihenabstand u. frühester Saatzeit im Maximum. Durch hohe K₂O- u. N-Gaben werden Stroh- u. Samenerträge erhöht; bei hohen N-Gaben nimmt der Langfasergeh. zugunsten des Werggeh. ab. Zu hohe N-Gaben wirken ungünstig. Durch P-Düngung wird nur der Samenertrag erhöht, die Qualität der Faser jedoch erheblich verbessert. (Landwirtschl. Jahrbch. 68. 489—23. Breslau, Univ.) TRÉ.

G. Rey, *Beitrag zum Studium der Wolle*. (Forts. zu C. 1929. I. 458.) Besprochen wird der Nachweis freier NH₂-Gruppen. Bei der Einw. von HNO₃ auf Wolle entwickelt sich zu Anfang lebhaft N₂, wie angenommen wird, aus aliph. NH₂-Gruppen, welche CO-Gruppen benachbart sind. Im weiteren Verlauf der Einw. entwickelt sich N₂ langsam u. regelmäßig, wohl aus von CO entfernt stehenden NH₂-Gruppen. In der behandelten Wolle ließ sich Nitrosamin od. Nitrosophenol nachweisen, es wird also nicht einfach NH₂ durch OH ersetzt. Acetylieren von Wolle mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, H₂SO₄ u. wasserfreiem Pyridin ergab ein glänzendes Prod. mit krachendem Griff, das sich mit wss. Lsgg. von Chinon nicht färbt u. beim Behandeln mit HNO₂ keinen N₂ entwickelt. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 6. 1229 bis 1239.) SÜVERN.

P. Heermann, *Über die Lagerbeständigkeit erschwerter Seiden*. Die Festigkeit erschwerter Seiden, die unter Lichtabschluß gut verpackt, zimmerwarm u. in n. feuchter Luft gelagert werden, nimmt bei mäßigen Chargen innerhalb 3 Jahre nicht nachweisbar ab. Von 150 er Schwarzcharge ab beginnt Selbstzers. der Faser, bei 200 er Monopolschwarz ist ein Festigkeitsrückgang bis zu 35% festgestellt worden. Die prakt. Beobachtungen über Festigkeitsrückgänge, Morschwerden usw. der erschwerter Seiden auf dem Lager dürften auf sekundäre Einflüsse beim Lagern, vor allem auf Lichteinw., Feuchtigkeit, Hitze usw. zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Festigkeit geht die Dehnbarkeit der erschwerter Seiden beim Lagern merklich zurück u. zwar bei analogen Chargen ziemlich im Verhältnis zur jeweiligen Erschwerungshöhe. Bei leichteren Couleuren wurden Dehnungsrückgänge von etwa 20% in 3 Jahren, bei schweren Couleuren von 35—50% beobachtet. Leichteres Monopolschwarz verliert in 3 Jahren etwa 20% seiner Dehnung, 150 er etwa 55% u. 200 er etwa 80% seiner ursprünglichen Dehnbarkeit, hat also fast seine ganze Dehnbarkeit eingebüßt u. ist prakt. unverwendbar geworden. Der Festigkeitsverlust erschwerter Seiden beim Lagern ist viel geringer als im allgemeinen angenommen wird. Die „Ermüdung“ des Materials kann vorläufig noch nicht allgemein bestimmt werden. (Seide 34. 23—27. Jan.) SÜVERN.

M. Gottlöber, *Das Färben des Papieres*. Kurze Anleitung zur Erlernung des praktischen Färbens unter Anwendung der Ostwaldschen Farbenlehre. (Schluß zu C. 1929. I. 1287.) Angaben über das Färben heller u. satter einfacher Farbtöne, satter zusammengesetzter Farbtöne, über Schwarzfärben, Farbstoffzugabe in die Bütte u. das Siebwasser, Tauch- u. Aufstrichfärbung. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 3—8. 6/1.) SÜVERN.

—, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf das Druckpapier*. Der Einfluß der Feuchtig-

keit, der in erster Linie bei auf der Maschine gearbeiteten Papieren durch die Längsrichtung der Fasern bedingt wird u. sich in verschiedenem Verh. des Papiers in der Längs- u. Querrichtung, in Welligwerden u. schlechten Passern zeigt, kann durch künstliche Luftbefeuchtung, durch Aushängen im Druckraum oder Zusatz von Stearinsäure behoben werden. Eine zuverlässige Prüfungsmethode wäre nötig. (Ztschr. Deutschl. Buchdrucker 41. 22—23. 11/1.)

SÜVERN.

Carl G. Schwalbe und Alf af Ekenstam, *Beiträge zur Kenntnis der Kernsubstanz des Kiefernholzes*. I. Mitt. *Adsorptions- und Durchtränkungsversuche mit Splint und Kern von Kiefern- und Fichtenholz*. Es sollte festgestellt werden, wie sich Kiefernkerneholz, verglichen mit Kiefern Splint- u. Fichtenholz, bei der Durchtränkung mit W. u. wss. Lsgg. oder in bezug auf Adsorptionsfähigkeit verhält. Kiefernkerne nimmt bei allen Verss. weniger Fl. auf als die anderen Hölzer. Bei Durchtränkung mit W. ist zu beachten, ob das Holz waldflecht oder vorher getrocknet ist. Waldflechter Splint nimmt mehr W. auf als waldflechter Kern; das Aufnahmevermögen für W. nimmt jedoch mit fortschreitender Trocknung beim Kern zu u. beim Splint ab, bei absol. trockenem Holz besteht kein Unterschied mehr zwischen beiden Arten. Für Fichtenholz gilt genau dasselbe, jedoch nimmt die Kiefer im Vergleich zur Fichte weniger W. auf. — Adsorptionsverss. mit Natronlauge wurden bei verschiedener Laugenkonz. vorgenommen u. gefunden, daß Kiefernkerneholz etwas mehr Lauge aufnimmt als Fichtenkerne. Wird das Kiefernkerneholz mit Ä. extrahiert, so verschwindet der Unterschied. Im Kiefernkerne ist eine ätherl. Säure vorhanden, deren Na-Salz mit NaOH gebildet u. als solches teilweise vom Holz festgehalten wird. — In der Technik ist das Eindringen von Bisulfittlg. in das Holz von Bedeutung. Da man dort bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. arbeitet, nehmen Vff. die Durchtränkungen mit Bisulfittlauge in Bombenröhren bei 110° mit Calciumbisulfid 5 Stdn. u. mit Magnesiumbisulfid 4 Stdn. lang vor. Es ergibt sich dabei, daß sich Kiefernkerneholz in seiner Fähigkeit, Fl. aufzunehmen, nicht sehr von den anderen Hölzern unterscheidet. Es nimmt die Lauge aber in anderer Zus. auf als die anderen Hölzer. Die aufgenommene Basenmenge ist bei allen etwa die gleiche. Die Menge der diffundierenden schwefligen Säure ist im Kiefernkerne so klein, daß sie einem neutralen Sulfid entspricht. Nach HÄGGLUND ist bei einer gewöhnlichen Holzaufschließung eine gewisse [H⁺] vorhanden. Die anfängliche Verminderung der [H⁺] beruht auf einer Aufnahme von schwefliger Säure im Holz u. die zuletzt auftretende Erhöhung beruht auf der in Lösung gegangenen Lignosulfosäure. Ein Aufschluß von Kiefernkerneholz ist also nach einer gewöhnlichen Durchtränkung nicht möglich, weil die dazu nötige schweflige Säure nicht eingedrungen ist. In 13 Tabellen sind die Ergebnisse zusammengetragen. (Cellulosechemie 10. 1—11. Beilage zu Papierfabrikant 27. 13/1. Eberswalde.)

MICHEEL.

Carl G. Schwalbe und Alf af Ekenstam, *Beiträge zur Kenntnis der Kernsubstanz des Kiefernholzes*. II. Mitt. *Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und mit Alkalien*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird allgemein angenommen, daß im Kiefernkerneholz die Harze den Aufschluß nach dem Sulfitverf. hindern. Es werden daher Ä.-Auszüge von Fichte u. Kiefer für Kern u. Splint gemacht u. es zeigt sich, daß die Extraktmengen bei verschiedenen Stämmen besonders bei der Kiefer stark schwanken, manchmal ist die Extraktmenge bei Kiefern Splint ebenso groß wie in einem anderen Stamm beim Kiefernkerne. Der Splint ist mit Bisulfid aufschließbar, der Kern nicht. Die Harze, die im Splint enthalten sind, kommen wohl in der gleichen Menge im Kern vor u. werden als „Splintharz“ bezeichnet, zieht man dieses von der Kernextraktmenge ab, so bleibt das „Kernharz“ übrig, das als Hauptursache der „Verkernung“ zu betrachten ist. — Bei der Unters. des Ä.-Extraktes unterscheiden Vff. außer Fett u. Harz noch in PAe. I. u. PAe. unl. Teile, wobei die I. Anteile viscoso Fll., die unl. fester sind. Splint enthält mehr Fette als Kern (s. Tabelle). Aus den Säurezahlen ergibt sich kein großer Unterschied zwischen Kiefernkerneextrakt u. den anderen Extrakten. Beim Lagern des Holzes (7 Tage u. 60 Tage nach Fällung des Baumes untersucht) nehmen der PAe.-I. u. -unl. Anteil ab, aber trotzdem wird das Kiefernkerneholz durch Kochen mit Sulfid nicht aufgeschlossen. — Bei längerem Aufbewahren wird immer ein Teil des Ä.-Extraktes in Ä. unl., der dann in A. I. war. — In einer Tabelle sind die Kiefernkerneauszüge mit Ä., Bzl., A. u. Aceton zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, daß der Ä.-Extrakt in Bzl. I. ist. Die Bzl.-Extrakte selbst sind immer etwas kleiner als die Ä.-Extrakte, da der Ä. das im Holz enthaltene W. allmählich entfernt, Bzl. nicht. — SCHWALBE hat ein Verf. ausgearbeitet, um mit 0,5%ig. Natronlauge die Harze aus Kiefernholz zu extrahieren, da der Körper, der den Aufschluß von Kiefernkerne mit Bisulfid hindert,

wahrscheinlich saurer Natur ist. Es wurde 10-mal so viel Lauge wie Holz (Frässpäne) angewendet. Nach 2 Tagen wird die Lauge abfiltriert, mit HCl angesäuert bis ungefähr zur HCl-Konz. von 1%. Der Nd. wird abzentrifugiert, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Die Fl. wird zur Trockne verdampft u. bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet, die organ. Substanz wird durch Glühen bestimmt. In Tabellen werden die Ä.-Extrakte mit den NaOH-Extrakten von Kiefer u. Fichte verglichen u. außerdem die ätherl. Mengen des mit HCl fällbaren NaOH-Extraktes u. die Säurezahlen der Auszüge angegeben, woraus sich ergibt, daß die Ä.-Extrakte direkt aus Kiefernholz kleiner sind als diejenigen, die man aus dem NaOH-Extrakt mit Ä. gewinnt, das Holz wird also mit Ä. nicht quantitativ ausgezogen. Die vom Holz verbrauchte NaOH steigt mit der Konz. der NaOH, was auf Hydrolyse schließen läßt, durch die wasserl. Säuren (Ameisen-, Essig- u. Kohlensäure) erst aus dem Holz gebildet werden. — Um die in den NaOH-Auszügen enthaltenen Säuren zu untersuchen, wurden die Auszüge mit Ä. extrahiert, der erhaltene Extrakt von fester Konsistenz löst sich leicht in 1%ig. NaOH. Bei Neutralisation mit Phenolphthalein als Indicator fällt die Hälfte der Säuren, die schwach dissoziiert sind, aus. Nach dem Abzentrifugieren der Säuren wird nochmals mit NaOH behandelt u. neutralisiert, der Nd. wieder zentrifugiert. Die klare Lösung wird jetzt mit Methylrot als Indicator neutralisiert, wobei wieder ein Teil (im ganzen jetzt 90%) ausfällt. Bei weiterem Ansäuern der Lsg. mit HCl fällt eine Säure, die sich sehr ähnlich der Oxalsäure verhält u. ein schwerl. Ca-Salz gibt. Bei dieser „fraktionierten Titration“ wurde in der Zus. von Kiefernknern u. Kiefernspint kein großer Unterschied gefunden, daher wurde auch noch der dickfl. Ä.-Extrakt untersucht. Es wird wieder ein kleiner Teil in 1%ig. NaOH gel., es wird wie oben neutralisiert, wobei der Hauptteil der Säuren (die sehr klebrig sind) schon vor dem Umschlagspunkt ausfällt. Die Lsg. sieht zum Schluß trübe aus u. beim Ansäuern setzt sich die Säure sehr schwer ab, sie ist in Bzl. l. u. gibt kein unl. Ca-Salz; sie ist etwas l. in Baryt- u. Kalkwasser. Diese Säure fehlt beim Kiefernspint, sie gehört zum PAe.-unl. Anteil. Man muß annehmen, daß der „störende“ Stoff ätherl. ist, aber mit Ä. nicht quantitativ aus dem Holz zu entfernen ist. Unterwirft man den aus dem Ä.-Auszug erhaltenen Ä.-Extrakt der „fraktionierten Titration“, so besteht die Hauptmenge der gefällten Säuren aus derjenigen Säure, die stärker dissoziiert u. in Kalkwasser etwas l. war. — Beim Natronlaugeauszug von Fichtenkern fallen die Säuren alle aus, wenn man bei der Neutralisation Methylrot als Indicator benutzt, es sind jedoch bei der Kiefer größere Mengen ausfällbarer Säuren vorhanden als bei der Fichte. — Es wird noch untersucht, ob die betreffende Säure zu einer anderen Körperklasse gehört als zu der der Harze. Kohlehydrate kommen nicht in Frage, da die NaOH-Auszüge des Kiefernkernes keine furfurobildenden Körper enthalten, auch S- oder N-haltige Verbb. konnten in den verschiedenen Extrakten nicht nachgewiesen werden. Ob die Gerbstoffe in Frage kommen oder nicht, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. (Cellulosechemie 10. 11—18. Beitrag zu Papierfabrikant 27. 13/1. Eberswalde.) MICHEEL.

G. Kita, T. Nakashima, J. Onohara und K. Masui, *Untersuchungen über Viscose*. XXI. Mitt. *Versuch über das Spinnen*. X. *Einfluß der Cellulosekonzentration*. (XX. Mitt. C. 1929. I. 1289.) (IX. vgl. C. 1929. I. 590.) Baumwollpapier wird 24 Stdn. in 10-fache 17,6%ig. Alkalilauge eingetaucht, u. nach dem Abpressen auf 3-faches Vol. u. Zerfasern 24 Stdn. gealtert. Darauf mit 50% CS₂ 5 Stdn. behandelt u. mit 8%ig. NaOH auf 5, 6, 7 u. 8%ig. Cellulosegeh. eingestellt, nach 24 Stdn. wird die Viscose entgast u. gereift. Während der Reifung wurde die Spinnfähigkeit u. die Eig. des gesponnenen Fadens nach der Fallzeitmethode u. der fadenziehenden Fähigkeit bestimmt. (Diagramme s. im Original.) Geringer konz. Viscose ist danach nicht nur weniger viscos, sondern während der Reifung ist auch das Ansteigen gering. Die Spinnfähigkeit in demselben Bade u. unter gleichen Bedingungen zeigt sich bei niedriger konz. Viscose erst nach längerer Reifung als bei stärker konz., diese wird bei Überreifung jedoch früher unspinnbar. Viscose mit 6% Cellulose hat eine maximale Zugfestigkeit des Fadens, dann folgen Viscose mit 7 u. 8% Cellulose, 5% Cellulosegeh. zeigt geringste maximale Festigkeit. Die Ergebnisse hängen außer vom Cellulosegeh. noch von anderen Bedingungen ab, z. B. von der Laugekonzentration gegenüber der Cellulose. (Cellulose Industry 4. 43—45. Dez. 1928.) MICHEEL.

Hermann Sprenger, *Beiträge zur Avivage von Seide und Kunstseide*. Die Vorzüge des von der Firma J. SIMON & DÜRKHEIM hergestellten Puropolöls EM vor anderen Emulgatoren werden geschildert. Es ist auf Basis von Ricinusöl aufgebaut, enthält aber keine Sulfoverb. u. kann daher auch bei hohem Druck SO₂ oder SO₃ nicht ab-

spalten. Das von derselben Firma hergestellte *Softenol* ist besonders für die Avivage von Kunstseide geschaffen. Softenollsg. nimmt bei S-Schwarzfärbungen den bronzigen Ton weg, vertieft die Farbe u. verbessert den Griff der Ware. (Melliands Textilber. 10. 50—51. Jan.)

SÜVERN.

G. Kita und S. Masuda, *Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose*. IV. *Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der Viscosität und der fadenziehenden Fähigkeit der Acetylcelluloselösung und der Zugfestigkeit der daraus hergestellten Fäden*. (III. vgl. C. 1929. I. 708.) Für die Verss. wurde Bayersche, französ., einheim. u. eigene Acetylcellulose in Acetonlsg. verschiedener Konz. benutzt. Die Viscosität wurde durch Messung der Fallzeit einer Stahlkugel u. die fadenziehende Fähigkeit durch Messung der Fadenlänge beim Aufheben eines Platindrahts von 0,5 mm Durchmesser, der 0,5 bzw. 1 cm in die Lsg. getaucht wurde, bestimmt. (Abbildung s. im Original.) Beim Vers. mit Bayerscher Acetylcellulose zeigt sich, daß die fadenziehende Fähigkeit bis zu einem gewissen Grade der Viscosität, d. h. der Konz. proportional ist, jedoch nachher abfällt, 30%ig. Lsg. hat die höchste fadenziehende Fähigkeit u. damit beste Spinnbarkeit. Ein Faden, der aus einer Lsg. gleicher Konz., mit verschiedenen Mengen Bzl. oder A. versetzt, gesponnen wird, hat dann die größte Zugfestigkeit, wenn die fadenziehende Fähigkeit am größten ist; wird A. u. Bzl., oder W. in Aceton zugesetzt, so gilt diese Beziehung nicht. Aus einer Lsg., die dieselbe fadenziehende Fähigkeit aber verschiedene Viscosität hat, kann ein Faden verschiedener Zugfestigkeit gesponnen werden, u. zwar ist der Faden aus weniger viscoser Lsg. zugfester als der aus stärker viscoser Lsg. gesponnene. (Cellulose Industry 4. 41—42. Dez. 1928. Kioto, Univ.)

MICHEEL.

G. Kita, S. Masuda und K. Matsuyama, *Untersuchungen über die Filme und Fäden aus Acetylcellulose*. V. *Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der Viscosität der Acetylcellulose und der Zugfestigkeit des daraus gesponnenen Fadens*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Man verwendete Acetylcellulosen von Heyden (hoch-, mittel- u. niedrigviscos), Bayer, französ., japan., Cellit L (hoch, mittel, niedrig) u. eigenes, sehr viscoses Prod. Im allgemeinen erhält man aus viscoser Acetylcellulose einen zugfesten Faden, trotzdem die Eigg. des Fadens von verschiedenen Spinnbedingungen abhängen u. die Abweichung der Zugfestigkeit nicht groß ist. In der Zugfestigkeit des Films kann man den Unterschied der Viscosität der Acetylcellulose deutlich feststellen. Vff. spinnen ihre eigene Acetylcellulose in 15 bzw. 18%ig. sehr viscoser Lsg., während sonst 20 bis 25%ig. Lsg. benutzt wurde; durch Zusetzen von niedriger viscosen Prodd. oder Harz wird die Zugfestigkeit des Fadens nicht erhöht. (Cellulose Industry 4. 42. Dez. 1928.)

MICHEEL.

Walter Obst, *Korkabfälle als Füllmaterial und Bindemittel für Kunststoffe*. Verwendung von Korkabfällen in der Linoleumindustrie, für Steinholzfußböden, Isoliermittel u. Preßkorkfabrikation. Ferner zur Herst. von Schuhsohlen, Bremsklotzen u. zu plast. Massen mit verschiedenen Bindestoffen. (Kunststoffe 19. 25—27. Febr. Altona-Bahrenfeld.)

KÖNIG.

P. Martell, *Das Wachstuch und seine Herstellung*. Geschichtliches über Herst. u. Verwendung von Wachstuch. Rohmaterialien sind Baumwolle, Jute u. polymerisiertes Leinöl. Zubereitung des Gewebes durch Färben, Glätten u. Auftrag eines Öl-, Leim-, Harz- u. Tragantapprets. Nach dem Trocknen erfolgt maschineller Ölfarbeauftrag. Wiederholtes Trocknen, Streichen u. Schleifen des Wachstuches. Dekorieren durch Rotationsdruck, Prägen, Versehen mit Lacküberzug. (Kunststoffe 19. 28—30. Febr.)

KÖNIG.

W. L. Davies, *Casein und seine technischen Anwendungsweisen*. Die Gewinnung des Caseins, seine Prüfung u. Verwendung als Klebstoff, in der Papierindustrie, zur Herst. von plast. Massen, Farben, als Nahrungsmittel, in der Medizin u. andere Zwecke ist geschildert. (Chem. Age 20. 23—24. 43—44. 19/1.)

SÜVERN.

P. Kraus und K. Biltz, *Einige Bemerkungen zur Fettbestimmung in Wolle*. Feine u. grobe Wolle wurde in gewaschenem Zustande zweimal der Extraktion mit A. u. mit A. unterworfen. Die vereinigten Auszüge ergaben 1,42% bzgl. 1,80% Gesamtfett. Hierauf wurden die extrahierten Wollen 2 Stdn. mit 6% H_2SO_4 in der 40-fachen Flottenmenge gekocht, ausgewaschen, u. nochmals extrahiert. Es fanden sich noch weitere 0,32% bzgl. 0,25% Gesamtfett, die, zu den zuerst gefundenen Werten hinzugezählt, den wahren Wert von 1,74 bzgl. 2,05% Gesamtfett ergeben. Auf diese durch Säurebehandlung der Extraktion zugänglich gewordenen Fettmengen ist bei genauen Bestst. Rücksicht zu nehmen. — Die kürzlich empfohlene Methode der Fettbest. in

Wolle mittels Aceton wird abgelehnt, da sie gegenüber der Ä.-A.-Extraktion zu niedrige Werte liefert. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 69. Febr. Dresden, Deutsches Forschungsinst. f. Textilindustrie.)

HELLER.

H. Hoz, Bemerkung zum Aufsatz: „Verfahren zur Unterscheidung zwischen Viscose- und Kupferseide“ von W. T. Schreiber und H. A. Hamm. (Vgl. C. 1928. II. 2522.) Eine leicht ausführbare u. sichere Unterscheidung läßt sich durch Färben mit Eisengallustinte aus Tintenblau H (Geigy) u. Eosinlsgg. herbeiführen. Viscoseseide färbt sich blaurot, Cu-Seide rein blau. Die Probe kann mit wenig Faser ausgeführt werden. (Melliands Textilber. 10. 44. Jan.)

SÜVERN.

Louis Schopper, Leipzig, *Vorrichtung zum Messen der Dicke von Papier- bzw. Pappebahnen mit einer auf der Bahn ruhenden, auf einen Zeiger wirkenden Fühlrolle*. Der Träger der Anzeigevorr. ruht auf den freien Enden der die Pappe tragenden Walze, z. B. mittels Laufrollen, u. ist in senkrechten Führungen des Pappschienengestelles verschiebbar. Zwecks Verstellens der tiefsten Lage der Fühlrolle ruht ein Bund des Rollenschafes auf einer in der Höhe verstellbaren Brücke des Trägers, durch die der Rollenschaft geführt ist. An Hand einer Zeichnung ist eine Ausführungsform ausführlich beschrieben. (D. R. P. 452 881 Kl. 55 d vom 20/2. 1925, ausg. 5/2. 1929.) M. F. M.

Carl Busch Thorne, Hawkesbury, Ontario, *Apparatur zur Gewinnung von Zellstoff* durch Verkochen von Holzspänen in einer Reihe von Kochern, die mit vorerhitzter Kochlauge unter gleichzeitiger Zuführung von Gasen unter Druck beschickt werden. Der Druck wird in den Sammelgefäßen der Kochfl. wie auch in den Kochern konstant gehalten, die derart miteinander verbunden sind, daß die Kochlauge von einem Kocher zum andern zirkulieren kann. (A. P. 1 691 682 vom 5/4. 1926, ausg. 13/11. 1928.) M. F. M.

Edward H. French, Columbus, Ohio, *Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von Harzen, insbesondere von Abietinsäure aus Zellstoffablaugen*, die bei dem Verkochen von harzhaltigem Holz in alkal. Lsg., z. B. mit Na₂S u. NaOH, Na₂SO₄ etc., gel. werden. Durch Ansäuern der alkal. Zellstoffablaugen werden die Harze ausgefällt, in KW-stoffen gel. u. mit dem Lösungsm. im Hochvakuum dest. Dabei wird insbesondere reine krystallin. Abietinsäure gewonnen. An Hand mehrerer Zeichnungen wird eine apparative Ausführungsform des Verf. beschrieben. (A. P. 1 693 586 vom 15/8. 1925, ausg. 27/11. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Burnie L. Benbow, Cleveland, Ohio, *Herstellung von Packungsmaterial* durch Tränken von porösen Stoffen, wie Gewebe oder Faserstoffe, z. B. Flachs, Asbest, Cellulose etc., oder Metallwolle oder durch Verrühren von Metallpulver mit einer fl. Suspension von flockenfreiem Graphit evtl. unter Zusatz von Bindemitteln u. nachherigem Trocknen der Masse. (A. P. 1 686 063 vom 28/3. 1921, ausg. 2/10. 1928.) M. F. M.

Raybestos Co., Bridgeport, Connecticut, übert. von: **Isador J. Novak**, *Bremsmaterial für Fahrzeuge*, bestehend aus einem asbesthaltigen Fasermaterial, das mit einem Bindemittel imprägniert wird, welches neben Dextrin, Melasse u. a. wl. Bindemittel zum größten Teil aus dem festen Eindampfückstand von Sulfitzellstoffablauge besteht, u. dann getrocknet wird. (A. P. 1 692 136 vom 26/2. 1923, ausg. 20/11. 1928.) M. F. M.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

C. H. Lander, *Die Verarbeitung der Kohle*. (IIte Cantor Lecture, vgl. C. 1929. I. 1639.) (Gas Journ. 185. 412—13. 13/2.)

NAPHTALI.

K. Baum, *Die Bedeutung der anorganischen Bestandteile der Kohle für die Brennstofftechnik*. Von großer Bedeutung für die Verwendung der Brennstoffe ist Natur u. Verh. ihrer Asche, deren wichtigstes Charakteristikum der F. ist. Die bisherigen Best.-Methoden dieser wichtigen Eigenschaft ergeben in weiten Grenzen schwankende Zahlen. Vf. gibt ein Verf., wonach der ganze Schmelzungsverg. objektiv kurvenartig aufgezeichnet wird, u. führt 3 Aschentypen mit besonderem Verlauf der Schmelzung auf. Ob eine Asche im Heizraum zur Schmelzung gelangt, hängt mit dem im Einzelfall im Brennstoffbett vorhandenen Bedingungen, der durch den Brennstoff erzeugten Verbrennungstemp. u. der Natur der herrschenden Atmosphäre, ob oxydierend oder reduzierend, zusammen. (Glückauf 64. 1733—41. 29/12. 1928. Essen, Ausschuß für Bergtechnik, Wärme- u. Kraftwirtschaft.)

BÖRNSTEIN.

Sadao Iki, *Beziehungen zwischen den backenden Eigenschaften und der Feuchtigkeit der Kohlen*. An japan. bituminösen Kohlen verschiedener Backfähigkeit, Anthraziten u. Braunkohlen wurde folgendes festgestellt: Um einen konstanten Feuchtigkeitswert

zu erhalten, ist die Anwendung eines geschlossenen Gefäßes mit H₂SO₄ bestimmter Konz. zweckmäßig; mit 40%ig. H₂SO₄ ergibt sich etwa 58% relative Feuchtigkeit, kleine Temp.-Änderungen haben nur wenig Einfluß darauf. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die *Feuchtigkeit der Kohlen* ist größer bei feuchteren Kohlen als bei weniger feuchten. Backende Eigg. u. Feuchtigkeitsabsorption scheinen in engem Verhältnis zu stehen; je höher das Backvermögen, desto geringer die Fähigkeit, Feuchtigkeit zu absorbieren. Die Absorption von Feuchtigkeit ist verschieden nach der Güte; niedrigerwertige Kohle zeigt beträchtliche Neigung, Feuchtigkeit aufzunehmen. Von den vier Bestandteilen der Kohle nimmt Ulmin am meisten, α - u. β -Verb. weniger, γ -Verb. am wenigsten Feuchtigkeit auf. Kohlen hoher Backfähigkeit haben geringen Geh. an γ -Verb., aber niedrigerwertige Kohlen sind reicher an Ulmin; hierauf scheint der Zusammenhang zwischen Backfähigkeit u. Feuchtigkeitsaufnahme zu beruhen. Lüften erzeugt Ulmin u. erhöht die Feuchtigkeitsabsorption. Diese scheint einen Maßstab für den Lüftungsgrad bituminöser Kohlen abzugeben. Das über 100° im N₂-Strom gemessene W. ist gering im Verhältnis zu dem unter 100° gemessenen; je größer ersteres, desto größer auch letzteres. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 277B. Nov. 1928. Tobata, Meiji Coll. of Techn.) BLOCH.

E. J. Lush, *Die Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle*. (Vgl. GRAHAM u. SKINNER, C. 1928. II. 119.) Vf. pflichtet dem Einwand BERNARDYS gegen die Verwendung von Phenol als Suspensionsmittel für die Kohle beim Bergiusverf. aus dem Grunde bei, weil Phenol bei hoher Temp. leicht Cyclohexan bildet. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 112—13. 1/2. Chelsea.) JUNG.

H. M. Stanley und A. W. Nash, *Die Gewinnung von gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen aus Methan*. Teil I. *Die thermische Zersetzung von Methan*. Vom techn. Gesichtspunkt aus unternommene Unters. über die optimalen Bedingungen, unter denen Methan sich unter Bldg. von höheren KW-stoffen zersetzt. Nach einem histor. Überblick über die bisherigen Zersetzungsverss. mit CH₄ u. die dabei festgestellten Gleichgewichte der Rk. $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ kommt Vf. auf Arbeiten zu sprechen, bei denen neben Kohlenstoff auch KW-stoffe als Zersetzungsprod. erhalten wurden. Eigene Verss. der Vff. mit reinigtem CH₄ zeigen, daß metall. Katalysatoren wie Fe, Ni, U etc. die Zers. in $\text{C} + 2\text{H}_2$ begünstigen, während Porzellan, Quarz u. BeO diese Aufspaltung in die Elemente hintanhalt. Bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten u. Abkürzung der Erhitzungszeiten das CH₄ lassen sich in durchsichtigen geschmolzenen Quarzröhren bei 1000—1200° höhere gasförmige fl. u. feste KW-stoffe in größeren Mengen erhalten. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird die Zers. in die Elemente ganz in den Hintergrund gedrängt; die Umsetzung in KW-stoffe u. H₂ erreicht für eine bestimmte Temp. bei einer bestimmten Gasgeschwindigkeit ihren Optimalwert; bei weiterer Steigerung der letzteren nimmt die Bldg. der höheren KW-stoffe erst rasch, sodann langsam ab. Temp.-Erhöhung verschiebt den Optimalwert der Strömungsgeschwindigkeit zu höheren Werten. Für eine bestimmte Rk.-Temp. steigt mit zunehmender Gasgeschwindigkeit das Verhältnis C₂H₂/C₂H₄ im Rk.-Gas, erreicht ein scharfes Maximum, welches anscheinend mit den Optimalbedingungen der Erzeugung von Leichtöl u. Teer zusammenfällt. Ansammlung von Abscheidungskohle in der Rk.-Röhre ist für die Erzielung guter Ausbeuten an höheren KW-stoffen ungünstig. Anwesenheit von Dampf im Rk.-Gas beeinflusst den Rk.-Verlauf nicht; wirkt aber in bezug auf die Wahl der günstigsten Gasgeschwindigkeiten als inertes Verdünnungsmittel. Auch bei Verwendung von reinstem Methan ist stets etwas Äthan in den Rk.-Prodd. vorhanden, so daß C₂H₆ zweifellos, wenn auch in geringer Menge, bei der therm. Zers. von CH₄ entsteht. Vf. erhalten die besten Ausbeuten an höheren KW-stoffen bei 1150° u. einer Gasgeschwindigkeit von 13,8 l/Stde., was bei den benutzten Ausmaßen des Kontaktrohres einer Heizperiode von 0,6 sec. entspricht. Unter diesen Bedingungen wandeln sich 11% des CH₄ in Leichtöle u. Teer, 8,8% in C₂H₂ u. C₂H₄ um. Somit wandeln sich 20% der Theorie von CH₄ in höhere KW-stoffe um; nur 9,7% des H₂ im Abgas stammen aus einer Zers. in C u. H₂ her (6%). An Leichtölen entstehen etwa 4,8%. In theoret. Beziehung schließen sich Vff. der Ansicht von BONE u. COWARD an, daß intermediär Radikale CH₃·, CH₂· u. CH· gebildet werden, die dann sich gegenseitig polymerisieren, hydriert oder in $\text{C} + \text{H}_2$ zersetzt werden. Diese Theorie wird noch im einzelnen näher diskutiert. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T. 1—8. 18/1. Birmingham, Univ.) FRANKENBURGER

A. O. Jaeger, *Neue katalytische Prozesse zur Nutzbarmachung von Steinkohlen-Rohrteerfraktionen*. Die Reinigung roher Steinkohlenteerprodd. läßt sich besser als

durch Krystallisation aus Lösungsm. durch katalyt. Oxydation im Dampfzustande mit Luft erreichen. Besonders Rohanthracen mit einem Reingeh. von nur 12—15%, das für Reinigung durch Krystallisation nicht mehr in Betracht kommt, läßt sich auf diesem Wege von den Beimengungen — Carbazol, Paraffine, methylierte Anthracene usw. — befreien, die im Dampfzustande bei Temp. von etwa 300—400° durch Luft leicht oxydierbar sind. Nur Phenanthren läßt sich auf diesem Wege schwer entfernen, kann aber durch eine Krystallisation aus Pyridin leicht abgetrennt u. rein gewonnen werden. Das Anthracen bleibt bei der Behandlung mit Luft zunächst intakt, kann aber bei weiterer Einw. auch zu Anthrachinon weiter oxydiert werden. Die dazu verwendbaren Katalysatoren sind äußerst zahlreich, es sind meist Gemische von Metalloxyden mit Alkalien, aber es können auch Verb. von der Natur der Zeolithe u. Prodd. des Basenaustausches Verwendung finden. — Auch Rohnaphthalin — unter gleichzeitiger Überführung in Naphthochinon —, Rohbenzol u. andere leichte Teerdestillate lassen sich auf diesem Wege reinigen. — Es wurde gefunden, daß Verb. mit dem Furankern ausgezeichnete Lösungsm. für Carbazol u. Phenanthren sind, so daß auch durch Krystallisation aus Furfurol eine Reinigung des Anthracens sich ermöglicht, wobei man das Carbazol, das mannigfacher Verwendung fähig ist, auch unzersetzt gewinnen kann. (Ind. engin. Chem. 20. 1330—35. Dez. 1928. Pittsburgh [Pa.], The Selden Comp.)

BÖRNSTEIN.

J. S. Theunissen jr., *Einige Versuche über Korrosion bei Gasbehältern*. Aus den Vers. mit Eisenplatten, teils in Laboratoriumsvorr., teils auch an Gasometern in der Praxis, geht hervor, daß nicht nur *Immunol.*, sondern auch andere Mineralöle das Fe mehr oder minder gegen Korrosion beschützen. (Het Gas 49. 104—09. 15/2. Bolsward.)

GROSZFELD.

H. Passauer, *Die normale Verbrennungsgeschwindigkeit stickstoffreicher Gase (Generatorgase, Gichtgase)*. Nach Definition der n. Verbrennungsgeschwindigkeit, einer Übersicht über die bisherigen Vers. zu ihrer experimentellen Best., Beschreibung der Vers.-Einrichtung, der Herst. der Generatorgase u. der Vorunters. über relative Zähigkeit, Zus., Zündgrenzen u. Heizwert des Gases wird für einen einzelnen Vers. als Beispiel die vollständige Berechnung durchgeführt. Der Einfluß von CH₄, H₂, CO u. inerten Gasen sowie des Heizwertes auf die Verbrennungsgeschwindigkeit u. das Verh. der Generatorgasflamme werden erörtert. Zusammenfassung: Je nach Zus. treten bei Generatorgasen große Unterschiede in der Geschwindigkeit der Verbrennung auf. Für den Maximalfall wurden bei Gicht- u. Generatorgasen 13,0 bis 14,8, bei Halbwassergasen 14,5 (ideales Luftgas) bis 91 (ideales Halbwassergas) cm/Sek. gefunden. CH₄ ist infolge seiner geringen Menge ohne Einfluß, dagegen wirkt schon wenig H₂ stark erhöhend, ebenso CO, inerte Gase erniedrigen stets die Geschwindigkeit, die bei gleichbleibendem Geh. an H₂ mit dem Heizwert steigt. Der Zündbereich ist bei heizarmen Gasen enger, bei heizkräftigen weiter. Je nach Art des vergasteten Brennstoffs u. der Vergasung kann sich das Verh. des Gases bei der Verbrennung ändern, was für die Bauart der Anlagen wichtig ist. (Feuerungstechnik 17. 7—8. 15—21. 28—32. 1/2. Eisenstein.)

WOLFFRAM.

W. P. Evans, *Mikrostruktur von Neu-Seeland-Braunkohlen*. Teil II. *Braunkohlen unter Einwirkung von Feuereinbrüchen*. (I. vgl. C. 1928. I. 2148.) Durch eine Anzahl von Mikrophotographien werden die in der Braunkohle vorhandenen Pflanzenreste u. die durch die Hitzeeinw. von dem angrenzenden Dolerit aus bewirkte Veränderung des Materials zu einem subanthracitähnlichen Stadium veranschaulicht. (Fuel 7. 402—07. Sept. 1928. Broken River, North Canterbury, B. Mount Torlasse Co.'s Mine.)

BÖRNSTEIN.

V. Charrin, *Die rationelle Ausnutzung der Braunkohlen*. Beschreibung einer Anlage im Kohlenbergwerk von La Tave bei Alès, in welchem aus Braunkohle künstliches Petroleum u. künstlicher Anthracit hergestellt werden. (Science et Ind. 13. No. 180. 69. Jan.)

JUNG.

S. Ruhemann, *Neuere Arbeiten über die Inhaltstoffe der Braunkohlenteere und die Teerbildner in der Braunkohle*. Zusammenfassender Bericht über die auf diesem Gebiete gefundenen Tatsachen. (Erdöl u. Teer 4. 629—32. 25/12. 1928. 5. 10—12. 5/1. 1929. Berlin, Chem. Inst. d. Gesellsch. f. Braunk.- u. Mineralölforschung a. d. Techn. Hochschule.)

BÖRNSTEIN.

E. Mc Kenzie Taylor, *Die Bedeutung des Basenaustausches für die Entstehung des Erdöls*. Zusammenfassende Darst. der in früheren Veröffentlichungen des Vf. entwickelten Theorie von der bakteriellen Zers. organ. Reste im anaeroben alkal.

Medium, das durch Basenaustausch toniger oder schieferiger Erdschichten mit NaCl-haltigen Wässern u. darauffolgende Hydrolyse der Na-Verbb. entstanden ist. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 14. 825—40. Dez. 1928.) BÖRNSTEIN.

A. Dunstan, *Petroleum als Quelle synthetischer Stoffe*. Vier Hauptwege führen zur Herst. neuer Verbb. aus Paraffin-KW-stoffen: 1. die Crackverff., 2. Chlorierung, 3. Oxydation u. 4. verschiedene Verff. Allgemeiner Überblick über die in A m e r i k a z. Z. in großtechn. Maßstabe durchgeführten Verff. zum Cracken von Gasen (Überführung von CH₄ u. Homologen in Aromaten u. Olefine), Herst. von Glykol u. seinen Estern (Carbide and Chemical Co. of New York, Sharples Co. of Philadelphia) u. über eine Anlage in Charleston Virginia (vgl. C. 1929. I. 173 [H. S. GARLICK]) zur Herst. von Lösungsm. durch Chlorierung von Erdgasfraktionen, nebst anschließender Diskussion über techn. Fortschritte in Amerika, England u. Deutschland. (Chem. Age 20. 118—19. 9/2.) NAPHTALI.

Tadeusz Nowosielski, *Aus Untersuchungen über Charakteristik und Klassifikation von Benzin*. Vf. setzt sich für Vereinheitlichung der Liefer- u. Bezugsbedingungen von Bzn. ein u. bringt eine Kritik der verschiedenen Untersuchungsmethoden von Bzn. Die allgemein gebräuchliche Methode zur Best. der Destillationsgrenzen von Bznn. ist diejenige von ENGLER-UBBELOHDE (vgl. HOLDE, K.W.-Öle u. Fette, 1924, S. 101; ferner Bureau of Mines, U. S. Government specification for lubricants and liquid fuels and methods for testing, Washington 1927; Naphthaprod., Normen u. Untersuchungsmethoden, Lemberg 1927). Die Kp.-Kurve von Bznn. wird an Hand der OSTWALDschen „Kennziffer“ (vgl. C. 1927. I. 3411) u. der D.-Best. der einzelnen Destillationsfraktionen diskutiert. Für die unter gleichen Bedingungen aus verschiedenen Rohölen gewonnenen Bzn.-Fraktionen wird die Ähnlichkeit ihrer Kp.-Kurven festgestellt, ferner die Abhängigkeit der Siedegrenzen („Kennziffer“) von dem Rektifikationsvermögen des benutzten App., des Fehlens einer bestimmten Abhängigkeit von Kp.-Grenzen u. DD. Die D. der Bzn.-Fraktionen ist eine Funktion ihrer qualitativen u. quantitativen chem. Zus.; sie zeigt für Benzine verschiedener Herkunft unter gleichen Fraktionierungsbedingungen ganz verschiedene Werte u. besitzt daher für die Charakterisierung von Bzn. eine nur untergeordnete Bedeutung. (Przemysl Chemiczny 13. 16—23. 1/1. Raffinerie „Libusza“ der „Standart Nobel in Polen.“) HOYER.

Otto Krebs, *Die Benzingerinnung aus den Braunkohlen-Schwelgasen*. Beschreibung des Schwelprozesses, der Benzinwäsche mittels schwerer Braunkohlenparaffinöle u. der Benzinabtreibung aus dem Washöl; Mitteilung zahlenmäßiger Betriebsdaten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 25. Mineralöle 1. 21—22. 28/11. 1928.) RIETZ.

—, *Gasolin aus Muskegonrohöl ist flüchtig, aber stark klopfend; die schweren Fraktionen haben hohen Schwefelgehalt*. Charakteristik des Muskegonrohöls u. seiner Prodd. im Vergleich mit Rohölen anderer Provenienz u. ihrer Prodd. zum Teil an Hand eines in besonderer Weise entworfenen Diagramms. (National Petroleum News 21. Nr. 6. 65—67. Febr.) NAPHTALI.

F. J. Nellensteijn und **J. P. Kuipers**, *Die Ultramikroskopie der Asphalte und verwandter Produkte*. Frühere ultramkr. Unterss. (C. 1928. I. 2475) über Asphalt u. Steinkohlenteerlsgg. wurden wiederholt u. erweitert, wobei Lsgg. bestimmter Konz. genommen wurden. Die Resultate sind wesentlich dieselben wie früher. Die Behauptungen anderer Forscher (LORD, KIRK u. REYERSON), daß Lsgg. künstlicher Asphalte keine Ultramikronen zeigen, ist unzutreffend. Nur hat sich herausgestellt, daß die natürlichen Asphalte in stärkerer Verdünnung ein besseres Bild zeigen als die künstlichen. Eine Mischung eines künstlichen Asphalts mit feinen anorgan. Pulvern gibt dasselbe ultramkr. Bild wie natürliche Asphalte. Mit Ruß gemischt geben Asphaltlsgg. das ultramkr. u. mkr. Bild einer Steinkohlenteerlsg. in Nitrobenzol, Anilin usw. Tabellen veranschaulichen die Untersuchungsergebnisse. (Kolloid-Ztschr. 47. 155—60. Febr. Delft, Staatl. Forschungsinst. f. d. Straßenbau.) NAPHT.

Jaroslav Jelinek, *Die Kontrollmaßnahmen und die automatischen Regulierungsvorrichtungen in der Wärmewirtschaft der modernen industriellen Unternehmungen*. (Chemický Listy 22. 392—96. 10/10. 1928.) GÜNTHER.

G. A. Brender a **Brandis** und **H. J. A. de Goey**, *Neue Erkenntnisse bei der Wertbeurteilung von Gaskohle. Die spezifische Wertzahl*. Unter spezif. Wertzahl Ω versteht Vf. das Verhältnis von Wertzahl W_D = gefundenem calor. Wert des Gases \times Vol. zu V_D = Menge der flüchtigen Stoffe, beides auf Trockenstoff bezogen, also: $\Omega = W_D/V_D$. Zur Best. von W_D werden 10 g Kohle in besonderer, einer Gasanstalt nachgebildeter Vorr. (Zeichnung im Original) bei 1100° vergast, die Gasmenge ge-

messen u. untersucht. Ω betrug bei *Cellulose* 29,1, *Braunkohle* 34,2, *Steinkohlen* 47,7—84,3, *Anthracit* 129,1. Die Zahl gibt die Qualität der flüchtigen Stoffe an. Bei zunehmendem Werte von V nimmt Ω ab. Kurvenzeichnungen über Beziehungen zwischen Ω u. flüchtigen Stoffen, bezogen auf Reinkohle, zwischen Ω u. O_2 , Gaswasser u. CO_2 , zwischen Ω u. O-Geh. der Reinkohle u. zwischen Ω u. Verhältnis O/H. Verschiedene weitere mathemat. Ableitungen. (Het Gas 49. 91—103. 15/2. s'Gravenhage, Lab. v. h. Gemeentelijk Gasbedrijf.) GROSZFELD.

Herbert A. Bahr, *Bemerkungen zur Wasserstoff- und Methanbestimmung im Orsat-Apparat*. Vf. bespricht die Fehlermöglichkeiten in den ORSAT-App., die in der Oxydierbarkeit der Hartgummiisolierung u. des Hg in der Glühdrahtpipette, sowie in der möglichen Absorption von CO_2 durch die Sperrfl. liegen. Man verwendet als Elektrode daher vorteilhaft geschütztes Hg oder Au u. als Sperrfl. NaCl-Lsg. Weiterhin werden noch 2 neue Ausführungsarten des ORSAT-Gerätes beschrieben. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 495—502. Febr. Völklingen.) LÜDER.

Josef Zdářský, *Beitrag zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin mittels Brom*. In den Veröffentlichungen von JILKA u. FRANCISE (Chemické Listy 21. 530—531), von FORMANEK u. KNOP im Jahre 1918 über „Benzin, Benzinersatzstoffe u. Mineralschmiermittel“, u. im Ind. engin. Chem. 1926. 8. 821 u. 1926. 10. 1095) sowie in anderen Abhandlungen wurden bereits die Unters. der ungesätt. KW-stoffe im Bzn. behandelt. Weil diese Bestst. bis jetzt noch keine befriedigenden Resultate zeitigten, hat Vf. seine schon darüber früher begonnene Arbeit fortgesetzt u. hat seine Verss. unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Im wesentlichen wurden die Verss. so durchgeführt, daß 5 ccm Bzn. mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von KBr + $KBrO_3$, die mit 20%ig. H_2SO_4 angesäuert wurde unter Lichtabschluß u. Kühlung geschüttelt wurden (30—90 Minuten bei Zimmertemp. von 20°). Alsdann wurden 5 com 10% KJ-Lsg. zugegeben u. das J mit $Na_2S_2O_3$ zum Schluß unter Zusatz von frisch bereiteter Stärke zurücktitriert. Dann variierte Vf. die Bzn.-Mengen, die Br-Mengen, die Schüttelzeiten u. die Schüttelgeschwindigkeiten u. die H_2SO_4 -Mengen. Bei anderen Verss. setzte Vf. zu dem zu untersuchenden Bzn. noch ein anderes Bzn. hinzu, auf welches (letzteres) Br bei Lichtabschluß nicht einwirkt. Weiter hat Vf. auf das Bzn. Br-W., das vorher sorgfältig vorbereitet u. kontrolliert wurde, einwirken lassen. Außerdem hat Vf. Verss. mit KAHLBAUM-Bzn. mit Licht- u. ohne Lichtabschluß durchgeführt. Bei fast allen Variationen (außer der von H_2SO_4) hat Vf. für das zu untersuchende Bzn. verschiedene Br-Zahlen, die in Tabellen angeführt werden, erhalten. Deshalb meint Vf. zum Schluß, daß man diese Br-Zahlen nur bei Verss., die unter konstanten Bedingungen ausgeführt werden, u. dann auch nur relativ bestimmen kann. (Chemický Obzor 3. 165—68. 205—210.) GÜNTHER.

J. A. Montgomerie, Glasgow, *Bituminöse Emulsionen*. Geschmolzenes Bitumen wird mit h. verd. Lsgg. von etwa 0,5% vom Gewicht des Bitumens an Trialkaliphosphaten, z. B. Na_3PO_4 oder oxydationsfähigen Alkaliverbb., wie K_2O_2 , Kaliumpercarbonat o. dgl. gemischt. Die Lsgg. können außerdem Ätz- oder kohlen-saure Alkalien, sowie Stabilisatoren, wie Natriumlaurinat, enthalten. (E. PP. 300 414 u. 300 415 vom 19/12. 1927, ausg. 6/12. 1928.) KÜHLING.

J. A. Montgomerie, Glasgow, *Bituminöse Emulsionen*. Geschmolzene Bitumina werden mit h. verd. wss. Lsgg. von Alkalikresylaten gemischt, welche etwa 0,5% vom Gewicht des Asphalts an Alkalihydroxyd enthalten. Stabilisatoren, wie laurinsaures Na können mitverwendet werden. (E. P. 300 821 vom 24/12. 1927, ausg. 13/12. 1928.) KÜ.

Friedrich Jakob Martin Hansen, Schweiz, *Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe*, wie Kohle, feste, fl. u. gasförmige KW-stoffe, CO, Wassergas mit Hilfe elektr. Entladungen oder eines Lichtbogens, der unter einer Fl. in Ggw. von H_2 brennt, die als Lösungsm. für das hydrierte Prod. dient, wobei wenigstens 1 Elektrode aus einem Metall besteht, das als Hydrierungskatalysator wirksam ist u. das durch die Entladung in der Fl. kolloidal verteilt wird. Die Elektroden sind axial durchbohrt oder ummantelt, so daß H_2 u. das zu hydrierende Gut durch die Kanäle unter die Fl. geleitet werden können. Der H_2 soll durch die elektr. Entladung atomisiert u. besonders wirksam gemacht werden. — In einem mit Tetrahydronaphthalin gefüllten Gefäß tauchen zwei durchbohrte Elektroden, deren eine aus Ni ist, unter die Oberfläche der Fl. Durch eine Elektrode wird Naphthalindampf, durch die andere H_2 zugeleitet. Sobald ein Flammenbogen eines hochgespannten Stromes, besonders Wechselstromes brennt, entsteht eine kolloidale Dispersion von Ni in der Fl. u. die Hydrierung des Naphthalin

beginnt. — Für die Hydrierung von *Kohle* mischt man diese mit einem Metallsalz oder Metallfäden u. preßt daraus Elektroden, die unter einem Bad von Tetrahydronaphthalin u. *Isobutylalkohol* in der oben beschriebenen Weise benutzt u. in fl. KW-stoffe übergeführt werden. Hierbei wendet man einen H_2 -Druck von 10 at an. (F. P. 647 981 vom 28/1. 1928, ausg. 4/12. 1928. Schwz. Prior. 2/2. 1927.) DERSIN.

Lindell Theodore Bates, Mount Lebanon, V. St. A., *Verfahren zur Hydrierung von Kohle*. Fein gemahlene *Kohle*, die mit KW-stoffen angepastet ist, wird in Ggw. von H_2 in einer Kolloidmühle behandelt. Durch die Reibung wird die M. erwärmt, u. es tritt eine *Hydrierung* u. Umwandlung der *Kohle* in KW-stoffe ein, die unmittelbar mit der darin suspendierten Restkohle als *Brennöle* für *Dieselmotoren* verwandt oder anschließend gecrackt werden können. Die Erwärmung kann durch Zuführung von erhitztem H_2 begünstigt werden, auch kann man in die Mühle einen fein verteilten *metall.* oder *gasförmigen Katalysator* einführen. (F. P. 643 399 vom 5/11. 1927, ausg. 15/9. 1928. A. Prior. 23/11. 1926. E. P. 281 240 vom 31/10. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. A. Prior. 23/11. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Druckhydrierung von Kohle, Teeren, Mineralölen u. dgl.* in Ggw. von *Katalysatoren*, die aus *Co* oder seinen Verbb. u. den Elementen der 6. Gruppe des period. Systems in geringer Menge bestehen, z. B. einem Gemisch von *Co* mit bis zu 10% Cr_2O_3 . — Beispiel: Ein amerikan. *Mineralöhl* wird durch Einw. von H_2 bei 420° u. 200 at in Ggw. fein gemahlener *akt. Kohle* als *Katalysator* in einem mit einer *Cr-Ni-Legierung* ausgekleideten Hochdruckgefäß zu 50–60% in ein *Mittelöl* umgewandelt, dessen Dämpfe mit strömendem H_2 in großem Überschuß bei 460° u. 200 at Druck über einen im Hochdruckgefäß fest angeordneten *Katalysator* geführt werden, der aus *Co* mit 10% Cr_2O_3 besteht. Durch *Kühlung* erhält man eine *Fl.*, die zu mehr als 50% aus *Benzin* besteht, das frei von *S* ist u. als *Motorbrennstoff* verwendet werden kann. (E. P. 293 719 vom 8/8. 1927, Auszug veröff. 5/9. 1928. D. Prior. 7/8. 1926.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Benzol und seinen Homologen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. In der 1. Stufe wird das Ausgangsgas bei Temp. von 350 bis 370° über *Katalysatoren* aus Gemischen von *Fe* mit *Edelmetallen* oder *schwer reduzierbaren Metalloxyden* bei gewöhnlichem oder bis 100 at erhöhtem Druck geleitet u. in *Olefine* u. gasförmige Homologe des CH_4 , wie C_2H_6 , umgewandelt. In der zweiten Stufe werden diese Gase nach Entfernung von CO_2 bei Temp. von 600 bis 800° bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Abwesenheit von *Kohleabscheidung bewirkenden Stoffen* über *Katalysatoren*, z. B. *Cu*, geleitet. Es genügt auch die *katalyt. Wrkg.* des App., der aus *Cu* oder *Fe*, das mit *Sn, Zn* oder *Cr* ausgekleidet ist, hergestellt ist. (E. P. 297 179 vom 13/7. 1927, ausg. 11/10. 1928.) DERSIN.

Alfred Uhlmann, Berlin-Steglitz, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle und Wasser*. Ein *Brei* von *Kohle* u. *W.* wird durch ein elektr. Hochfrequenzfeld hindurchgeführt u. dadurch in *KW-stoffe* umgewandelt. Unter dem Einfluß des elektr. Feldes sollen sich zwischen den *Kohlepartikeln* kleine *Flammenbögen* bilden, die das *W.* zersetzen, so daß H_2 in statu nascendi auf die *Kohle* einwirkt. Der zur Ausführung benutzte App. besteht aus einer *Zuführungsvorr.* mit *Schnecke*, die den *Kohle-W.-Brei* durch ein *Rohr* drückt, das von einer *Hochfrequenzspule* umgeben ist. Die gebildeten *KW-stoffe* werden von der nicht umgesetzten *Kohle* getrennt u. fraktioniert dest. (E. P. 283 177 vom 5/1. 1928, Auszug veröff. 29/2. 1928. D. Prior. 6/1. 1927.) DERSIN.

Carl Still, Recklinghausen, *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen* mittels einer dauernd im *Kreislauf* benutzten neutralen Aufschwemmung von *Fe-O-Verbb.*, die abwechselnd zum *Waschen* der *Gase* dient u. danach durch *Behandlung* mit *Luft-O₂* regeneriert wird, dad. gek., daß der *Aufschwemmung* auf dem Wege von der *Regenerier-* zur *Waschstufe* eine solche Menge freien *Alkalis* zugesetzt wird, daß sie zur *Neutralisation* der beim *Regenerieren* gebildeten freien *Säuren* gerade oder annähernd ausreicht. — Hierbei werden die *Eisensulfide* unter *Bldg.* von *schaumigem, elementarem S* u. von *Fe-Oxyden* zers. Ersterer wird in einem *Abscheider* hinter dem *Regenerierturm* als *Rohschwefel* abgetrennt, während der *Eisenoxydaufschwemmung* beim *Eintritt* in den *Waschturm* eine solche Menge freien *Alkalis*, besonders in Form konz. *NaOH*, zugesetzt wird, daß sie zur *Neutralisation* der beim *Regenerieren* gebildeten freien *Säuren* gerade oder annähernd ausreicht. (D. R. P. 471 043 Kl. 26d vom 6/3. 1927, ausg. 6/2. 1929.) DERSIN.

Dr. C. Otto u. Comp. G. m. b. H., Bochum, *Verfahren zur Behandlung der Destillationsgase von Gaserzeugungsisen bei direkter Ammoniakgewinnung*, dad. gek.,

daß der in der Vorlage verdampfende Teil der zur Vorlagenberieselung dienenden Fl. dadurch ersetzt wird, daß in einem Gaskühler die Dest.-Gase so weit gekühlt werden, daß eine entsprechende Menge frischen Kondensates erhalten wird. — Ein Teilstrom der zur Vorlagenberieselung dienenden Fl. wird in den Strom der Dest.-Gase vor dem Gaskühler aufgegeben, um dort zu verdampfen u. dafür im Gaskühler eine entsprechende Menge frischen Kondensates zu erhalten. — Ein Teil des Kondensates wird fortlaufend aus dem Kreislauf abgeführt, um das gebundene NH_3 durch Eindampfen oder Dest. gesondert zu gewinnen. — Durch das Verf. soll bei der unmittelbaren NH_3 -Gewinnung eine zur ausreichenden Berieselung der Vorlage genügende Menge Gaswasser erhalten werden, ohne daß eine gesonderte Aufarbeitung des Kondensates erforderlich ist. (D. R. P. 471 332 Kl. 26d vom 10/8. 1926, ausg. 11/2. 1929.) DERSIN.

Maschinenfabrik Hartmann A.-G., Offenbach a. M., Verfahren zum Betriebe von Braunkohlenkühlanlagen mit Gleitblechkühlern, denen am unteren Ende Kühlluft zugeführt u. am oberen Ende durch Abführungsrohre abgezogen wird, dad. gek., daß die Kühlluft mittels besonderer, gleichmäßig über den Querschnitt der Kühler verteilter Rohre von unten zugeführt u. in gleicher Weise am oberen Ende wieder abgezogen wird. — Die zugeführte Luft wird gegebenenfalls einer Abkühlung oder Erhitzung unterzogen. — Durch die Vorr. soll bei gleichbleibender Durchsatzmenge u. Größe des Kühlers eine tiefere Endtemp. der Kohle erzielt werden. (D. R. P. 471 538 Kl. 10b vom 13/7. 1927, ausg. 14/2. 1929.) DERSIN.

Pan American Petroleum Co., übert. von: John C. Black und Wilson H. Low, V. St. A., Reinigung von Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit einer Suspension von $Cd(OH)_2$ in W., wodurch S, H_2S u. Mercaptane entfernt werden. Nach Abtrennung der wss. Lsg. wird diese mit Säuren behandelt u. das gebildete Cd-Salz mit Alkali wieder in Hydroxyd übergeführt. (A. P. 1 696 377 vom 17/3. 1927, ausg. 25/12. 1928.) DERSIN.

Otis Elevator Co., Jersey City, New Jersey, übert. von: Myron Park Davis, Yonkers, New York, Herstellung von Schmieröl aus Schweineschmalz durch Erhitzen auf Temp. oberhalb 200° mit Schwefelblume unter Zusatz von Paraffinöl. — 10 Teile Schweineschmalz werden mit 2 Teilen Schwefelblume bei 220 bis 250° verrührt u. zu der schäumenden M. werden zunächst 1 bis 2 Teile Paraffinöl zugesetzt, um das starke Schäumen zu verhindern. Nach beendeter Rk. wird die M. mit Paraffinöl auf 50 Teile verd. (A. P. 1 689 011 vom 3/2. 1926, ausg. 23/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Myrthe L. Babel, übert. von: Henry Clay Babel, Buffalo, New York, Entfernung von Chemikalien und Feuchtigkeit aus Bauholz u. dgl. Man unterwirft das Material in einer Retorte der Einw. eines kontinuierlich umlaufenden Mittels, z. B. Dampf, wobei die Zirkulation horizontal durch das Holz von der einen Seite der Retorte zur anderen u. abwärts zum Boden u. zurück zum Material erfolgt. Die Fl. macht hierbei einen völligen Umlauf innerhalb der Retorte. Man zieht die unterste Schicht der Zirkulationsfl. unterhalb des Materials ab, worauf sie zu letzterer zurückgeführt wird, um die Feuchtigkeit usw. gänzlich aus dem Material zu entfernen. Die umlaufende Fl. wird nach dem Durchfluß durch das Material u. vor der Rückkehr zu diesem am Boden der Retorte von neuem erhitzt. (A. P. 1 687 822 vom 5/1. 1925; ausg. 16/10. 1928.) SCHÜTZ.

Michael Melamid, Deutschland, Erhöhung der Mischfähigkeit des Alkohols mit Kohlenwasserstoffen zwecks Herst. von Motortreibmitteln mittels Naphthensäureestern. (F. P. 648 142 vom 3/2. 1928, ausg. 5/12. 1928.) KAUSCH.

Michael Melamid, Deutschland, Gemische von Mineralölen mit fetten, in Alkohol löslichen Ölen. Man erhitzt das Gemisch der Stoffe bis auf hohe Temp. mit Katalysatoren (Ni, Sn, Bi usw.). (F. P. 648 143 vom 3/2. 1928, ausg. 5/12. 1928.) KAUSCH.

[russ.] M. Schachnasarow, Das Naturgas, seine Gewinnung und Verwendung. Moskau, Leningrad: Naptha-Verlag 1928. (429 S.) Rbl. 4.—
Murray Stuart, Low-temperature carbonization (or distillation) explained. London: Mining Publications 1926. 4 s. net.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

W. Eisner v. Gronow, Über Verwendung und Eignung der Caseinkaltleime für die Furnierverleimung. Caseinkaltleime können in ihren bisherigen Zuss. bei Furnierarbeiten nur zum Aufbringen der unteren Sperrfurniere bei Mangel an Wärmeeinrich-

tungen Verwendung finden, einen Ersatz des tier. Leimes für dieses Arbeitsgebiet des Tischlers vermögen sie nicht zu bieten. (Kunststoffe 18. 269—72. Dez. 1928. Berlin.) JUNG.

Alfred Ehrenreich, London, *Leimherstellung* aus Fischabfällen. Die Abfälle (Häute, Flossen) von Quermäulern werden mit W. bei Temp. bis 80° behandelt. (Aust. P. 7242/27 vom 10/5. 1927, ausg. 3/11. 1927.) THIEL.

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. (Erfinder: **Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Klebstmittel, bestehend aus polymerisiertem Vinylacetat.* (D. R. P. 471 278 Kl. 22i vom 12/5. 1926, ausg. 9/2. 1929. — C. 1928. I. 2564.) THIEL.

Chadeloid Chemical Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, New Jersey, *Klebstmittel.* Man verwendet eine Lsg. von chloriertem Kautschuk mit 67% Cl. (A. P. 1 695 637 vom 22/3. 1924, ausg. 18/12. 1928.) FRANZ.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **William Hoskins**, Chicago, Ill., *Dichtungspaste, bestehend aus W., Graphit u. den festen Bestandteilen der Papierfabrikationsabfallfl.* (A. P. 1 699 294 vom 6/12. 1926, ausg. 15/1. 1929.) KAU.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Wilfried Meyer**, Berlin-Steglitz), *Herstellung von Schriftzeichen auf elektrolytischem Wege* nach D. R. P. 388 724, 1. dad. gek., daß das Papier, Gewebe o. dgl. mit einer einzigen Lsg. getränkt wird, die die Sulfid bildenden Schwermetallsalze u. das bei kathod. Red. H₂S bildende Salz bildet. — 7 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Verf. (D. R. P. 469 517 Kl. 15 k vom 1/4. 1928, ausg. 14/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 388 724; C. 1924. I. 1473.) KAUSCH.

Motoo Aoki, Tokio, *Streichpaste für Schreibmaschinenfarbbänder.* 6 Teile Methylviolett oder ähnliche Terfarbstoffe werden mit 2 Teilen Citronensäure oder ähnlichen reizend wirkenden organ. Säuren oder deren Salzen, wenig W., 20 Teilen Aceton, 20 Teilen A. oder anderen organ. Lösungsmitteln, 3 Teilen Gummi arabicum, 3 Teilen Dextrin, 1 Teil Stärke oder ähnlichen Bindemitteln, 5 Teilen Mannit, 30 Teilen Glycerin u. soviel W. gemischt, daß die W.-Menge 20 Teile ausmacht. Man kann auch noch 10 Teile Rotöl bzw. 5—8 Teile Seife zusetzen. (Japan. P. 78 985 vom 24/5. 1928, ausg. 5/12. 1928.) RADDE.

Albertini Marlier, Belgien, *Gefärbtes Auffrischungsmittel für Schuhe*, bestehend aus Amylacetat, Aceton, CHCl₃, Gummilack, CH₃OH, Ricinusöl, Celluloseacetat, Celluloid u. Farbstoff (Ocker). (F. P. 646 937 vom 10/1. 1928, ausg. 17/11. 1928.) KAU.

C. H. Bishop und **I. G. Jenkins**, Cardiff, *Reinigungsmittel.* Es besteht aus einer durch Kochen von Kalk, Soda, Borax u. W. erhaltenen Mischung; nach dem Absitzen gießt man ab. (E. P. 300 362 vom 1/10. 1927, ausg. 6/12. 1928.) FRANZ.

Kisaku Ibe, Tokio, *Putzmaterial.* Verwendung finden die Rückstände vom *Thermitprozess*, die über 80% Al₂O₃ u. über 10% schwer schmelz. Metalloxyde (Ti, Vd, Cr, Wo, Mo u. a.) enthalten. Man unterwirft möglichst SiO₂-freie Oxyde dem Thermitverf., isoliert das Rk.-Gefäß gegen Wärmeausstrahlung, damit die Rückstände vollständig verschmelzen, u. setzt gegen Ende des Red.-Verf. zur Erhöhung der Al₂O₃-Menge noch Al-haltige Stoffe hinzu. Die geschmolzenen Rückstände werden nach dem Erkalten fein gepulvert. (Japan. P. 78 971 vom 26/12. 1927, ausg. 5/12. 1928.) RADDE.

Simon Bernhard Weinmann, Ingolstadt, Bayern, *Metallputzmittel*, bestehend aus Aldehyden oder Aldehydgruppen enthaltenden Stoffen für sich oder im Gemisch mit anderen bekannten Metallputzmitteln. — Als Aldehyd wird Benzaldehyd verwendet. Z. B. 100 Teile W., 50 Teile Poliermaterial (Kieselschmelze, Infusorienerde usw.), 45 Teile Ammoniakwasser (handelsüblich Salmiakgeist), 10 Teile Olein, 5 Teile Aldehyd, 100 Teile W., 50 Teile Poliermaterial (Kieselschmelze, Infusorienerde usw.), 55 Teile Ammoniakwasser (handelsüblich Salmiakgeist), 12 Teile Olein, 7,5 Teile Benzaldehyd. (D. R. P. 470 118 Kl. 22g vom 7/7. 1925, ausg. 5/1. 1929.) SCHALL.

XXIV. Photographie.

R. Fisel und **E. Waltmann**, *Emulsionen und ihre mikrophotographische Auswertung.* Aus der Mikroaufnahme lassen sich Schlüsse auf den Wert einer Emulsion

ziehen. Neigung zur Gruppenbildg., Ggw. ungewöhnlich großer Ölkügelchen sind Anzeichen einer wenig haltbaren Emulsion. Eine feinverteilte gleichmäßige Emulsion wird sich in bezug auf Ausgiebigkeit u. Wirtschaftlichkeit stets vorteilhaft verhalten. Mikroaufnahmen. (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 44. 26—29. Jan.) SÜVERN.

Fritz Hagelstein, *Das neue Prinzip in der photographischen Entwicklungstechnik, insbesondere der sogenannten Ausgleichsentwicklung, seine theoretische Erklärung und praktische Anwendung*. Vf. gibt eine Theorie des Entwicklungsvorganges u. betont die Bedeutung der p_H für seinen Verlauf. Es werden die an einen Oberflächenentwickler zu stellenden Anforderungen abgeleitet u. an beigegebenen Vergleichsaufnahmen sehr kontrastreicher Objekte gezeigt, was der vom Vf. zusammengestellte „Novobrol-Detrast-Entwickler“ leistet. Die Zus. dieses Entwicklers wird verschwiegen. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 673—94. Dez. 1928. Hamburg, Photograph. Lab. d. Apotheke d. St. Georg-Krankenhauses.) RÖLL.

Société Industrielle D'Applications Photographiques Soc. Anon., Paris, *Photographische Filme*. Cellulosefilme von weniger als 0,06 mm Dicke werden mit Diazoverb. u. Phenol nach dem sogenannten Ozalidverf. lichtempfindlich gemacht; die Entw. erfolgt durch NH_3 . (E. P. 301 879 vom 6/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 7/12. 1927.) FRANZ.

William B. Dailey, East Orange, V. St. A., *Lichtempfindliche Erzeugnisse*. Auf einen Träger wird eine lichtempfindliche Gelatineschicht, auf diese vor völligem Erhärten eine, zweckmäßig aus nicht lichtempfindlicher Gelatine bestehende Schutzschicht aufgetragen u. das Ganze getrocknet. (A. P. 1 699 349 vom 1/2. 1924, ausg. 15/1. 1929.) KÜHLING.

B. Merejkovsky, Paris, *Photographische Entwickler*. Die Entwickler enthalten ein nicht aminiertes mehrwertiges Phenol, wie Hydrochinon oder Pyrogallol, Hydroxylaminsulfosäure, Nitrilosulfosäure oder deren Salze u. eine kleine Menge eines primären Diamins oder eines sekundären Monamins. (E. P. 299 751 vom 29/6. 1927, ausg. 29/11. 1928.) KÜHLING.

Johannes Herzog & Co., Hemelingen b. Bremen, *Erzeugung photographischer Farbstoffbilder mittels Leukofarbstoffe* nach Patent 466327, 1. dad. gek., daß photograph. Silberbilder unmittelbar oder nach der Umwandlung in ein Bild aus anderen Metallen oder Metallverb. der Oxydation mit H_2O_2 , Verb. desselben, Persulfaten, Perboraten, Manganverb., Vanadinsalzen o. dgl. oxydierenden Stoffen ausgesetzt werden, worauf die Behandlung mit Leukofarbstoffen erfolgt. — 2. dad. gek., daß man das Bild mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren mit gasförmigem O_3 behandelt. — 3. dad. gek., daß man das Bild zunächst mit einer geeigneten Metallsalzlsg., wie $K_3Fe(CN)_6$ u. $Pb(NO_3)_2$ behandelt, darauf oxydiert u. mit Leukofarbstofflsgg. einfärbt. — Das Verf. ist gleich gut für Aufsichts- u. Durchsichtsbilder geeignet. (D. R. P. 470 975 Kl. 57b vom 23/2. 1928, ausg. 6/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 466 327; C. 1928. II. 2616.) KÜHLING.

E. S. Vilaseca, Barcelona, *Photographisches Verfahren*. Die Rückseite von gläsernen Trägern der lichtempfindlichen Schicht wird mittels Sandstrahlgebläses oder HF aufgeraut, um unmittelbar Retuschierungen vornehmen zu können. (E. P. 300 809 vom 9/12. 1927, ausg. 13/12. 1928.) KÜHLING.

Emil Wolff-Heide, Berlin, *Herstellung farbenphotographischer Bilder unter Benutzung von mit Sensibilisatoren in kolloidaler Lösung sensibilisierten Schichten*, 1. dad. gek., daß die durch den Schichtträger belichtete, in bekannter Weise sensibilisierte Schicht nach der Entw. u. Fixierung mit Lsgg. behandelt wird, die entweder das Silberbild in eine farbstoffabstoßende Verb. überführen oder auch die Gelatine an den silberhaltigen Stellen härten, so daß das untergelagerte, durch die rückseitige Belichtung entstandene gesonderte Teilnegativ von der Wrkg. der Lsgg. verschont bleibt. — 2. dad. gek., daß die Übertragung des Farbstoffbildes u. die Belichtung der mit dem Negativ im Kontakt befindlichen Positivschicht mit dem gleichen Negativ gemacht wird. — Es ist ausgeschlossen, daß die beiden auf einen Schichtträger aufgebraachten Teilbilder nicht zur Deckung kommen. (D. R. P. 471 508 Kl. 57b vom 7/1. 1927, ausg. 14/2. 1929.) KÜHLING.