

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 5.

31. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Guido Pellizzari, Arnaldo Piutti. Nachruf auf den am 19. Oktober 1928 verstorbenen Forscher, sowie eine Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste. (Gazz. chim. Ital. 59. 225—31. April.) FIEDLER.

Ralph E. Oesper, Christian Friedrich Schönbein. I. Leben und Charakter. (Journ. chem. Education 6. 432—40. März. Cincinnati, Ohio, Univ.) RÖLL.

Warren C. Johnson und W. Conard Fernelius, Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel und das Ammoniaksystem der Verbindungen. IV. Experimentelle Verfahren, die mit dem Arbeiten mit flüssigem Ammoniak verknüpft sind. (III. vgl. C. 1929. I. 2853.) Vff. beschreiben die zum Arbeiten mit fl. NH_3 nötigen Apparate u. geben Hinweise für die Versuchstechnik. (Journ. chem. Education 6. 441—50. März. Columbus, Ohio, Staatsuniv. u. Chicago, Ill., Univ.) RÖLL.

Ant. Vyskočil, Die elektrolytische Herstellung von Jodoform ohne Platin bei Demonstrationsversuchen. Eine Anode aus Nickelbronze (25% Ni u. 75% Cu) ist für Vorlesungsversuche bei Anwendung einer Lsg. von 4,5 g Na_2CO_3 , 24 g KJ, 20 ccm Alkohol (96%) auf 100 ccm H_2O , einer Spannung von 6—10 V u. 0,03 Amp./ccm Stromdichte am besten geeignet. (Chemické Listy 23. 212—15. 10/5.) MAUTNER.

J. N. Brönsted und G. Hevesy, Über die Trennung von Isotopen. Histor. Bemerkungen zu einem Artikel von HARKINS u. MORTIMER (C. 1929. I. 341); Beschreibung der früheren Verss. zur Trennung von Isotopen mittels Diffusion u. der im Jahre 1920 ausgeführten Verss. der Vff., welche eine Trennung der Isotopen auf Grund der Tatsache bewirkt haben, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten sich umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus den At.-Geww. verhalten. Messungen der DD. u. der Atom.-Geww. von in dieser Weise angereicherten Hg-Isotopen erwiesen die Brauchbarkeit der Verdampfungsmethode. Vff. wenden sich auf Grund ihrer experimentellen Feststellungen, besonders der sehr exakten Bestst. der elektr. Leitfähigkeiten ihrer Fraktionen gegen den Einwand von HARKINS u. MORTIMER, daß ihr Hg nicht völlig rein gewesen sei. Eine völlige Isolierung der Hg-Isotopen ist auch HARKINS u. MORTIMER nicht gelungen u. scheint mittels der „idealen Verdampfung“ überhaupt nicht möglich zu sein. (Philos. Magazine [7] 7. 631—32. März.) FRANKENBURGER.

G. A. Roush, Tabelle der elektrochemischen Äquivalente, bezogen auf die Atomgewichte von 1929. Die Tabelle enthält für alle Valenzen eines jeden Elements hauptsächlich folgende Angaben: mg/Coulomb, g/Amp.-Std. u. deren reziproke Werte, ferner Faktoren zum Umrechnen in andere gebräuchliche Größen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 55. 11 Seiten Sep. 30/5.) ASCHERMANN.

Clara di Capua, 20°-Isotherme der drei Systeme $La(NO_3)_3$ - $Mn(NO_3)_2$ - H_2O , $La(NO_3)_3$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O und $Mn(NO_3)_2$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O . Um festzustellen, ob u. unter welchen Bedingungen aus den gesätt. wss. Lsgg. der binären Systeme aus den Nitraten von La, Mg u. Mn sich Doppelsalze bilden, werden die Isothermen der binären Lsgg. bei 20° untersucht. Für die Löslichkeiten der Einzelsalze bei 20° werden folgende Werte gefunden: $La(NO_3)_3$ 60,13%, $Mn(NO_3)_2$ 56,81%, $Mg(NO_3)_2$ 43,68%. Die Löslichkeitsdiagramme der gemischten Lsgg. zeigen, daß in keinem der 3 Fälle sich Doppelsalze bilden. (Gazz. chim. Ital. 59. 164—69. März. Florenz, Univ., Inst. f. anorg. Ch.) R. K. M.

G. Malquori, Die Systeme $Al(NO_3)_3$ - $Fe(NO_3)_3$ - H_2O und KNO_3 - $Fe(NO_3)_3$ - H_2O bei 0° und 40°. (Vgl. C. 1928. I. 175.) In den Systemen $Al(NO_3)_3$ - $Fe(NO_3)_3$ - H_2O u. KNO_3 - $Fe(NO_3)_3$ - H_2O (graph. dargestellt bei 0, 25 u. 40°) treten bei 0° u. 40° keine Mischkristalle auf. Im System $Fe(NO_3)_3$ ·9 H_2O - KNO_3 koexistieren die beiden festen Phasen bei Temp. unter 40°. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 569—72. 7/4. Rom, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

K. Jablczynski, E. Hermanowicz und H. Wajchselfisz, Kinetik der Auflösung von Aluminium und Cadmium in Salzsäure. Mit der von JABLZYNSKI (Ztschr. physikal.

Chem. 64 [1908]. 748) beschriebenen App. wird die Lösungsgeschwindigkeit von Al in HCl verfolgt (vgl. dazu auch CENTNERSZWER u. ZABLOCKI, C. 1926. II. 2374). Frische Al-Blättchen zeigten eine *Inkubationsperiode* von ~ 2 Stdn., einmal geätzte Proben zeigten nur noch kurze Inkubationsperioden. Die Rührgeschwindigkeit hatte keinen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit, der Temp.-Koeffizient beträgt $\sim 2,26$. Aus diesen beiden Ergebnissen folgt, daß der Lösungsvorgang von Al in HCl als *reine chemische Reaktion* zu betrachten ist, die von der Diffusion unabhängig bleibt. Die Lösungsgeschwindigkeit war der Säurekonz. direkt proportional in einem Bereich von 0,2—0,8-n., während CENTNERSZWER u. ZABLOCKI im Bereich von 0,4 bis 4-n. Abhängigkeit von der 3. Potenz des nicht dissoziierten Anteils gefunden hatten. Durch 0,1-n. $\frac{1}{5}$ KMnO₄, 0,3% H₂O₂ u. 0,2% Br-W. bildet sich eine Oxydschicht, die eine Passivierung des Metalls hervorruft u. eine Stde. lang unverminderte Herabsetzung der Lösungsgeschwindigkeit um 35—74% veranlaßt. Durch HgCl₂-Lsg. aktiviertes Al reagiert sehr viel schneller mit HCl; hierbei zeigte sich ein viel kleinerer Temp.-Koeffizient (1,31) u. ein merklicher Einfluß der Rührgeschwindigkeit, so daß an Stelle der chem. Rk. beim aktivierten Al eine reine Diffusionsrk. getreten ist. — Die Lösungsgeschwindigkeit von nicht aktiviertem Cd sank mit der Temp. auf nahezu 0. 20-std. Behandlung mit 5-n. HCl aktivierte das Metall, die Lösungsgeschwindigkeit zeigte dann auch noch nach Tagen eine leichte Zunahme mit der Dauer. Rühren hat keinen Einfluß, der Temp.-Koeffizient beträgt 2,02. Es handelt sich also auch hier um einen rein chem. Vorgang. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 184—92. 22/4. Warschau, Univ.) KLEMM.

G. v. Hevesy und W. Seith, *Über die Platzwechselgeschwindigkeit des Silbers im Silbertellurid-Antimonid und -Zinnid*. Zu der bereits früher (C. 1929. I. 5) diskutierten Frage der Zusammenhänge zwischen Bindungsart u. Platzwechselgeschwindigkeit wird der Übergang von Ag₂Te über immer metall. werdende Verb. bis zum metall. Ag diskutiert u. die Platzwechselgeschwindigkeit von Ag₂Te, Ag₃Sb u. Ag₄Sn durch Best. der Diffusionsgeschwindigkeit von den entsprechenden Cu-Verbb. in diesen Silberverbb. (bzw. umgekehrt) ermittelt. (Eine Berechnung aus der Leitfähigkeit kam nicht in Frage, da diese ganz oder teilweise metall. Charakter zeigt.) Die Werte wurden für Ag₂Te an gepreßten, bei Ag₄Sn an gegossenen Pastillen ermittelt; bei Ag₃Sb wurden sowohl gegossene wie gepreßte Pastillen benutzt, die nahezu ident. Werte ergaben. Die Diffusionsgeschwindigkeit für Ag₂Te in Cu₂Te läßt sich durch die Formel $D = 2,027 \cdot 10^5 \cdot e^{-10430/T}$ darstellen; die von Ag₃Sb ist bei 0,76 T_s (T_s = F + 273) um 10², die von Ag₄Sn um weitere 10² kleiner. Man erhält für 0,76 T_s folgende Reihe für 1000 D/T: AgNO₃ 4,4 · 10⁻⁹; AgCl 1,0 · 10⁻³; AgBr 5,3 · 10⁻³; AgJ 4,4; Ag₂S 3,1; Ag₂Te 1,0; Ag₃Sb 1,2 · 10⁻²; Ag₄Sn 2 · 10⁻⁴; Ag-Au-Legierung: 1,6 · 10⁻⁵. Daraus ergibt sich, daß große Platzwechselgeschwindigkeiten beim Übergang von den salzartigen zu den metall. gefunden werden in einem Gebiet mit kleinen Koordinationszahlen; dagegen ist sowohl in den ausgesprochen heteropolar salzartigen Verb. wie im Metall die Platzwechselgeschwindigkeit äußerst gering. Es wird gezeigt, daß durch Berücksichtigung von „irreversiblen“ Gitterstörungen die vorstehenden Ergebnisse nicht berührt werden; es würde der Abfall vom AgJ zum Ag dann sogar noch stärker zum Ausdruck kommen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 150—58. 22/4. Freiburg i. Br., Univ.) KLEMM.

J. Timmermans, *Untersuchungen über die Theorie der konzentrierten Lösungen*. VI. (V. vgl. ROLAND, C. 1928. I. 2900.) Aufnahme der Erstarrungskurven folgender binärer Systeme: Bzl.-n. Hexan, Bzl.-Chlf., Cyclohexan-Methylcyclohexan, n. Hexan, Toluol, CCl₄ bzw. Chlf., Äthylenbromid-Äthylbromid bzw. Anilin, Nitrobenzol-Äthylacetat bzw. CS₂, Anilin-CCl₄, Toluol bzw. Aceton, CCl₄-Chlf., CCl₄-CS₂, CCl₄-Aceton Chlf.-n. Hexan, Toluol bzw. CS₂. Die Erstarrungskurve des Systems Anilin-Ä. konnte nicht erhalten werden, da es unkrystallisierbare Gläser lieferte. Bei Cyclohexan wurde ein Umwandlungspunkt bei -91° gefunden. Die Systeme Cyclohexan-Methylcyclohexan bzw. n. Hexan, Äthylenbromid-Äthylbromid, CCl₄-Chlf. bilden prakt. ideale Lsgg., die Systeme Bzl.-Chlf., Toluol-Chlf. u. Anilin-Aceton geben eine Additionsverb., alle anderen Systeme stellen nicht-ideale Lsgg. ohne chem. Wechselwrg. mit mehr oder minder ausgesprochener Neigung zur Entmischung dar. Die Bldg. äquimolarer Additionsprodd. Bzl.-Chlf. u. Toluol-Chlf. (F. —107°) scheint die 1. Stufe der chem. Rk. zwischen dem arom. KW-stoff u. dem aliph. Halogenderiv. zu sein, die bei der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. zu Tage tritt. Das System Anilin-Aceton liefert eine Verb. mit 2 Moll. Aceton auf 1 Mol. Anilin; diese Additionsverb. ist mit der Bldg. von Aniliden aus arom. Aldehyden u. Anilin in Beziehung zu bringen. Die Ergebnisse

bestätigen die theoret. Voraussagen des Vfs. (C. 1922. I. 310). Die Anwendbarkeit der Formel von MORTIMER (C. 1923. I. 1385. III. 1586) auf die Resultate wird diskutiert. Die berechneten mol. Schmelzwärmen stimmen im allgemeinen mit den kass. Werten überein; bei Anilin u. Äthylenbromid werden die korrigierten Werte von LINARD (C. 1926. I. 2427) bestätigt. (Bull. Soc. chim. Belg. 37. 409—23. Dez. 1928. Brüssel, Univ.) KRÜGER.

W. L. Mc Cabe, *Krystalwachstum in wäßrigen Lösungen. II. Experimentelles.* (I. vgl. C. 1929. I. 2613.) Ausführliche Wiedergabe der experimentellen Bestätigung der früher entwickelten Theorie. Verss. an KCl u. $CuSO_4$. (Ind. engin. Chem. 21. 112—19. Febr. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan.) KRÜGER.

K. Jablczynski und **S. Frenkenberg**, *Die autokatalytische Zersetzung der Thio-schwefelsäure. II.* (I. vgl. C. 1926. II. 524.) Es wurde der Einfluß von Keimen auf die Geschwindigkeit des Zersetzungsprozesses untersucht. Als Keime wurden verwendet: Kolloider S, „Sulfidal“ (ein medicin. Präparat aus fein verteiltem S) u. Mastix; die Methode war die gleiche wie in der 1. Arbeit. Je mehr Keime vorhanden waren, desto größer war die Rk.-Geschwindigkeit, doch wirkt der kolloide S anders als die neutralen Pulver. Der kolloide S wirkt als Keim, die neutralen Pulver verhalten sich im Anfang wie eine indifferente, adsorbierende Oberfläche u. werden erst zu Katalysatoren, nachdem sich genügend S an ihnen abgeschieden hat. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 210—17. März. Warschau, Univ.) WRESCHNER.

C. Marie und **P. Jacquet**, *Untersuchungen über das gelatinierete Elektrolytkupfer. (Wasserbestimmung. Hygroskopische und katalytische Eigenschaften.)* (Journ. Chim. physique 26. 189—94. 25/4. Paris, Ecole pratique des Hautes Etudes.) KRÜGER.

Max Planck, *Das Weltbild der neuen Physik.* Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1929. (52 S.) 8°. M. 2.70.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. Feder, *Beitrag zur h-Bestimmung.* Neubest. des PLANCKSchen Wirkungsquantums h nach der bekannten Methode von WAGNER u. DUANE (aus der kurzwelligen Grenze der kontinuierlichen Röntgenstrahlung), mit verbesserter Anordnung. Ergebnis: $h = 6,547 \mp 0,003 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. (Ann. Physik [5] 1. 497—512. 25/2. Würzburg, Physik. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

N. H. Kolkmeijer, *Über den Beweis der Invarianz der Gleichungen von Hamilton in Sommerfelds Atombau und Spektrallinien.* (Physica 9. 123—27. 1929.) K. WOLF.

Th. de Donder, *Das Photonenfeld und die relativistische Verallgemeinerung der Diracschen Wellenmechanik.* (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 150—52. 7/1.) LESZ.

Th. v. Kármán, *Wärmeausgleich in Kristallen im Licht der Quantenmechanik.* Die PLANCKSche Quantenstatistik liefert für sich allein ein Verständnis der Wärmeleitung nur, wenn man höhere Ableitungen des Kraftgesetzes heranzieht als die erste, die der Kompressibilität entspricht. Es ist aber unwahrscheinlich, daß eine so grundlegende Eigenschaft wie die Wärmeleitung von den Feinheiten des Kraftverlaufes bei größeren Deformationen abhängen soll. Die Einführung der neuen Quantenmechanik neben der PLANCKSchen Statistik macht die Wärmeleitung wieder hiervon unabhängig. Für hohe Temp. wird der Wärmeübergang proportional dem reziproken Wert der absol. Temp., der therm. Widerstand proportional der Temp. selbst. Für niedrige Temp., d. h. solche, die klein gegen die charakterist. Temp. sind, erhält man einen endlichen, verhältnismäßig hohen Grenzwert für die Wärmeleitungszahl. Experimentell beruft sich Vf. darauf, daß Diamant mit der charakterist. Temp. von 2000° C zwischen 0° u. 300° absol. eine von der Temp. prakt. unabhängige Wärmeleitungszahl besitzt u. daß die Wärmeleitungszahlen für Steinsalz, Sylvin, Quarz u. Diamant als Funktionen der auf die charakterist. Temp. bezogenen Temp. einen universellen Verlauf zeigen. (Naturwiss. 17. 385—87. 24/5.) BYK.

V. Guillemin jr. und **C. Zener**, *Die Wellenfunktion des Wasserstoffions.* O. BURRAU hat (Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Meddelelser 7 [1927]. 14) die Energie des positiven Wasserstoffmoleküliions im Normalzustand als Funktion der Kernentfernung durch direkte numer. Auswertung des Energieparameters in der SCHRÖDINGERSchen Differentialgleichung ausgewertet. Vf. liefert den zugehörigen analyt. Ausdruck für die Wellenfunktion. Nach klass. Auffassung soll die Polarisationsenergie den Hauptbestandteil der Wechselwrkg. eines Atoms mit einer sich nähernden Ladung bilden. Dabei erhält man unter gewissen Umständen einen Wert von $-0,018$,

während die genauere wellenmechan. Theorie $-0,092$ liefert. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 314—18. April. Harvard Univ. Jefferson Physical Lab.) BYK.

Hans Bauer, *Über Zerstreuung und Brechung der Materiewellen*. (Vgl. C. 1929. I. 472.) Es wird die Wellen- u. Gruppengeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Kraftfeld, der Frequenz u. der Ruhemasse des Teilchens untersucht; ferner die Brechung der Materiewellen. Die erhaltenen Formeln werden auch auf die Photonen (welche keine Ruhemasse besitzen) angewendet. (Physikal. Ztschr. 30. 139—42. 1/3. Wien, II. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) HARTECK.

N. F. Mott, *Die Zerstreuung schneller Elektronen durch Atomkerne*. Nach der Theorie von DIRAC ist es zweifelhaft, ob das magnet. Moment eines Elektrons beobachtet werden kann, weil es innerhalb des Atoms in dem gesamten magnet. Atommoment verschwindet. Ein Wellenpaket hat zwei willkürliche Konstanten, die ausreichen, ein magnet. Elektronenmoment (Elektronenspin) zu bestimmen. Die Nachweisbarkeit des magnet. Moments hängt rechner. davon ab, ob in der zerstreuten Intensität diese beiden Konstanten auftreten oder nicht. Das ist der Fall, u. hier-nach sollte sich bei zweimaliger Streuung Polarisation nachweisen lassen. Quantitativ liegen die Verhältnisse für den Nachweis günstiger bei den schweren Elementen als bei den leichten. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 124. 425—42. 4/6. Cambridge, St. Johns Coll.) BYK.

D. Meksyn, *Über das elektromagnetische Feld eines Elektrons. — Das Elektron als Gravitationsphänomen*. Mathemat., theoret. physikal. Berechnungen auf Grund der speziellen Relativitätstheorie. (Philos. Magazine [7] 7. 425—33. März. London, Kings College.) FRANKENBURGER.

A. S. Eddington, *Die Ladung eines Elektrons*. Ausgehend vom FERMI-DIRACschen Ausschlußprinzip wird für $Nc/2\pi e^2$ der Wert 136 abgeleitet. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 122. 358—69. 1/1.) LESZYNSKI.

Erik Bäcklin, *Die Hypothese von Eddington und die Ladung des Elektrons*. Vt. stellt eine Fehlerrechnung der e -Werte von MILLIKAN, WADLUND ($e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ el. stat. Ein.) u. des Vfs. ($4,793 \cdot 10^{-10}$) an. Zwischen den Werten 136 (vgl. EDDINGTON, vorst. Ref.) u. 137 für $hc/2\pi e^2$ läßt sich keine Entscheidung treffen. (Nature 123. 409—10. 16/3. Upsala, Phys. Lab. Univ.) LORENZ.

T. J. Ga Bromwich, *Mitteilung über das Problem der „Masse“ eines bewegten Elektrons*. (Philos. Magazine [7] 5. 636—38. 1928.) LESZYNSKI.

T. J. Ga Bromwich, *Die Phänomene fliegender Elektronen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit der Relativitätstheorie verknüpfte Betrachtungen über die Geschwindigkeits-, Richtungs- usw. Messungen an rasch bewegten Elektronen. (Philos. Magazine [7] 7. 470—76. März. Cambridge.) FRANKENBURGER.

L. Brillouin, *Ist es möglich, durch einen direkten Versuch die Hypothese des spinnenden Elektrons zu prüfen?* Vt. gibt eine durch **A. W. Hull** angeregte Modifikation seines früheren (C. 1927. II. 213) Vorschlages an. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 755—69. Okt. 1928. Madison [Wis.], Univ.) KYROPOULOS.

J. Holtsmark, *Die elastische Streuung von Elektronen in Argon und der Ramsauer-effekt*. Die elast. Streuung von Elektronen, das ist die Streuung ohne merklichen Energieverlust, wird für Ar nach der Theorie von FAXÉN u. HOLTSMARK (C. 1928. I. 6) berechnet. Hierzu mußte zunächst das mittlere Potentialfeld des stoßenden Atoms u. seine Polarisation durch das stoßende Elektron bekannt sein. Als Ausgangspunkt für die Berechnung wurde das atomare Feld des Ar, wie es von HARTREE (C. 1928. I. 2345) nach der Methode des „self-consistent field“ berechnet wurde, benutzt. Die Theorie gibt den experimentellen Verlauf der Wirkungsquerschnittskurve befriedigend wieder. (Naturwiss. 17. 365—66. 17/5. Trondhjem, Fysisk Inst.) LESZYNSKI.

Jean Thibaud, *Longitudinale magnetische Wirkungen auf Strahlen langsamer Elektronen (periodische Konzentrationen und Dilatationen)*. (Vgl. C. 1929. I. 2392.) Es werden period. Konz.- u. Dilatationserscheinungen beschrieben, die bei der Fortpflanzung von Strahlen langsamer Elektronen (16—1100 V) parallel zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes zu beobachten sind. Die Größe des Strahlquerschnitts wechselte zwischen etwa 0,2 u. 100 mm in 30 cm Entfernung von der Elektronenquelle. Zwischen den Konz. bzw. Dilatationen u. der Strahlgeschwindigkeit bestehen einfache Beziehungen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 54—56. 2/1.) LESZYNSKI.

R. Hilsch und R. W. Pohl, *Über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder*. Ein Elektronenbündel wird durch ein Drahtnetz durch-

gelassen, dessen Drähte abwechselnd positiv u. negativ geladen sind. Es ergibt sich, in Übereinstimmung mit der elektrost. Berechnung, eine Spaltung des Bündels in zwei scharfe Teilbündel. Bei mehreren hintereinander gesetzten Drähten findet man abgelenkte Strahlen „erster, zweiter usw. Ordnung“. Vff. stellen die Frage zur Diskussion, ob dieses einfache klass. vorauszusetzende Phänomen als Grenzfall der „wellenmechan. Beugung“ von Elektronenstrahlen an Krystallgittern gelten kann — wenigstens soweit es sich um Ionengitter handelt. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1928. 124—26. Jan.)

RABINOWITSCH.

A. F. Joffé und **A. N. Arsénieva**, *Versuche zur Polarisation der Elektronenwellen*. Es werden negativ verlaufene Verss. beschrieben, deren Ziel es war, mit Hilfe von Spiegeln aus Stahl, Messing oder Glas eine Polarisation reflektierter Elektronen (80—64000 Volt) nachzuweisen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 152—53. 7/1.) LE.

J. Frenkel, *Über die Unmöglichkeit, Kathodenwellen durch Reflexion zu polarisieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß nach DIRAC keine Polarisation reflektierter Elektronen zu erwarten ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 153—55. 7/1.) LE.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Die chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*. VII. (VI. vgl. C. 1929. II. 254.) Behandelt werden die bei der Berechnung von Gitterenergien mittels Kreisvorgängen (Kringprozessen) notwendigen Größen u. Anwendungen der Gitterenergie. (Chem. Weekbl. 26. 282—86. 18/5.) GROSZFIELD.

C. Pawlowski, *Erzeugung von H-Strahlen durch Atomzertrümmerung unter Einwirkung der α -Strahlung des Poloniums*. Die α -Strahlen des Po können Al-Atome zertrümmern. Wirksam sind dabei α -Strahlen mit Reichweiten von 3,9 u. 2,4 cm. Die Ergebnisse des Vf. u. früherer Autoren sind in einem Kurvenbilde zusammengestellt; dabei sind die Reichweiten der H-Strahlen (in cm) als Abscisse, die Anzahl der H-Teilchen (für 10^5 α -Teilchen) als Ordinate aufgetragen. Die Kurven des Vf. zeigen bessere Übereinstimmung mit den Werten von RUTHERFORD u. CHADWICK (C. 1922. I. 229) als mit den Werten von SCHMIDT (C. 1927. II. 370) u. von BOTHE u. FRÄNZ (C. 1927. II. 29). (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1248—50. 6/5.) WRESCH.

Clemens Schaefer, *Die Eigenschwingungen der CO_3 -Gruppe*. (Bemerkungen zu einer Darstellung von K. F. Herzfeld.) (Vgl. C. 1929. II. 9.) Berichtigung der Angabe von K. F. HERZFELD (im Handbuch f. Experimentalphysik Bd. VII), nach welcher im Spektrum des festen $CaCO_3$ u. anderer Carbonate die Schwingung bei $6,56 \mu$ Grund-, die bei $14,16 \mu$ Oberschwingungen sein könnten. Diese Annahme würde der Oberschwingung eine geringere Frequenz zuschreiben als der Grundschiwingung. Auch das umgekehrte ist nicht denkbar, da die Intensität der $6,56 \mu$ Schwingung unter allen vorhandenen Schwingungen am größten ist. Ferner wird ein Einwand gegen eine histor. Bemerkung erhoben. (Ztschr. Physik 54. 676—78. 11/5.) EISENSCHITZ.

John W. Gruner, *Krystalstrukturtypen*. Bericht über die neueren Forschungen auf dem Gebiet der Krystalstrukturen, insbesondere über die Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT. (Amer. Mineralogist 14. 173—87. Mai. Minnesota Univ.) ENSZLIN.

J. Brentano, *Intensitätsmessungen von an Krystallpulver gestreuten Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. 1928. I. 157.) Verss. zur experimentellen Trennung der die Intensität von an Krystallen gestreuten Röntgenstrahlen bestimmenden Faktoren. Messungen bei kleinen Ablenkungswinkeln lassen die Effekte der räumlichen Ladungsverteilung des streuenden Atoms u. der Wärmebewegung zurücktreten, was zu Vereinfachungen in der Prüfung der Annahme über das Streuvermögen der einzelnen Atome führt. Mittels einer besonderen Methode lassen sich quantitative Messungen der von feinen Krystallpulvern gestreuten Strahlung ausführen; sie wird auf grobes Goldpulver u. kleine Goldteilchen angewendet. Es zeigt sich, daß die Teilchen des ersteren trotz der zu vermutenden kleinen Krystalleinheiten erhebliche Extinktion besitzen. Messungen an Al, Ag u. Au erweisen ferner, daß bei den schweren Atomen die gestreute Intensität nahezu proportional mit der effektiven Ladung F , nicht mit dessen Quadrat, wächst. (Physikal. Ztschr. 29. 893. 1/12. 1928. München.) FRANKENBURGER.

A. Alchanow, *Röntgenographische Untersuchung des Aluminiums bei hohen Temperaturen*. Röntgenograph. Unterss. von Al bei Temp. bis nahe an den F. ließen stets nur die Struktur des flächenzentrierten Würfels erkennen, so daß Al bis zur Temp. 593° jedenfalls keine allotrope Umwandlung aufweisen kann. (Ztschr. Metallkunde 21. 127. April. Leningrad, Phys.-techn. Inst.) SCHULZ.

Georg Mayer, *Die Gitterkonstante von reinem α -Eisen*. Von Gemischen reiner Präparate von α -Eisen (durch Zers. von $Fe(CO)_5$ hergestellt) mit NaCl wurden Diagramme mit Fe-K- oder teilweise mit Fe-K- α -Strahlung aufgenommen. Die Glanz-

winkel wurden mit Hilfe eines ZEISS'schen Komparators durch Messung des Abstandes benachbarter Fe- u. NaCl-Linien bestimmt, wobei die Intensitätsmaxima nicht visuell geschätzt, sondern aus den scharfen Spitzen der mit einem KOCHSchen Registrierphotometer erhaltenen Photometerkurven ermittelt wurden. Als Mittel von 60 voneinander unabhängigen Messungen an 40 verschiedenen Fe-Präparaten ergab sich bei der Temp. 22° der Wert $a_w = 2,861_{06} \pm 3$ Å. Als Wert für die Gitterkonstante von NaCl ist hierbei der von COMPTON, BEETS u. DE FOE (C. 1925. II. 1265) zu 5,629₁₀ Å angegebene benutzt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 383—84. Mai. Oppau, Forschungs-lab. d. I. G. Farbenindustrie.) SKALIKS.

William Zachariasen, *Bemerkungen zu der Arbeit von L. Pauling: Die Krystalstruktur der A-Modifikationen von Sesquioxyden der seltenen Erden.* Die Einwände von L. PAULING (C. 1929. I. 1891) gegen die von Vf. abgeleitete Krystalstruktur des La_2O_3 (C. 1926. II. 2385) erscheinen Vf. nicht stichhaltig. Der O-O-Abstand ist freilich kleiner als gewöhnlich, doch ist z. B. der Abstand S-S in der Pyritstruktur ebenfalls kleiner als in anderen Sulfiden. Die La_2O_3 -Krystalle sind parallel zur Basisfläche ausgezeichnet spaltbar; das stimmt mit PAULING'S Strukturvorschlag nicht überein, da bei diesem der Abstand La-O senkrecht zur Spaltfläche nur 2,4 Å beträgt. — An neuen Laeaufnahmen werden die photometrierten Intensitäten diskutiert. PAULING'S Parameterwert $u = 0,235$ für die Metallatome steht mit der Beobachtung in Widerspruch, u ist gleich 0,25. Dafür daß die 3 Sauerstoffatome (im Gegensatz zu PAULING) strukturell gleichwertig mit Positionen $(v\ v\ 0)$ $(0\ \bar{v}\ 0)$ $(\bar{v}\ 0\ 0)$, $v = 0,25$ sind, werden Beweise erbracht. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 187—89. April. Oslo, Mineralog. Inst. d. Univ.) LORENZ.

W. Ehrenberg und C. Hermann, *Die Raumgruppe von Kaliumsulfat.* Die Elementarzelle u. die Translationsgruppe des K_2SO_4 sind mit genügender Sicherheit festgestellt. Unsicherheit herrscht nur in der Raumgruppenbest. Vf. machen daher Aufnahmen mit dem BÖHM-WEISSENBERG-Goniometer. Die Raumgruppe ist v_{10}^6 . Die von TAYLOR u. BOYER (Manchester Memoirs 72 [1928]. 125) gefundene Struktur wird aus der pseudohexagonalen Struktur u. der Bedingung, daß die Größe von K^+ u. SO_4^{--} nicht mehr als 10% von den sonstigen Werten abweicht, abgeleitet. Zum Schluß werden K_2SO_4 u. Ca_2SO_4 verglichen, deren Strukturen sich fast genau entsprechen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 163—70. April. Stuttgart, Techn. Hochschule, Röntgenlab. u. Theoret.-physikal. Inst.) LORENZ.

Louis R. Maxwell, *Höhenstrahlung und Radioaktivität.* (Vgl. C. 1929. I. 840.) Die Verss. von PICARD u. STAHEL (Arch. Sciences physiques nat., Geneve 3. 542 [1921]) über den Einfluß der Höhenstrahlung auf den Zerfallprozeß der radioakt. Elemente werden vom Vf. fortgesetzt. Statt UX wurde Po verwendet. Die Aktivitätsmessungen wurden in einer Zinkmine in einer Tiefe von 350 m ausgeführt. Die Mine enthielt hauptsächlich Willemite (Zn_2SO_4), der einer Absorptionsschicht für die Höhenstrahlung von 400 Fuß Pb oder 3200 Fuß H_2O entspricht. Da nach MILLIKAN eine W.-Schicht von 68 m erforderlich ist, um prakt. die gesamte Höhenstrahlung zu absorbieren, so muß angenommen werden, daß in einer Tiefe von 450 Fuß in der Mine keine merkliche Höhenstrahlung vorhanden ist. Die Aktivität des Po-Präparats wurde über der Mine u. dann in einer Tiefe von 1150 Fuß gemessen. Die Ionisationswerte schwankten nur zwischen 9,6 bis $9,7 \cdot 10^{-11}$ Amp., während des gesamten Verlaufs der Messung. Die Berechnungen des Vfs. ergeben, daß die gesamte Höhenstrahlung nur weniger als $\frac{1}{10}$ % zur Aktivität des Po beitragen würde. (Journ. Franklin Inst. 207. 619—28. Mai. Philadelphia.) G. SCHMIDT.

Gustav Ortner und Georg Stetter, *Über den elektrischen Nachweis einzelner Corpuscularstrahlen.* Es werden die verschiedenen Möglichkeiten besprochen, Corpuscularstrahlen elektr. nachzuweisen. Die Verwendung von Verstärkerröhren für diesen Zweck wird diskutiert u. gezeigt, daß die aus der Radiotechnik bekannten Verstärkerschaltungen für den Nachweis von Corpuscularstrahlen nicht ohne weiteres anwendbar sind, besonders wenn eine quantitative Zählung u. Messung kleiner Ionenmengen beabsichtigt ist. Es läßt sich eine Anordnung angeben, die das leistet, ihre wesentlichen Einzelheiten sind eine Eingangsröhre mit hoher Isolation u. kleinem Gitterstrom, eine nicht zu hohe, aber formgetreue Verstärkung u. ein Saitengalvanometer. Die Anordnung erfüllt für rasche Aufladungen vollkommen die Funktion eines Elektrometers. Es wird ein Vers. mit α -Strahlen aus RaC beschrieben. (Ztschr. Physik 54. 449—76. 27/4. Wien, Inst. f. Ra-Forschung u. II. Physikal. Inst.) WRESCHNER.

G. v. Hevesy und W. Seith, *Die Erscheinung des radioaktiven Rückstoßes im Dienste von Diffusionsuntersuchungen.* (Vgl. v. HEVESY u. OBRUTSCHEWA, *Nature* 115 [1925]. 674.) Vff. beschreiben eine sehr empfindliche Methode zur Unters. der Diffusion im festen Zustande. Auf der Oberfläche einer Pb-Folie werden ThB-Atome gesammelt, die nach einigen Std. mit ThC ins Gleichgewicht kommen. Das ThC sendet α -Strahlen aus, wobei die ThC-Atome einen Rückstoß erleiden. Die Rückstoß-atome, die nunmehr in ThC umgewandelt worden sind u. eine positive Ladung tragen, können auf einer negativen Fläche gesammelt werden. Sie senden u. a. γ -Strahlen aus, u. durch Vergleich der γ -Strahlung, die die akt. Pb-Fläche aussendet, mit derjenigen der durch Rückstoß abgeschleuderten ThC-Menge wird die Ausbeute des Rückstoßes ermittelt. Wird die Pb-Folie erwärmt u. diffundiert das ThB in eine Tiefe von ca. 100 Atomen, so können die Rückstoßatome aus der Folie nicht mehr entweichen, da die Reichweite der Rückstoßatome in Pb nur 2×10^{-6} cm beträgt. Diese Rückstoß-reichweitemethode gestattet danach den Nachweis eines Diffusionskoeffizienten von 10^{-14} qcm Tag $^{-1}$. Weitere Erhöhung der Empfindlichkeit bei Ausführung der Verss. mit Pb-Oberflächen, in die das ThB bereits z. T. innerhalb der Reichweite eingedrungen ist; dies läßt sich z. B. durch Sammeln des akt. Th-Nd. im elektr. Felde erreichen, wobei ein Teil der ThB-Atome durch Rückstoß (der ThA-Atome) unter die Oberfläche gelangt, oder durch Verminderung des außerhalb der Folie liegenden Reichweiteanteils durch Sammeln der Rückstoßprodd. bei erhöhtem Druck. — Unters. der Änderung der Rückstoßausbeute mit der Temp. ergab, daß bei 95° die Pb-Atome an der Oberfläche einer Pb-Folie bereits beweglich sind, u. bei 320° die Beweglichkeit der Pb-Atome in den obersten Atomschichten so groß ist, daß innerhalb der 100 obersten Atomschichten nach 5 Std. prakt. keine der ursprünglich vorhandenen mehr nachweisbar sind. Diffusionskonstante bei 165° ca. 6×10^{-11} qcm Tag $^{-1}$. Wurde ThB auf Pt, Ag u. Ni gesammelt u. die Rückstoßausbeute nach Erhitzen bis zu 400° ermittelt, so war keine Abnahme feststellbar; bei Cd ungefähr dasselbe Verh. wie bei Pb. Bei Verss. mit ThBO auf der Oberfläche einer gepreßten PbO-Pastille war bei 300° bereits an der Oberfläche der PbO-Pastille eine unmittelbar nachweisbare Beweglichkeit vorhanden. (Ber. Naturforschenden Ges. Freiburg 28. 6 Seiten. 1928. Freiburg. Sep.)

KRÜGER.

Ivar Waller, *Über eine verallgemeinerte Streuungsformel.* Ableitung einer Formel für die Streuung von Strahlung durch ein Atomsystem (Atom mit mehreren Elektronen, Mol.), die auch für solche Wellenlängen gültig bleibt, die von derselben Größenordnung oder kleiner sind als die Dimensionen des Systems. Dabei werden über die Wechselwrg. der Partikeln vereinfachende Annahmen gemacht, indem diese Wechselwrg. durch eine nur von den Koordinaten der Partikeln abhängige Potentialfunktion beschrieben wird. Benutzung der Formel zur Behandlung des Problems der Streuung von Röntgenstrahlen durch einen Krystall bei Berücksichtigung der Wärmebewegung. (Ztschr. Physik 51. 213—31. Upsala.)

LESZYNSKI.

I. Waller und D. R. Hartree, *Über die Intensität der Gesamtstreuung von Röntgenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Theoret. Unterss. über die Streuung von Röntgenstrahlen durch die Atome eines einatomigen Gases. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 124. 119—42. 2/5.)

WRESCHNER.

S. Pastorello, *Die Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu als Beugungsgitter der entsprechenden Röntgenstrahlung.* Frühere Unterss. des Vf. (C. 1929. I. 722) an Fe, Co, Ni u. Cu wurden fortgesetzt u. durch Unterss. an Cr u. Mn vervollständigt. (Nuovo Cimento 6. 50—59. Febr. Mailand, Univ.)

WRESCHNER.

P. Zeeman, *Der Magnetismus und die Lichtemission.* Vortrag über den ZEEMAN-Effekt insbesondere auch bei Sternspektren. (Rev. universelle Mines, Metallurgie Travaux publics etc. [8] 1. 325—30. 1/6. Amsterdam, Univ.)

BEHRLE.

L. Décombe, *Die sphärischen elektrischen Schalen und der Starkeffekt.* (Vgl. C. 1929. I. 604.) (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1094—96. 22/4.)

LORENZ.

W. F. Giaque und H. L. Johnston, *Ein Sauerstoffisotop, Masse 18. Interpretation der atmosphärischen Absorptionsbanden.* (Vgl. C. 1929. I. 2141.) Vff. versuchen eine Deutung der Absorptionsbanden des atmosphär. Sauerstoffs; sie stützen sich dabei auf z. T. noch nicht veröffentlichte Messungen von DIEKE u. BABCOCK (C. 1927. II. 2262). Die Ergebnisse entsprechen denen von MULLIKEN (C. 1928. II. 2703). In Übereinstimmung mit MULLIKEN finden Vff., daß die schwache „A“-Bande, sich in dem Termschema nicht unterbringen läßt. Dagegen läßt sich eine sehr befriedigende Deutung geben, wenn man sie einem O $_2$ -Mol. zuordnet, das 1 O-Atom

von der Masse 16 u. 1 von der Masse 18 besitzt; demnach dürfte dieses in geringem Betrage in der Atmosphäre vorkommen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1436—41. Mai. Berkeley [Cal.], Univ.) KLEMM.

J. Gilles, *Über die 3d-Bahn in den ionisierten Atomen P II, S II, S III und Cl III. Quadrupletts des Cl III.* Im Spektrum Cl III werden die Multipletts $^4P-^4S$ u. $^4P-^4P$ vollständig, $^4D-^4P$ u. $^4D-^4D$ teilweise identifiziert u. dem Elektronensprung $4p \rightarrow 3d$ zugerechnet. Die 3d-Bahn, die im P II noch energet. oberhalb von $4s$ u. $4p$ liegt, wird also beim Übergang zum Cl III schon energet. günstiger als die 4p-Bahn. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1158—60. 29/4.) RABINOWITSCH.

D. G. Dhavale, *Das Bogenspektrum des Phosphors.* Vf. identifizierte P-Linien im infraroten Sonnenspektrum. (Nature 123. 799. 25/5. Allahabad, Indien, Univ.) WR.

Rayleigh, *Anregung des Quecksilberdampfes durch die Resonanzlinie.* (Vgl. C. 1929. I. 2857.) Vorläufiger Bericht über Verss., bei denen bei der Anregung von strömendem Hg-Dampf das Sekundärleuchten mit dem Dampfstrom mitgerissen wird. Es kann eine Wanderung der Leuchterscheinung bis zu 3 cm beobachtet werden. (Nature 123. 569. 13/4. Chelmsford, Terling Place.) LESZYNSKI.

E. P. Metcalfe und B. Venkatesachar, *Selektive Absorption durch angeregten Quecksilberdampf.* In Zusammenhang mit den Verss. von PONTE (C. 1928. II. 849) weisen Vf. auf die Ergebnisse von TURNER u. COMPTON (C. 1925. II. 1256), sowie auf ihre eigenen Ergebnisse (C. 1925. I. 934) hin. (Nature 123. 761. 18/5. Bangalore, India, Univ. of Mysore, Central Coll.) LESZYNSKI.

K. Fajans, *Über das refraktometrische Verhalten und den Zustand von gelösten Ammoniumsalzen und starken Säuren.* VIII. Mitt. der „Refraktometrischen Untersuchungen.“ (VII. vgl. C. 1929. I. 5.) Die als allgemeine Eig. auch der starken Elektrolyte nachgewiesene Konz.-Abhängigkeit der Molrefraktion deutet Vf. bekanntlich im Fall der Salze mit der Bldg. undissoziierter Anteile u. der gegenseitigen Deformation von im direkten Kontakt, d. h. ohne W.-Zwischenhülle zueinander stehenden Ionen. Der starke, mit wachsender Konz. zunehmende Gang der negativen Refraktion der Salzsäure war bisher schwer zu deuten, da in Analogie zu der fast ident. Wrkg. von NH_4^+ , OH_3^+ u. Rb^+ im Gitter eine Ähnlichkeit der Feldwrkg. dieser Ionen auf das Cl-Ion auch für den undissoziierten Anteil der entsprechenden Chloride in Lsg. u. auf die deformierende Wrkg. auf das Anion im Molekül angenommen wurde, was auf nur geringe Änderungen der Refraktion bei der Bldg. von undissoziiertem OH_3Cl schließen ließ. Indessen lehrt die Betrachtung der Flüchtigkeit u. Zersetzlichkeit von NH_4Cl u. OH_3Cl , daß die Deformation von NH_4^+ u. OH_3^+ durch Anionen wesentlich davon abhängt, ob die Anionen diese Kationen allseitig symmetr. umgeben (Gitter) oder es nur einseitig (Mol.) beanspruchen. Im letzteren Falle kann sich die Verschieblichkeit der H-Kerne innerhalb des NH_4^+ u. insbesondere innerhalb des OH_3^+ in deren Annäherung an das Anion u. in einer Verstärkung der akt. Deformationswrkg. des Kations äußern. Von refraktometr. Standpunkt aus ist also der, im Vergleich zu $RbCl$ stärkere Konzentr.-Gang der Refraktion von NH_4Cl u. der noch stärkeren von OH_3Cl zu erklären. Zwar sind diese Moll. im Dampfzustand sehr instabil u. wesentlich in NH_3 , HCl sowie H_2O , HCl dissoziiert; es läßt sich aber zeigen, daß in Lsgg. das Gleichgewicht zugunsten der undissoziierten Moll. verschoben ist. Vf. zeigt ferner, daß für gel. Na-Salze verschiedener Säuren (HF , HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , $HClO_4$), die bei steigender Konz. beobachteten Änderungen der Refraktion bzgl. des Vorzeichens u. ihrer relativen Stärke mit den Änderungen übereinstimmen, welche die Refraktion dieser Säuren beim Übergang von unendlich verd. Lsg. zur homogenen undissoziierten Säure erfährt. Im letzteren Falle beruht die Änderung sicher auf der Bldg. undissoziierter Moll. aus den Lsgs.-Ionen; dies stützt stark die Berechtigung einer analogen Auffassung für die Konz.-Gänge der Salze. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 361—82. 1928. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) FRANKENBURGER.

E. Amaldi und E. Segrè, *Über die Theorie des Ramaneffekts.* Theoret. Unterss. über den RAMAN-Effekt sollten zeigen, daß die experimentellen Ergebnisse mit den Theorien von SCHRÖDINGER u. DIRAC im Einklang stehen. Neueste Vers.-Ergebnisse von RASETTY (C. 1929. I. 1788) u. von WOOD (C. 1929. I. 1308) scheinen aber der Theorie zu widersprechen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 407 bis 409. 3/3.) WRESCHNER.

Pauchanon Das, *Ramaneffekt und Fluorescenz.* Aus einfachen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen wird mit Hilfe der BORNschen Formel die experimentell bekannte

Tatsache abgeleitet, daß die Intensität einer Fluoreszenzlinie im Sichtbaren größer ist als die einer Ramanlinie. (Nature 123. 607. 20/4. Calcutta.) LESZYNSKI.

Boris Podolsky, *Ramaneffekt in atomarem Wasserstoff*. Aus der früher (C. 1928. II. 520) gegebenen Dispersionsgleichung ergibt sich unmittelbar der Ramaneffekt für atomaren H. Hier sind außer den gewöhnlichen Übergängen auch die mit einer Änderung der azimutalen Quantenzahl um ± 2 erlaubt. (Nature 123. 761. 18/5. Berkeley, Univ. of California.) LESZYNSKI.

J. C. Mc Lennan und **J. H. McLeod**, *Über den Ramaneffekt bei flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff*. Ausführlichere Wiedergabe der Verss., deren Ergebnisse bereits (C. 1929. I. 1308) mitgeteilt wurden. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22. Sect. 3. 413—16. 1928. Univ. of Toronto, Physic. Lab.) LESZYNSKI.

G. W. Brindley, *Das Brechungsvermögen gasförmiger Verbindungen*. Nähere Ausführung der in C. 1929. I. 1308 referierten Arbeit. (Philos. Magazine [7] 7. 891—97. Mai. Univ. of Leeds.) LORENZ.

J. Cabannes, *Die Sekundärstrahlungen im durch Kalkspat gestreuten Licht*. Es wird unter Variation der Orientierung des Krystalls zur Richtung des einfallenden Strahles der Polarisationszustand der Sekundärstrahlen $\pm 280 \text{ cm}^{-1}$ u. -1083 cm^{-1} untersucht. Die Ergebnisse werden unter der Annahme virtueller Oscillatoren gedeutet. Für die erstgenannte Strahlung muß eine inkohärente Oscillation u. eine Unabhängigkeit der Amplitude von der Orientierung angenommen werden. Die Strahlung -1083 cm^{-1} kann von Schwingungen des C-Atoms in der CO_2 -Gruppe herrühren. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1041—43. 15/4.) LESZYNSKI.

C. G. Patten und **H. D. Smith**, *Mitteilung über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf konzentrierte Lösungen von Ammoniumrhodanid*. Konz. Lsgg. von NH_4SCN werden im Sonnenlicht rot. Vf. zeigen, daß dies auf die photochem. Oxydation von spureweise als Verunreinigung vorhandenem Fe zurückzuführen ist. Photochem. wirksam sind Strahlen von etwa 5400 \AA bis im Ultraviolett (maximal wirksam $\lambda 4000-4300 \text{ \AA}$), sowie Röntgenstrahlen. Im Sichtbaren absorbieren die verfarbten Lsgg. im Gebiet $\lambda < 6000 \text{ \AA}$; im Ultraviolett absorbieren die farblosen Lsgg. im Gebiet $\lambda < 2700 \text{ \AA}$, die verfarbten Lsgg. zeigen allgemeine Erhöhung der Absorption u. vollständige Absorption im Gebiet $\lambda < 2890 \text{ \AA}$. — Auf die Bedeutung der photochem. Oxydation des Fe für die Deutung der Verfärbung von Glas unter der Wrkg. von Röntgenstrahlen (vgl. SHRUM, PATTEN u. SMITH, C. 1929. II. 622) wird hingewiesen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22. Sect. 3. 221—24. 1928. Univ. of Brit. Columbia, Dep. of Physics.) LESZYNSKI.

Institut international de physique Solvay, Electrons et photons. Rapports et discussions du Paris: Gauthiers-Villars et Cie. 1928. (VIII, 96 S.).

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

K. L. Wolf, *Über organische Dipolmoleküle mit einfach und doppelt gebundenem Sauerstoff*. (Vgl. auch C. 1929. II. 11.) Vf. diskutiert einfach u. doppelt gebundenen Sauerstoff als momentbestimmenden Teil organ. Dipolmoleküle. Einfach gebundener Sauerstoff. Unter der Annahme des n. Valenzwinkels am Sauerstoff gelingt die Berechnung der Dipolmomente aus den Gruppenmomenten für p-Kresol, p-Kresolmethyläther, p-Nitranisol u. p-Chlorphenol (Druckfehler im Original), bei denen zwischen der früheren Berechnung (vgl. WILLIAMS, C. 1928. II. 1060) u. Messung Widersprüche bestanden. Dabei wird das Vorzeichen der Gruppenmomente der OH- u. der OCH_3 -Gruppe entgegengesetzt der WILLIAMSSchen Bezeichnung positiv angenommen, wie es nach dem sonstigen Verh. der beiden Gruppen auch allein berechtigt erscheint. Für m-disubstituierte Benzole ergibt sich auf gleicher Grundlage genügende Übereinstimmung mit der Messung. Bei den o-Verbb. bestehen größere Differenzen zwischen Berechnung u. Messung, die in dem Sinne liegen, als streben die Substituenten in o-Stellung auseinander. — *Doppelt gebundener Sauerstoff*. Vf. diskutiert für den Bau der C=O-Gruppe folgende Möglichkeiten: 1. gewöhnliche Doppelbindung. Der n. Sauerstoffwinkel ist einer starken Spannung ausgesetzt. 2. „C=O-Pseudoatom.“ Aus der Struktur der Spektren folgt, daß das CO-Molekül aus C^+_4 u. O^+_6 besteht, die eine gemeinsame Elektronenschale von 10 Elektronen besitzen. Zwei von diesen Elektronen können als Valenzelektronen des Pseudoatoms CO aufgefaßt werden u. werden beim Eingehen einer Bindung beansprucht. Dann ist die Ladungsverteilung u. damit das Dipolmoment bei der CO-Gruppe anders als beim CO-Molekül.

Das Gruppenmoment wäre also in diesem Falle nicht durch den O, sondern durch das Pseudoatom CO bestimmt. Dessen Valenzwinkel wäre auch wieder 110° (Spannungsverhältnisse in Ringsystemen). Experimentell läßt sich zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden durch Messung der Momente solcher Verb., bei denen die CO-Gruppe in den Ring eingebaut ist. Ringspannungen würden beim Fall „gewöhnliche Doppelbindung“ nur sekundären Einfluß haben, beim Fall „Pseudoatom“ jedoch starken Einfluß. Im letzteren Falle müßten die Momente von dem Wert der aliph. Ketone $2,75 \pm 0,05 \cdot 10^{-18}$ abweichen. Vf. mißt zunächst die Momente von Cyclohexanon ($2,75 \cdot 10^{-18}$) in der früher beschriebenen Anordnung (vgl. C. 1929. II. 11). Da diese Ringe aber spannungsfrei sind, bieten sie erst die Grundlage für spätere Messungen an ringförmigen Ketonen mit positiver Spannung.

Vf. erörtert weiter die Verhältnisse bei der COOH-Gruppe. Ihr Gruppenmoment ($0,9 \cdot 10^{-18}$) ist fast so groß wie die algebraische Differenz der Gruppenmomente der CO- u. der OH-Gruppe. Da die CO-Gruppe im Carboxyl als solche unverändert besteht, so ist anzunehmen, daß die Gruppenmomente von CO u. OH im COOH annähernd unverändert erhalten geblieben sind, aber die Gruppen so angeordnet sind, daß die Momentrichtungen annähernd entgegengesetzt sind. Der saure Charakter der OH-Gruppe in dem Fettsäure $\cdot\text{COOH}$ ist dann durch den Einfluß des CO-Dipols auf die OH-Gruppe bedingt. Da die Länge der C-Kette die Größe des Moments nicht ändert, wäre die Abnahme des Dissoziationsgrades mit wachsender Kettenlänge auf ster. Einflüsse zurückzuführen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 3. 128—38. Mai. Kiel.)

LORENZ.

Hugo Querengässer, *Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Salzdämpfen.*

Die bisherigen von G. C. SCHMIDT (Ann. Physik [4] 35 [1911]) u. von CH. SHEARD (Philos. Magazine [6] 25 [1913]. 370) veröffentlichten Arbeiten über dieses Thema für den Fall von CdJ_2 -Dämpfen werden einer Kritik unterzogen. Vf. arbeitet ein Verf. aus, mit Hilfe dessen an HgCl_2 -Dämpfen maßgebende Resultate erhalten werden konnten. Nach genauer Schilderung der Apparatur wird über die Probevers. berichtet. Man ersieht aus den erhaltenen Strom-Zeit-Kurven eine völlige Unregelmäßigkeit. Es wurde nun festgestellt, daß diese durch die Leitfähigkeit des Glasgefäßes bzw. durch Einw. des Salzdampfes auf die Gefäßwandungen hervorgerufen wird. Es wird deshalb ein App. konstruiert, bei dem diese Fehlerquellen eliminiert sind. Die mit diesem App. an dampfförmigem NH_4Cl , LiCl , LiBr , CdJ_2 , HgCl_2 , CCl_4 u. FeCl_3 ausgeführten Vers. erwiesen eindeutig, daß von einem Zerfall in Ionen kaum die Rede sein kann, da durch diese Salzdämpfe höchstens ein Strom von 10^{-8} Amp. erreicht werden konnte. Ebenso fand Vf., daß dieselben Salzdämpfe mit einem geringen W.-Dampfgeh. u. sogar auch Hg-Dampf prakt. nicht leiten. (Ztschr. Elektrochem. 35. 199—206. April. Jena, Univ.)

HANDEL.

H. J. Seemann, *Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds.* Diamant u.

Carborund besitzen Strukturverwandtschaft; während der Diamant ein Nichtleiter ist, besitzt Carborund eine elektr. Leitfähigkeit, welche WEIGEL (Göttinger Nachr., math.-physikal. Kl. 1915. 299) als metall. auffaßt. Da auch gegenteilige Resultate vorlagen, wurde die Leitfähigkeit bei -80° u. bei Zimmertemp. bestimmt. $W_{-80^\circ}/W_{17^\circ} = 4-6$. Sowohl die Temperaturabhängigkeit, als auch der absol. Betrag der Leitung sprechen für metall. Leitfähigkeit. (Physikal. Ztschr. 30. 143—44. 1/3. Marburg.)

HARTECK.

H. R. Raikes, *Starke Elektrolyte.* Kurze krit. Betrachtung der elektrolyt. Theorien

wss. Lsgg. bis zum heutigen Stande. (Journ. South African chem. Inst. 11. 55—56. 1928.)

HANDEL.

Maurice Aumeras, *Beitrag zum Studium der Ionengleichgewichte.* 3. Mitt. Weiteres

Studium des Gleichgewichts zwischen Cadmiumsulfid und Salzsäure. (2. vgl. C. 1928. I. 1001.) Nach einer öfters (vgl. C. 1928. II. 2429) angewandten Methode des Vfs. zur Unters. der Gleichgewichte in ionisierten Systemen, wurden im System CdS/HCl Messungen der Konz. der Komponenten ausgeführt. Da hierbei die Oxydation von H_2S durch Luft die Ergebnisse im Sinne des Massenwirkungsgesetzes beeinträchtigen würde, konstruiert Vf. einen App., mit Hilfe dessen sämtliche Messungen in N_2 -Atmosphäre ausgeführt werden können. Die so erhaltenen Zahlen sprechen für eine völlige Dissoziation von HCl u. CdCl_2 in verd. Lsg. Das Löslichkeitsgleichgewicht von CdS in HCl wird durch die Gleichung: $[\text{HCl}] = 970 \sqrt{[\text{H}_2\text{S}][\text{CdCl}_2]}$ gegeben. Die Berechnung ergab für die Konstante $[\text{CdCl}_2][\text{H}_2\text{S}]/[\text{HCl}]^2 = 1/B = 1,06 \cdot 10^{-6}$,

was etwa ein Mittel der früher andererseits erhaltenen Werte darstellt. Zum Schluß werden noch die Konstanten der elektrol. Dissoziation von H_2S zu $D_1 = 0,59 \cdot 10^{-15}$ u. $D_2 = 0,37 \cdot 10^{-13}$ berechnet. (Journ. Chim. physique 25. 727—42. 25/12. 1928. Montpellier, Univ.)

HANDEL.

Enrique E. Rebagliati, *Methodik der Elektrolyse*. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 630—40. Dez. 1928.)

WILLSTAEDT.

J. Heyrovský und **S. Berezický**, *Die Abscheidung von Radium und anderen Erdalkalimetallen an der Quecksilber-Tropfkathode*. Es wurde der vom Vf. angegebene Polarograph benutzt, das ist ein App., der selbsttätig mit Hilfe einer rotierenden Trommel, die mit einem photograph. Zylinder verbunden ist, Polarisationskurven aufnimmt. (Vgl. C. 1925. II. 1258ff.) Aus Lsgg. n. Ionenkonz. wurden die Abscheidungspotentiale bestimmt: Ra —1,718 V., Ba —1,761 V., Sr —1,964 V., Mg —1,996 V., Ca —2,047 V. (vom Nullpunkt der Kalomelektrode). Mit Hilfe der polarograph. Methode kann Ra quantitativ in Mischungen mit Ba bestimmt werden von dem Verhältnis Ra:Ba = 1:10 bis 25:1, zu dieser Best. sind nur 2 ccm einer 10^{-4} -molaren Lsg. erforderlich. Spuren von Ra oder Ba bis zu 10^{-5} -g-Äquivalent pro Liter in Mischungen von Alkalien oder Erdalkalien lassen sich auch auf diese Weise bestimmen, Sr nur in Mischungen mit Erdalkalien oder Li. Die Abscheidung von Mg u. Be ist stets von einer H-Entw. begleitet, kleine Mengen von Mg können dadurch roh geschätzt werden. (Collect. Trav. chim. Tchechoslavique 1. 19—46. Jan. Prag, Univ.) WRESCH.

Gilbert N. Lewis und **Joseph E. Mayer**, *Die Thermodynamik entarteter Gase*. (Vgl. C. 1929. I. 727.) Einleitend wird die Energieverteilung eines Gases mit zwei möglichen Molekularzuständen unter Vernachlässigung der Translationsentropie nach BOLTZMANN berechnet. Sie ist unbrauchbar, weil in konz. Zustand des Gases zwei oder mehr Moll. den gleichen Translationszustand haben können u. dann ununterscheidbar werden. Die Berechnung wird mit gleichem Mißerfolg auf den Fall von mehr als zwei möglichen Molekularzuständen ausgedehnt. Bei Übergang zu einatomigen Gasen, die nicht mehr bestimmt, sondern willkürlich gequantelt sind, erhält man Ergebnisse, die bereits EINSTEIN in seiner Gastheorie gefunden hat. Die EINSTEINSCHE Theorie führt zu verschiedener Entartung im Falle einer Mischung zweier noch so ähnlicher Mol., etwa zweier Isotopen, und im Falle eines einheitlichen Gases. Dieses Ergebnis, welches EINSTEIN für paradox und unmöglich gehalten hat, legen Vf. dennoch ihrer nun folgenden Entartungstheorie von Mol. mit innerer Energie zugrunde, da man nur so aus der Statistik eindeutige thermodynam. Schlüsse ziehen kann. Man erhält eine verallgemeinerte Form der BOLTZMANNschen Gleichung. Die Entartung ist die gleiche im ganzen System, wie für die im Nullzustande befindlichen Moll., wenn man diese als Moll. eines einfachen einatomigen Gases ansieht. Wenn die Entartung maximal ist u. der Entartungsfaktor den Wert 1 annimmt, erhält man eine einfache Formel für die Gesamtentropie, die an diejenige für die Entropie eines schwarzen Körpers erinnert, der ja Strahlung maximaler Entartung darstellt. Zum Schluß dehnen Vf. ihre thermodynam. Betrachtungen auf Elektronenzustände der Moll. aus, während bis dahin die innere Energie nur als Schwingungs- u. Rotationsenergie angenommen wurde. Sie kommen dazu, anzunehmen, daß die höheren Quantenzustände statist. so unwahrscheinlich sind, daß höhere Balmerlinien als die bisher beobachteten kaum jemals werden beobachtet werden können. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 208—18. März. Chem. Lab. d. Univ. Kalifornien.)

BYK.

W. H. Keesom, *Die festen und flüssigen Zustände des Heliums*. Zusammenfassender Vortrag (mit schemat. u. photograph. Darst. des App.) über die Gewinnung von fl. u. festem He, die Aufnahme der Schmelzkurve u. die Existenz von 2 fl. Phasen des He, deren Umwandlung bei 2,3° absol. unter 38 mm Hg-Druck mit einer Wärmetönung von 0,13 cal/g erfolgt. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 11. 65—79.) R. K. M.

W. A. Roth und **W. Bertram**, *Messung der spezifischen Wärmen von metallurgisch wichtigen Stoffen in einem größeren Temperaturintervall mit Hilfe von zwei neuen Calorimetertypen*. Bei dem „Puffercalorimeter“ (vgl. C. 1925. II. 2323) fällt die zu untersuchende Substanz aus dem (ausschwenkbaren) elektr. Ofen in eine vergoldete Cu-Hülse, die das KNO_3 - $NaNO_2$ -Eutektikum (F. 218°) enthält u. bis zum Rand in einem mit Petroleum gefüllten Metallcalorimeter (nicht WEINHOLD-Becher!) hängt. Calorimeterdeckel u. Hülse werden nur für den Moment des Substanzeinwurfs geöffnet. Die Substanz frißt sich in das Eutektikum ein, gute Rührung schafft die Wärme fort,

so daß man selbst bei 900° Ausgangstemp. mit Fl.-Calorimeter u. BECKMANN arbeiten kann. Letzterer ist, um freies Schußfeld zu schaffen, seitlich abgebogen. Eichung durch hoch erhitzte Feinsilberzylinder (mittlere spezif. Wärme $c_{20}^t = 0,05541 + 4,13 \cdot 10^{-6} t + 4,44 \cdot 10^{-9} t^2$) u. elektr., wobei die Heizspule über die Cu-Hülse geschoben wird. Übereinstimmung 1,5⁰/₁₀₀. — Das Ganzmetallcalorimeter ist ein von u n t e n mit Thermoclementen gespickter Al-Block mit versilberter Aufnahmehöhlung; es ruht auf drei Glasstäben, ist mit Luft- u. W.-Mantel umgeben. Die zweiten Lotstellen der 37 Thermoclemente befinden sich in einem (fast konstanten) W.-Bad von Zimmertemp. mit BECKMANN-Thermometer. Mit DIESELHORST-Kompensator u. Schleifengalvanometer läßt sich leicht u. sicher 0,0005° messen. Eichung elektr., mit Eis, Ag u. Cu (mittlere spezif. Wärme $c_{20}^t = 0,0924 + 8,73 \cdot 10^{-6} (t - 20) + 6,00 \cdot 10^{-9} (t - 20)^2$). Genauigkeit 1,5⁰/₁₀₀.

Die gemessenen mittleren spezif. Wärmen lassen sich in dem Temp.-Gebiet 20 bis ca. 900° gut durch Formeln $c = a + b(t - 20^\circ) - d(t - 20^\circ)^2$ darstellen; die natürlich keine Extrapolation erlauben. Untersucht werden: α - u. β -Quarz (guter Anschluß an W. O. WHITES Präzisionsmessungen von 1919), amorphes SiO₂ (aus SiCl₄ durch Hydrolyse hergestellt), Quarzglas, wo die Resultate der verschiedenen Forscher nicht gut zusammengehen, CaO, CaSiO₃ (künstlicher Wollastonit) mit gutem Anschluß an WHITE, Al₂O₃ (krystall.), techn., nicht ganz reiner Kryolith, NaCl, fast reines Fe, Roteisenstein (oberhalb 700° O₂-Abspaltung), Magnetit, Fayalit (Fe₂SiO₄; oberhalb 700° Oxydation). Die mittleren u. die wahren Molarwärmen werden tabelliert, die Bildungswärme von Wollastonit aus CaO u. SiO₂ (vgl. C. 1928. I. 2361) bis 900° berechnet. — Nebenresultate: D₁₈ von α -Quarz 2,6378; von Quarzglas 2,2058; von CaSiO₃ 2,9163, von techn. Kryolith 2,9482, von Roteisenstein 5,0889, von Fayalit 4,2778. Umwandlungswärme von $\alpha \rightarrow \beta$ -Fe bei 750° 0,324 kcal/g-Atom, von $\alpha \rightarrow \beta$ -Kryolith bei 565° 1,24 kcal/Mol; Schmelzwärme von NaCl bei 800° 7,41 kcal/Mol, von Kryolith bei 1000° 16,64 kcal/Mol. (Ztschr. Elektrochem. 35. 297—308. Juni 1929. Braun-schweig, Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH.

Max Trautz und Wilhelm Gabler, Über Zünddrucke von Phosphingemischen.

Vff. geben zunächst eine bis 1924 reichende Literaturübersicht über „Grenzdrucke“, d. h. solche Rkk., die nur innerhalb eines bestimmten Druckgebietes rasch verlaufen. Eine Reihe von Vorvers. ergaben, daß Gemische von (C₂H₅)₂Zn mit CO₂ u. O₂, von CS₂ mit O₂ sowie von H₂ u. O₂ u. CO u. O₂ durch Ausdehnung gezündet werden konnten; die Vers.-Temp. lagen zwischen Zimmertemp. u. 750°. Ferner gibt ein Vorblick eine Zusammenfassung über die bisherigen Kenntnisse betr. den Verlauf der PH₃/O₂-Rk. u. die Bedingungen für das Auftreten von Grenzdrucken: Einfluß von W., der Teil-drucke von O₂ u. oxydierbarem Gas u. der Temp. — Die zur Ausführung neuer Messungen benutzte Anordnung wird ausführlich beschrieben. Der Zündung ging eine Bldg. von Nebel voran, der im Dunkeln leuchtet u. stark elektrizitätsleitend ist. Dieser Nebel ist opt. um so dichter, je größer die Feuchtigkeit ist. Außerdem trat bei feuchten Gemischen bei einem gewissen Druck eine vorübergehende Nebelbldg. ein, ohne daß die Gemische zündeten; diese Nebel leuchteten nicht. Aus PH₃ u. W.-Dampf entstandene Nebel verschwinden bei Dilatation. — Der Zünddruck erwies sich als unabhängig von der Wand. Er wurde im allgemeinen durch Druckverminderung (von oben) erreicht; in einzelnen Fällen — insbesondere bei feuchten Gemischen bestimmter Zus. — ließ sich jedoch durch schnelles Dilatieren das Zündgebiet überschreiten u. dann der Zünddruck auch durch Kompression — von unten — erreichen. — Die Einzelvers. sind in zahlreichen Tabellen u. Figuren gegeben. Sie berechtigen zu folgenden Aussagen: a) die Lage des Zünddruckes hängt von der Zus. des Gemisches ab; im allgemeinen steigt der Zünddruck mit dem PH₃-Teildruck. b) Während sehr trockene Gase sofort reagieren, so daß ein Zünddruck nicht mehr festzustellen ist, fällt der Zünddruck mit steigendem W.-Geh. Bei konstantem W.-Geh. existiert ein Mischverhältnis optimaler Zündbarkeit. c) Anwesenheit von N₂, N₂O, H₂, CO u. CO₂ bewirkt ein geringes Fallen des Zünddruckes; bei Ggw. von NO u. Halogenen erfolgt sofortige Zündung. d) Mit wachsender Temp. steigt der Zünddruck. — Ggw. von CH₃-PH₂ drückt den Zünddruck von PH₃-O₂-Gemischen stark herab; Gemische von CH₃-PH₂ u. O₂ lassen sich durch Dilatation nicht entzünden. — Zur Darst. von PH₂-CH₃ wird eine neue Vorschrift gegeben, die sich an die Methode von AUGER (Compt. rend. Acad. Sciences 139. 639) anschließt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 321—54. 7/6. Heidelberg, Univ.)

KLEMM.

Yoshio Tanaka und **Yuzaburo Nagai**, *Studien über die Entflammbarkeit von Wasserstoff*. VIII. *Taupunkt, Dichte und Bereich der Entflammbarkeit von behandeltem Wasserstoff*. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 60 B—61 B. März. — C. 1929. I. 2625.)
LORENZ.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Ursula Milthaler, *Optische Eigenschaften trüber Lösungen nichtmetallischer Teilchen und einige Einzelheiten über das Pulfrichsche Stufenphotometer*. Trübe Lsgg. nichtmetall. Teilchen wurden auf ihre Adsorption, seitliche Ausstrahlung u. Depolarisation des Tyndall-Lichtes untersucht. Die Absorptions- u. Ausstrahlungsmessungen wurden mit einem PULFRICHSchen Stufenphotometer ausgeführt; dabei wurde zunächst die Anwendungsmöglichkeit dieses App. für derartige Messungen untersucht. Vf. beschäftigte sich ferner mit einer Prüfung des BEERSchen Gesetzes bei trüben Lsgg. (Gummigutt u. Gelatine); die Messungen mit dem Stufenphotometer wurden mit dem Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS nachgeprüft u. ein erweiterter Gültigkeitsbereich des BEERSchen Gesetzes festgestellt. Gleichzeitig wurden die Substanzen, an denen das BEERSche Gesetz nachgeprüft wurde, auf den Polarisationszustand des von ihnen zerstreuten Lichtes untersucht. (Ann. Physik [5] 1. 229—59. Königsberg, Univ.)
WRESCHNER.

K. Jablczyński und **H. Jaszczolt**, *Die Kinetik der Koagulation von Kolloiden zweiter Ordnung*. In Fortsetzung früherer Arbeiten der Vff. (C. 1929. I. 2286) wurden Lsgg. von AgCl u. AgBr mit u. ohne Zusatz von Gummiarabicum mit dem Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS untersucht. Die Koagulationsgeschwindigkeit wurde wieder berechnet nach der Formel $\lg \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_{\infty} - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_{\infty} - \lg \operatorname{tg} \alpha} = K_1 A$. Die Verss. ergaben eine ausgezeichnete Konstanz für K_1 . (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 202 bis 206. März. Warschau, Univ.)
WRESCHNER.

K. Jablczyński und **G. Szames**, *Der Einfluß des Rührens auf die Koagulationsgeschwindigkeit von Kolloiden*. Es wurde mit dem Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS gearbeitet. Die zu untersuchende Lsg. wurde in die beiden Abteilungen einer Absorptionsküvette gefüllt, in jeder Abteilung befand sich ein spiralförmiger Rührer aus Glas. Die Küvette wurde so vor das Spektrophotometer gestellt, daß jede Abteilung sich vor einer Spalte befand. Wurde in beiden Abteilungen mit der gleichen Geschwindigkeit gerührt, so veränderte sich der Winkel α nicht, bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten änderte sich der Winkel. Es wurde ein dialysiertes u. ein undialysiertes Fe_2O_3 -Sol untersucht. Es zeigte sich, daß durch das Rühren die Koagulation zuerst beschleunigt wird, dann aber abnimmt. Das scheint ganz natürlich; im Anfang sind die Teilchen noch klein u. das Rühren erleichtert die Zusammenstöße, später haben sich schon größere Komplexe gebildet, die durch die Strömung der Fl. sich wieder zerteilen. Wird die kolloide Lsg. verd., so sind die Teilchen weiter voneinander entfernt u. der Einfluß des Rührens nimmt ab. In bezug auf den Einfluß des Rührens besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen dem dialysierten u. dem undialysierten Fe_2O_3 -Sol. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 206—17. März. Warschau, Univ.)
WRESCHNER.

A. Boutaric und **C. Semelet**, *Flockung von Arsensulfidsolen durch Thoriumchlorid*. (Vgl. BOUTARIC u. PERREAU, C. 1929. I. 1427.) Bei gleichem Gesamtvol. eines Gemisches von As_2S_3 -Sol u. ThCl_4 -Lsg. mit gleicher ThCl_4 -Menge hängt die Flockungsdauer von der Konz. ab, in der das ThCl_4 zugesetzt wird. Es wurde nur eine Flockungszone beobachtet. Die Flockungsdauer wächst mit zunehmender As_2S_3 -Konz. u. mit abnehmender Teilchengröße. Erwärmen erhöht die Stabilität. Ein Überschuß von As_2O_3 vergrößert, ein Überschuß von H_2S verringert die Stabilität. *Methylalkohol*, *A.*, *Aceton* üben eine Schutzwirkg. auf; *Saccharose* ist ohne merklichen Einfluß. (Journ. Chim. physique 26. 195—201. 25/4. Faculté des Sciences de Dijon.)
KRÜGER.

Wo. Ostwald und **R. H. Hertel**, *Kolloidchemische Reaktionen zwischen Solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2515.) Vf. untersuchen den Einfluß von HCl, NaOH u. von *K-Citrat*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *KCl*, *KBr* u. *KSCN* in rein wss., saurer u. alkal. Lsg. auf den Entmischungsvorgang *Gelatinesol* + *Stärkesol* (z. T. auch für *Agarsol*) für verschiedene Starkearten in Abhängigkeit von der Gelatinekonz. u. der Konz. des Zusatzes. Mit Ausnahme von Citrat ließen die

Salze das p_H der Gelatine (annähernd isoelekt.) prakt. unverändert. Die Abhängigkeit des Bodenkörpervol. von p_H entspricht der bekannten Kurve vieler kolloidchem. Eigg.: Minimum im schwach alkal. Gebiet, Maxima im sauren u. im stärker alkal. Gebiet. Der Einfluß der Salze stimmt mit ihrer Stellung in der **HOFMEISTERSCHEN** Reihe überein. Die Nd.-Rk. zwischen Stärkesolen u. Gelatinesolen ist der Hauptsache nach eine gegenseitige Entwässerungsrk. Kartoffelstärke, Kartoffelstärke, Kartoffelstärke ist weitaus am stärksten hydratisiert, dann folgt Reisstärke, dann Mais- u. Weizenstärke. (Kolloid-Ztschr. 47. 357—70. April. Leipzig, Univ.)

KRÜGER.

Erich Heymann, *Gleichgewichte im System: Kolloides Eisenhydroxyd-Salzsäure-Wasser*. (Vgl. C. 1929. I. 1544.) Die schlechte Konstanz von $K = [HCl]^3/[FeCl_3]$ für das Gleichgewicht: kolloides $Fe(OH)_3$ -HCl-W. beruht darauf, daß die akt. M. des kolloiden Hydrolyseprod. nicht ganz konstant ist; Rk. nicht nur an der Grenzfläche, sondern auch im Innern der Teilchen. Für **GRAHAMSCHE** Sole ist K um 20% kleiner als für Sole nach **FREUNDLICH** u. **WOSNESSENSKY** (C. 1924. I. 285). Grob- bzw. feinteilige Sole werden durch Voraltern bei tiefer bzw. höherer Temp. vor dem Altern bei der Gleichgewichtstemp. erhalten. Der Anteil an kolloiden Hydrolysenprodd. beim Altern von $FeCl_3$ -Lsgg. (37°) wächst stark mit der Verdünnung. Nach Altern bei 20° oder 37° ist, trotz sehr verschiedenen Aussehens der Lsgg., der Cl-Geh. der Micellen im Gleichgewicht derselbe (5%). In den Gleichgewichtslsgg., die durch Vermischen von **GRAHAMSCHEM** bzw. **FREUNDLICHSCHEM** $Fe(OH)_3$ -Sol mit HCl hergestellt wurden, beträgt der Cl-Geh. der Micellen nur 1—2% bzw. < 1%. Die Teilchen der **FREUNDLICHSCHEM** Sole sind wahrscheinlich massiver gebaut als die der **GRAHAMSCHEM** u. die in gealterten $FeCl_3$ -Lsgg. (Kolloid-Ztschr. 47. 325—30. April. Frankfurt a. M.)

KRÜGER.

S. E. Sheppard, **A. H. Nietz** und **R. L. Keenan**, *Übermolekularer Zustand polymerer Substanzen in Beziehung zu dünnen Filmen und Grenzflächen*. Das Verh. von hochmolekularen Stoffen in dünnen Filmen u. an Grenzflächen stimmt mit **STAUDINGERS** Auffassung langgestreckter, durch homöopolare primäre Valenzen zusammengehaltener Atome überein; für dünne Kautschukfilme ist z. B. die Dicke ungefähr diejenige der Methylgruppe in **STAUDINGERS** Isoprenkettenformel. Orientierung u. Kondensation der Ketten kommen durch Entw. alternierender Polarität u. gegenseitige Induktion zustande, wobei die Bindungskräfte zwischen den Ketten von **VAN DER WAALSCHEN** Kräften zu elektrost. Anziehungskräften variieren können. Durch den Einfluß von Lösungsm. kann der makromolekulare Zustand zu beginnender Dissoziation gebracht werden. — Bei Nitrocellulose anscheinend Beziehung zwischen der Viscosität oder der mittleren Länge der Glucoseanhydridwerte u. dem Grenzwert der Filmdicke. (Ind. engin. Chem. 21. 126—27. Febr. Rochester [N. Y.], Eastman Kodak Co.)

KRÜGER.

Ernest S. Hedges, *Periodische Strukturen in Gelen*. Vf. geht auf die von **BRADFORD** (C. 1929. I. 274) an seiner früheren Mitt. (C. 1929. I. 366) geübte Kritik ein. Der hauptsächlichste Einwand gegen die Theorie von **BRADFORD** ist die fehlende experimentelle Bestätigung der Adsorption der reagierenden Stoffe durch die Ndd. Wird konz. HCl in eine in einem Capillarrohr befindliche 30%ig. NaCl-Lsg. in Abwesenheit eines Gels diffundieren gelassen, so wird NaCl in Banden ausgesalzen; ähnliche Ergebnisse mit KCl , $BaCl_2$ u. $BaNO_3$. Dieser Vers. läßt sich mit der Adsorptionstheorie schlecht erklären. — Die Beobachtungen von **HEDGES** u. **HENLEY** (C. 1929. I. 729) über die rhythm. Flockung von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine beim Eindiffundieren von $AgNO_3$, worüber Vf. jetzt Einzelheiten mitteilt, bestätigen nicht eine auf **HOLKERS** period. Opazitätsphänomen (C. 1924. I. 2863) gegründete Theorie der period. Strukturen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 233—34. 8/3.)

KRÜGER.

Emil Hatschek, *The viscosity of liquids*. New York: Van Nostrand 1929. (239 S.) 8°. Lw. \$ 4.50.

B. Anorganische Chemie.

L. Rodriguez Pire, *Die Reaktion von Ditte*. Die Rk. von $DITTE$ $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$ wird unter möglichster Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln untersucht. Darst. des CO aus Ameisensäure u. k. H_2SO_4 , Reinigung mit konz. KOH-Lsg. u. festem KOH, H_2SO_4 u. P_2O_5 , Analyse mit ammoniakal. CuCl. HJO_3 durch Einw. von HNO_3 (D. 1,495) auf J_2 bei mäßiger Wärme, wohlausgebildete monokline Krystalle, noch

schönere Krystalle mit 20%ig. HNO_3 , verliert bei 110° rasch etwa die Hälfte des W., beim weiteren Erhitzen bis 200° langsam den Rest, die Zers.-Geschwindigkeit u. -Temp. hängt stark von der Reinheit des Prod. ab; das erhaltene J_2O_5 erleidet beim Überleiten von trockener Luft prakt. keinen Gewichtsverlust mehr bei $25\text{--}60^\circ$. Die Unters. der obigen Rk. ergab bei genügender Verweilzeit des CO im Rk.-Raum im Mittel eine nicht umgesetzte CO-Menge von 0,007% bei 100° , von 0,085% bei 25° . Gleichzeitige Zers. von J_2O_5 tritt bei reinem Ausgangsmaterial anscheinend nicht unterhalb 270° ein. Da die Rk. vom Druck unabhängig ist, empfiehlt sich das Arbeiten unter vermindertem Druck, um große Verweilzeit des CO zu erreichen. Bei 0° werden bereits über 97% des CO umgesetzt. Die unvollkommenere Umsetzung bei tieferen Temp. ist, da die Rk. exotherm ist, vermutlich darauf zurückzuführen, daß das gebildete J_2 an der Oberfläche festgehalten wird. Die Rk. läßt sich zur Kontrolle des At.-Gew. des J überflüßig, vorläufige Verss. in dieser Richtung werden beschrieben. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 192—219. April. Madrid u. Ablaña.) R. K. MÜLLER.

F. H. Rhodes und H. B. Hodge jr., *Viscositätsbeziehungen im System Schwefelsäure-Salpetersäure-Wasser*. Messung der Viscosität der Systeme $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-W.}$, $\text{HNO}_3\text{-W.}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-W.}$ bei 0° , 25° , 50° u. 75° . — Bei 0° erhöht Zusatz von H_2SO_4 zu W. die Viscosität, erst langsam, dann rascher. Maximum bei ca. 85% H_2SO_4 (Zus. des Monohydrats), dann ausgesprochenes Minimum bei 95% H_2SO_4 , Anstieg zu einem 2. Maximum bei anhydr. H_2SO_4 . Bei 25° im allgemeinen gleiche Kurvenform; Maximum u. Minimum weniger ausgesprochen. Bei 50° ist das Maximum noch weniger deutlich u. liegt etwas oberhalb 85% H_2SO_4 . Bei 75° nur ein Maximum bei anhydr. H_2SO_4 , kein Minimum, aber flacher Kurventeil zwischen 90 u. 95% H_2SO_4 . — Zusatz von HNO_3 zu W. erniedrigt bei 0° zuerst die Viscosität etwas, dann Anstieg zu einem Maximum bei ca. 63% HNO_3 u. darauf Abfall zu dem Wert für reine HNO_3 ; auch an der HNO_3 -reichen Seite ist die Kurve: Viscosität gegen Zus. gegen die Konz.-Achse konvex. Bei höheren Temp. Abnahme des negativen Viscositätseffekts an der W.-Seite, Zunahme an der HNO_3 -Seite. Letzterer beruht wahrscheinlich auf einer Rk. zwischen W. u. kleinen Mengen N_2O_5 , nicht auf einer Depolymerisation der Säure. Bei 0° liegt das Maximum der Viscositätskurve nahe bei der Zus. des theoret. Dihydrats, mit steigender Temp. verschiebt es sich etwas nach höheren HNO_3 -Konz. — Zusatz von H_2SO_4 zu HNO_3 vergrößert die Viscosität, erst langsam, dann rascher; Maximum bei ca. 88% H_2SO_4 , Minimum bei 97% H_2SO_4 , dann Zunahme auf den Wert reiner H_2SO_4 . Bei 75° kein Minimum, aber deutliche konvexe Krümmung gegen die Konz.-Achse zwischen 95 u. 100% H_2SO_4 . — Im System $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-W.}$ haben bei niedrigem H_2SO_4 -Geh. die Viscositätskurven dieselbe allgemeine Form als im System $\text{HNO}_3\text{-W.}$; mit steigendem H_2SO_4 -Geh. Verschwinden des negativen Viscositätseffekts kleiner HNO_3 -Mengen, Zunahme desjenigen kleiner W.-Mengen, Verschiebung u. allmähliches Verschwinden des Maximums. Bei 0° , 25° , 50° u. 75° nur qualitative Unterschiede. — Die Ergebnisse weisen im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-W.}$ auf die Existenz eines Monohydrats hin, das noch bei 75° relativ beständig zu sein scheint, im System $\text{HNO}_3\text{-W.}$ wird dagegen die Existenz eines Dihydrats durch die Viscositätsmessungen nicht bewiesen. Das Minimum im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ rührt vielleicht von einer Verb. $5\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HNO}_3$ (HOLMES) oder $10\text{SO}_3\cdot\text{N}_2\text{O}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CARPENTER u. LEHRMAN) her. Im ternären System keine neuen Verb. (Ind. engin. Chem. 21. 142—50. Febr. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) KRÜGER.

E. Rinck, *Gleichgewicht im flüssigen Zustand zwischen Kalium, Natrium und ihren Bromiden*. Die Gleichgewichtsrk. $\text{Na} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaBr}$ wird in der gleichen Weise untersucht wie früher die entsprechende Rk. mit Chlorid (C. 1927. II. 1782).

Die Rk.-Temp. war 800° . — Die Gleichgewichtskonstante $C = \frac{[\text{Na}][\text{KBr}]}{[\text{K}][\text{NaBr}]}$ liegt bei 28,8 (maximale Abweichung 20%). Einige Verss. bei 900° u. 1000° zeigen, daß die Konstante sich wenig mit der Temp. ändert. Die Wärmetönung der Rk. $\text{Na} + \text{KBr} \rightarrow \text{K} + \text{NaBr}$, die bei gewöhnlicher Temp. $-9,5$ cal ist, wird zwischen $800\text{--}1000$ gleich 0. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1108—09. 22/4.) LORENZ.

K. D. Jakob und D. S. Reynolds, *Reduktion des Tricalciumphosphats durch Kohle*. Die Verflüchtigung des P aus Gemischen von Tricalciumphosphat u. Kohle (Achesongraphit, Lampenruß, Zuckerkohle u. Kohlemehl aus Lampenruß) beginnt beim Erhitzen im N_2 -Strom bei 1150° , unter günstigen Bedingungen ist die Rk. nach 1 Stde. bei 1325° oder nach 10 Min. bei 1500° beendet. Die Rk.-Geschwindigkeit

bei einer gegebenen Temp. nimmt rasch ab, wenn die Dicke des Rk.-Gemisches über etwa 1 cm steigt. Die verschiedenen Formen der aschearmen Kohle sind in ihrer Red.-Wrkg. fast gleich. Während der Rk. wird ein stärker bas. Phosphat als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gebildet, u. zwar aus bei der Red. des Phosphats freigewordenem Kalk u. unzersetztem Tricalciumphosphat, wahrscheinlich ein *Oxyapatit*, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Die Gesamtrk. verläuft also nicht nur nach $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} = 3\text{CaO} + 5\text{CO} + \text{P}_2$, sondern auch nach $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO} + 15\text{C} = 10\text{CaO} + 15\text{CO} + 3\text{P}_2$. Weniger als 0,2% des ursprünglich vorhandenen P werden bei Temp. bis zu 1500° in Calciumphosphid umgewandelt. Bei Überschuß von Kohle zeigt die Rk. im Temp.-Gebiet 1250—1400° monomolekularen Verlauf. (Ind. engin. Chem. 20. 1204—10. Nov. 1928. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.)

BLOCH.

R. Portillo, *Über das Strontiumthiosulfat*. Das durch doppelte Umsetzung aus k. konz. Lsgg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. SrCl_2 erhaltene Salz hat die Zus. $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, D. 25° 2,202. Es verliert beim Stehen an der Luft, leichter im Vakuum über H_2SO_4 oder längerem Erhitzen auf 40—50° 4 Moll. W. Das letzte W.-Mol. bleibt noch bei Temp. über 180° am Salz u. wird von diesem nur unter gleichzeitiger Zers. abgegeben. $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat eine D. 25° 2,916. Die Löslichkeit in W. beträgt bei 0° 8,78%, bei 12,8° 13,82%, bei 27,5° 21,10%, bei 40° 26,80%. Die molekulare Lösungswärme bei 17° in 7—800 Mol. W. ist bei $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 7,34$, bei $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2,38$ cal. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 243—50. April. Madrid.)

R. K. MÜLLER.

Germaine Marchal, *Über die Zersetzung von Bariumsulfat*. Vf. hatte bereits früher den Einfluß von SiO_2 , Al_2O_3 usw. auf den SO_3 -Druck von CaSO_4 u. BaSO_4 untersucht (vgl. C. 1926. II. 992). Diese Verss. werden nach einer dynam. Methode fortgesetzt. BaSO_4 allein verlor bei 1300° in der ersten Stde. 1,36% an Gewicht; dieses änderte sich aber bei längerem Erhitzen nur noch sehr wenig. Offenbar handelt es sich um den Einfluß der Wände des Alundum-Schiffchens oder um Verunreinigungen. Dagegen wurden, wie auch schon MOSTOWITSCH (Metallurgie 6 [1909]. 450) festgestellt hatte, bei Ggw. von SiO_2 sowie von Al_2O_3 u. Kaolin (untersucht wurden jeweils 2 Verhältnisse SiO_2 : BaO , Al_2O_3 : BaO usw.) sehr viel größere Mengen SO_3 (in 7 Stdn. bis zu 23,5%; für $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_3$ ber. 34,2%) z. T. schon bei 1200° abgegeben. Die Gewichtsabnahme war in der 1. Stde. meist sehr groß; bei längerer Erhitzung war die Gewichtsänderung pro Stde. viel kleiner. Die Verss. sind evtl. von Bedeutung für einen Ersatz des BaCO_3 durch BaSO_4 in gewissen Industrien. (Bull. Soc. chim. [4] 45. 339—43. College de France.)

KLEMM.

Milda Prytz, *Hydrolysemessungen in Berylliumsalzlösungen*. Zweck der vorliegenden Unters. ist, bei Berylliumsalzlgg. den Hydrolysenvorgang bei potentiometr. Titrationsen mit NaOH zu studieren; es wurden daher eine Reihe von BeSO_4 - u. BeCl_2 -Lsgg. mit n. NaOH titriert u. der pH elektrometr. bestimmt. Durch Rücktitrationen mit 0,5-n. H_2SO_4 wurde gezeigt, daß die Potentiale von beiden Seiten erreicht werden können. Zur Auswertung der tabellar. u. graph. gegebenen Werte wird die Annahme gemacht, daß nach der Gleichung 1. $\text{Be}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{BeOH}^+ + \text{H}^+$ BeOH^+ gebildet wird u. daß dieses sofort in eine dimere Form $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{++}$ bzw. Be_2O^{++} übergeht; denn die der Gleichung 1. entsprechende Konstante ändert sich sehr stark mit der Verdünnung, während sich für $K_0 = \frac{A_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Be}_2\text{O}^{++}}}{C_{\text{Be}^{++}}}$ eine viel geringere Abhängigkeit von der Konz. ergibt. Für 0,5-n. Lsgg. erhält man für $K_0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ für BeSO_4 u. $1,7 \cdot 10^{-7}$ für BeCl_2 . — Ein Nd. fällt erst aus, wenn mehr als ein Äquivalent NaOH zugesetzt ist. Das weitere Verh. der Chlorid- u. Sulfatlsgg. ist verschieden: Beim BeCl_2 fällt der Wendepunkt der Titralkurven völlig mit dem 2. Äquivalenzpunkt zusammen, es fällt also chloridfreies Hydroxyd. Bei den Sulfatverss. dagegen deckten sich die beiden Werte nicht; dem entspricht, daß der Nd. sulfathaltig ist. — Nimmt man in Übereinstimmung mit BLEYER u. KAUFMANN (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 82 [1913]. 71) an, daß der Nd. die Formel $\text{Be}_2\text{O}_3\text{H}_2$ hat, so entspricht die Fällung der Gleichung $\text{Be}_2\text{O}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Be}_2\text{O}_3\text{H}_2$ u. man kann das Löslichkeitsprod. $L = C_{\text{Be}_2\text{O}^{++}} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w \cdot C_{\text{Be}_2\text{O}^{++}} / C_{\text{H}^+}^2$ aus den pH -Werten berechnen; L ergibt sich für $N = 1,5$ für BeCl_2 -Lsgg. zu $\sim 2,9 \cdot 10^{-19}$, für BeSO_4 -Lsgg. zu $\sim 1,1 \cdot 10^{-19}$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 355—69. 7/6. Oslo, Univ.)

KLEMM.

Fritz Ephraim und Priyadarajan Rây, *Über Spektralverschiebung bei Praseodymverbindungen*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1928. I. 1501.) Unter Zugrundelegung der neueren Valenzvorstellungen, speziell des Kovalezbegriffes, läßt sich die Erscheinung der Verschiebung der Absorptionslinien des Pr bei Wechsel des Anions, bei der früher der Volumenfaktor in den Vordergrund geschoben war, auch unter Berücksichtigung

der Energieverhältnisse der gemeinsamen (shared) Elektronen deuten, worüber sich Vff. eingehend auslassen. — Für die Oxyde ist, im Gegensatz zu den Halogeniden, zu erwarten, daß das Spektrum langwelliger wird, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. — Sehr stark ist die Violettsverschiebung bei Salzen mit O-haltigen Säureradikalen, wie SO_4 , PO_4 , CO_3 usw. Es liegt hier der von GOLDSCHMIDT als *Kontrapolarisation* bezeichnete Effekt vor. Die Polarisation der Erdatome ist hier so bedeutend, daß diese Salze selbst bei weiterer Hydratation keine erhebliche Violettsverschiebung mehr zeigen, da sie an sich bereits fast das Maximum einer solchen erreicht haben. — Um zu untersuchen, ob bei systemat. vermehrtem O-Geh. die Verschiebung kontinuierlich wuchs, wurden die Spektren von Pr-Phosphat, -Phosphit u. -Hypophosphit miteinander verglichen; ein bündiger Nachweis hierfür konnte nicht geliefert werden. — Beim Phosphit hat die Entwässerung des 3-Hydrats zum 0-Hydrat fast keinen Einfluß auf das Spektrum; das Spektrum des 0,5-Hydrats zeigt aber viel schärfere u. auch einige sehr helle u. extrem gelegene Linien. — Besser sieht man die Wrkg. der O-Anlagerung an dem Paar $\text{PrCl}_2, \text{aq} - \text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, \text{aq}$. — Der Vergleich Perchlorat — Perjodat bzw. Jodat zeigt, daß das Spektrum der J-Verbb. langwelliger ist als das der Cl-Verbb.; das Spektrum der ClO_4 -Verb. liegt entsprechend der im Vergleich zum J größeren Kontrapolarisationswrkg. des Cl mehr nach Violett, als das der JO_4 -Verb.; das Perjodat ist violetter als das Jodat. — Die Spektren der Pr-Salze der 2-bas. H_2SO_4 u. 1-bas. Naphthalin- β -sulfonsäure sind nahezu gleich. Beim bas. Sulfat $\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ tritt eine bemerkenswerte Rotverschiebung auf; hier treten noch eine ganze Anzahl neuer Linien auf, der Oxydnatur des Salzes entsprechend. Die Spektren bas. Salze sind keinesfalls als Mischungen aufzufassen; die Linien haben ihre ganz spezielle Lage. Hieraus erhellt die große Bedeutung, die nicht nur der bloßen Bruttoformel, sondern auch der Molekularanordnung auf die Lage der Spektrallinien zukommt. — Weiter wurde das Spektrum von Krystall, Schmelze u. Lsg. in indifferenten Lösungsm. für ein u. dasselbe Salz (Acetylacetonat) verglichen. Das wasserfreie Salz u. seine Schmelze haben gleiches Spektrum, die CS_2 -Lsg. ist offenbar langwelliger, die alkoh. Lsg. kurzwelliger. — Sodann wurden noch einige Ammoniakatspektren untersucht. Das Ammoniakat zeigt gegen das W-freie Nitrat bedeutende Rotverschiebung, während sonst die Ammoniakate u. Hydrate ein violetteres Spektrum haben, als die W-freien Salze. Normales Verh. zeigte sich bei der Entwässerung des Ammoniumdoppelnitrat; hier ist das Hydrat kurzwelliger. — Schließlich wird nach Verr. von R. Bloch noch über die *Ammoniakate des Praseodymbromids* u. deren Abbauprodd. berichtet. Aus einer Fig. sind die allmählichen Veränderungen, die das Spektrum beim NH_3 -Verlust erleidet, ablesbar.

Experimentelle Ergänzungen. *Wasserfreies Ammoniumdoppelnitrat*, $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{NO}_3)_6$; das hydrat. Salz mit $4 \text{H}_2\text{O}$ schm. beim Erhitzen, wird bei 100° schwierig, bei 130° leichter wasserfrei; bei 160° Zers. — *Pr-Nitratammoniakate*, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ addiert bei 0° 11,2 Moll. NH_3 ; grün; Zers. bei 14° , wobei Abbau bis zu 7,7 Moll. NH_3 ; bei weiterem Erwärmen Abbau über eine regelmäßige Reihe fester Lsgg., bis bei ca. 90° die Zus. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3, 5 \text{NH}_3$ erreicht war. — *Pr-Phosphit*, $\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3, 3 \text{H}_2\text{O}$; hellgrüne Nadelchen; enthält $3 \text{H}_2\text{O}$, die es bei 220° abgibt. — *Pr-Hydroxyd*; Herst. einer CO_2 -freien Substanz ist nur unter besonderer Vorsicht möglich. — *Pr-Hypophosphit*, $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$; wasserfrei, lauchgrüne Prismen. — *Pr-Naphthalin- β -sulfonat*, $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3, 5 \text{H}_2\text{O}$. — *Pr-Acetylacetonat*; die Unters.-Temp. der Schmelze betrug 150° . — *Pr-Succinat*, $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3, 5 \text{H}_2\text{O}$; fällt bei Verwendung von bernsteinsäurem Ammonium; grünlichweißer Nd.; verliert bei 130° 3, bei 160° 5 Moll. H_2O . — *Pr-Perchlorat*; hygroskop. Krystalle; enthalten auf jedes Mol. $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ ca. $\frac{1}{4}$ Mol. HClO_4 Überschuß; beginnt gegen 100° W. abzugeben. — *Chlorat*, sehr hygroskop. — *Pr-Jodat*, $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3, 4 \text{H}_2\text{O}$. — *Pr-Perjodat*, $2 \text{Pr}_2\text{O}_3, 3 \text{J}_2\text{O}_7, 24 \text{H}_2\text{O}$; ein saureres Salz konnte nicht erhalten werden. — *Praseodymbromidammoniakate*; wasserfreies Pr-Bromid gibt mit gasförmigem NH_3 ein Prod. mit 9 Moll. NH_3 , das über eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. abgebaut werden konnte u. bei 67° eine Zus. zwischen Hex- u. Pentammin erreicht. Dies war bis 101° beständig, wo es zum Tetrammin zerfiel. Dieses wird abermals über eine Reihe fester Lsgg. sehr regelmäßig bis zu einem Prod. mit ca. 1,5 Mol. NH_3 abgebaut (ca. 200°), das erst bei 347° wieder NH_3 abgibt; bei 400° enthält es nur noch geringe ($\frac{1}{2}$ Mol. ?) Mengen. — Zum Schluß werden die *Reflexionsspektren* folgender Verbb. mitgeteilt: $\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3$, wasserfrei. — $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$. — $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3, 4 \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pr}(\text{JO}_2)_3$, wasserfrei. — $2 \text{Pr}_2\text{O}_3, 3 \text{J}_2\text{O}_7, 24 \text{H}_2\text{O}$. — Chloroplatinat. —

Pr(C₁₀H₇SO₃)₃, 5 H₂O. — Dass., wasserfrei. — Pr₂(C₄H₇O₄)₃, 5 H₂O. — Pr₂(C₄H₇O₄)₃, 2 H₂O. — Dass., wasserfrei. — Acetylacetonat, Pr(C₅H₇O₂)₃, 2,5 H₂O. — Dass., wasserfrei, geschm., in A. u. in CS₂. — (NH₄)₂Pr(NO₃)₆, entwässert. — Pr₂O₃, SO₃. — Pr(NO₃)₃, 7,7—4,9 NH₃. — Fällung mit K₄Fe(CN)₆. — PrBr₃, 9—7,3 NH₃. — PrBr₃, 5,7—5,1 NH₃. — PrBr₃, 4,0—3,4 NH₃. — PrBr₃, 2,72 NH₃. — PrBr₃, 1,5 NH₃. — Pr(OH)₃. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1509—19. 5/6. Bern, Univ.) BUSCH.

Fritz Ephraim und Priyadaranjan Rây, *Über Spektralverschiebung bei Neodymverbindungen*. Die Beeinflussung des Reflexionsspektrums von Nd-Verbb. bei Wechsel des Anions ist analog der beim Pr festgestellten (vgl. vorst. Ref.). Ein Vorzug des Pr-Spektrums liegt in seiner großen Einfachheit u. Linienarmut. Die Nd- u. Sm-Spektren sind linienreicher u. vergleichbare Linien schwerer auffindbar. Am besten zum Vergleich geeignet ist für Nd-Verbb. das Helligkeitsmaximum der bei ca. 430 m μ gelegenen Bande. — Die Verschiebung ist in der Halogenid-Oxyd-Gruppe bei den Pr-Verbb. im Vergleich mit den Nd-Verbb. größer als in der Gruppe der O-haltigen Salze, eine Erscheinung, deren Ursache in der *Lanthanidenkontraktion* zu sehen ist. — Aus den Figg. im Original ist die Rotverschiebung der zusammengehörigen Liniengruppen von Fluorid zum Jodid sofort erkennbar.

Versuche. *Nd-Fluorid*, wasserhaltig; rötlichblaue Flocken; verliert an der Luft den blauen Farbton u. wird rosa; beide Verbb. haben bzgl. ihrer Absorptionslinien nahezu das gleiche Spektrum. Auch im hydrat. Carbonat trat ein auffälliger blauer Farbton auf. — *Ammoniumdoppelnitrat*, [Nd(NO₃)₅](NH₄)₂, 4 H₂O; läßt sich unzersetzt entwässern. — *Nd-Phosphit*, Nd₂(HPO₃)₃, 4,5 H₂O. Das Spektrum nach Verlust von 4 u. 4 $\frac{1}{2}$ Moll. H₂O ist ident. — Das käufliche Oxyd erwies sich als bas. Carbonat, nahezu von der Formel Nd₂O₃.CO₂. Das CO₂-freie Oxyd (Glühen über TECLU-Brenner, bzw. im Knallgasgebläse geschm.) ist bedeutend röter als das bas. Carbonat. Auch das bas. Sulfat Nd₂O₃.SO₃ ist durch Glühen von Nd₂(SO₄)₃ erhältlich. — *Nd-Jodid*, NdJ₃; Stich ins Gelbliche. — *Nd-Bromidammoniakate*; wasserfreies Nd-Bromid absorbiert bei Zimmertemp. mehr als 8 Moll. NH₃; bei 30° war das Prod. nahezu Octammin; Abbau erfolgt über eine Reihe fester Lsgg., so daß bei ca. 69° Hexammin (5,5-Ammin?) erreicht war; das Monammin (242°) ließ sich auch über ein größeres Existenzgebiet nachweisen; ferner liegt das Triammin (180°) am Ende einer vom Hexammin ausgehenden Abbaukurve fester Lsgg. — Es werden die *Reflexionsspektren* folgender Verbb. mitgeteilt: NdCl₃, wasserfrei. — NdBr₃, wasserfrei. NdJ₃, wasserfrei. — NdJ₃, aq. rötlichblau. — NdF₃, aq. rosa. — Nd₂O₃. — Nd(OH)₃. — Nd₂(SO₄)₃, 8 H₂O. — Nd₂(SO₄)₃, wasserfrei. — Nd₂O₃.SO₃. — Nd₂(C₂O₄)₃, 10 H₂O. — (NH₄)₂Nd(NO₃)₆, 4 H₂O. — (NH₄)₂Nd(NO₃)₆, wasserfrei. — Nd₂(HPO₄)₃, 4 H₂O. — Nd₂(HPO₃)₃, 0,5 H₂O u. wasserfrei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1520—25. 5/6.) BUSCH.

Fritz Ephraim und Priyadaranjan Rây, *Lanthanidenkontraktion und Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung. Änderungen des Samariumspektrums*. Da Vff. als Ursache für die Verschiebung des Spektrums bei Salzen seltener Erden (vgl. vorst. Ref.) mit Wechsel des Anions den Wechsel der Energie ansehen, mit der die Elektronen der 4-Gruppe vom Metallatom gebunden sind, so sollte mit fortschreitender *Lanthanidenkontraktion*, d. h. mit fortschreitender Bindungsfestigkeit der Elektronen am Metallkern, die Wrkg. des Anionenwechsels sich abschwächen. — Verss. mit Sm-Verbb. haben anscheinend dies erwartete Resultat ergeben. Es ist aber, wie bei den Nd-Verbb. zuweilen nicht ohne weiteres ersichtlich, welche Spektrallinien verglichen werden dürfen. — Die Beobachtung lehrt aufs neue, wie vorsichtig man bei der Ankündigung neuer Elemente bei den seltenen Erden selbst bei Auftauchen neuer, sehr starker Spektrallinien sein muß. — Selbst die Temp. ist von wesentlicher Bedeutung für die Lage der Spektrallinien, wie Unterss. bei Sm₂(SO₄)₃, 8 H₂O bei Zimmertemp. u. auch in fl. Luft ergaben. Die relativ größte Beobachtungssicherheit u. das beste Material zum Vergleichen bietet beim Sm die starke Liniengruppe zwischen 400 u. 410 m μ u. die im Ultraviolett befindliche Bande zwischen 360 u. 370 m μ . — Eine Tabelle zeigt, daß der Gang der Verschiebung bei den Sm-Verbb. sehr ähnlich ist demjenigen bei den Pr- u. Nd-Verbb.: Doppelnitrat, Fluorid u. die verd. Lsg. sind am kurzweiligsten, es folgen die hydratisierten Salze, sowie diejenigen mit viel O enthaltenden Säuren; am meisten nach Rot liegen die Spektren von Chlorid, Oxyd, Bromid u. jedenfalls auch Jodid. — Aus einer vergleichenden Tabelle der Verschiebungen bei Pr-, Nd- u. Sm-Salzen für 3 Halogenide u. das Oxyd geht hervor, daß die Verschiebung mit wachsender Atomnummer abnimmt. — Vielleicht steht auch die Gesamtfarbe der seltenen Erden mit der Lanthanidenkontraktion in einem gewissen Zusammenhang. In der Reihe

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd ist sicher eine gewisse Wanderung des Spektrums vom langwelligen zum kurzwelligen eingetreten. — Die Spektren der einzelnen Sm-Verbb. schließen sich in ihren Eigg. denen der Pr- u. Nd-Verbb. an. — Eine andere Möglichkeit, die Auswirkung der Lanthanidenkontraktion zu studieren, lag in der Unters. der Stabilität der Anlagerungsprodd., wie der Ammoniakate, da bei gleicher Wertigkeit, gleichem Atombautypus u. gleichem Anion die Stabilität mit Verkleinerung des Vol. wächst; es sollten danach die Ammoniakate der seltenen Erden mit steigender Atomnummer stabiler werden; dies konnte insofern festgestellt werden, als beim Sm-Chlorid ein Dekammin bis 31,5° beständig ist. — Die Abbautemp. lassen sich leider nicht direkt mit denen der Ammoniakate der anderen Erdchloride vergleichen, da die Abbaustufen andere u. zahlreicher sind. Ebenso läßt sich ein Vergleich der Bromidammoniakate schwer anstellen.

Versuche. *Sm-Chlorid*; wasserfrei; weiß mit Stich ins Gelbliche. — *Sm-Bromid*, SmBr, wasserfrei; gelblich-weiß. — Ein wasserfreies Jodid ließ sich nicht erhalten; es enthielt stets bas. Salz. — *Sm-Jodid*, SmJ₃, 9 H₂O. — *Samariumchlorid-ammoniakate*: SmCl₃, addiert bei 0° 11 Moll. NH₃; bei 25° Dekammin; sein Zerfall zu einem Ammin mit etwas mehr als 8 Moll. erfolgt im wesentlichen bei 35,5°. Bei 68° erfolgt schneller Abbau, bei 71—75° zu 5,5 Moll.; Abbau von 5- zum 4-Ammoniakat erfolgt nahe bei 100°, zum 3-Ammoniakat bei 147°, deren Existenz scharf bewiesen ist; außerdem besteht noch anscheinend ein Prod. mit 2,5 Moll. NH₃ (bei 173°), das bei 208° zum Diammin abgebaut wird; wahrscheinlich ist noch eine Verb. mit 1,5 Moll. NH₃ bei 322° u. mit 1 Mol. NH₃ bis zu noch höherer Temp. — *Samariumbromidammoniakate*: SmBr₃ addiert bei 0° 11 Moll. NH₃; der Abbau führte über eine Reihe fester Lsgg. bei 43,5° zum Nonammin; bei 44,25° zu SmBr₃, 8 NH₃; bei 93° zu SmBr₃, 7,5 NH₃; bei 98° 6,4 NH₃, bei 111,5° 5½ NH₃. Dies bleibt bis 147° stabil, wo dann plötzlich Abfall bis auf SmBr₃, 3,9 NH₃ eintrat (Tetrammin?); bei 181,5° schneller Abfall bis 3,2 NH₃, bei 192,5° bis 2,5 NH₃, bei 229° bis 1,7 NH₃ u. vielleicht bei 256° zu 2,2 NH₃; bei 278° enthält die Substanz nahezu 1 Mol. NH₃. — *Reflektionsspektren* werden von folgenden Verbb. mitgeteilt: Sm₂O₃. — SmF₃, aq. — SmOF. — SmCl₃, wasserfrei. — SmCl₃, 6 H₂O. — SmCl₃, verd. Lsg. — SmCl₃, 8 NH₃. — SmCl₃, 5 NH₃. — SmBr₃, wasserfrei. — SmBr₃, 6 H₂O. — SmJ₃, 9 H₂O. — Sm(NO₃)₃, 6 H₂O. — Sm(NO₃)₃, 4 H₂O. — Mg₃Sm₂(NO₃)₁₂, 24 H₂O. — Mg₃Sm₂(NO₃)₁₂, entwässert. — Sm₂(SO₄)₃, 8 H₂O; bei Zimmertemp.; in fl. Luft. — Sm₂(SO₄)₃, wasserfrei. — Sm₂O₃, SO₃. — SmPO₄, aq. — Sm₂(C₂O₄)₃, aq. — Sm-Acetylacetonat, wasserfrei, in A., in CS₂. — Sm(CNS)₃, 6 H₂O. — Sm-Ferrocyanid. — Sm-Formiat, wasserfrei. — (CH₃-CO₂)₂Sm, 4 H₂O. — Sm-Lactat, 1,5 H₂O. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1639—50. 5/6. Bern, Univ.)

BUSCH.

Otto Ruff, Fritz Ebert und Edward Stephan, *Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe*. II. *Das System ZrO₂-CaO*. (I. vgl. C. 1929. II. 153.) In einem besonderen Ofen aus Schamotte u. Heizung mit einem C₂H₂-O₂-Brenner wird das Schmelzdiagramm ZrO₂-CaO aufgenommen. Die Temp.-Messung erfolgt mit dem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer. Aus dem erhaltenen Diagramm wird auf das Vorhandensein der Verb. CaZrO₃ geschlossen. Durch röntgenograph. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wird die Verb. bestätigt, es wird ferner festgestellt, daß CaO mit ZrO im Bereich 0 bis 40 Mol.-% CaO Mischkristalle bildet. Das DEBYE-Diagramm ergibt für CaZrO₃ monokl. Struktur, die hart an kub. grenzt ($\alpha \beta \sim 89^\circ$). Die daraus errechnete D.: $d_R = 4,74 \pm 0,05$ stimmt mit der pyknometr. zu $d_p = 4,78 \pm 0,05$ bestimmten gut überein. Analyt. wird aus der mit Na₂CO₃ bzw. NaHSO₄ aufgeschlossenen Verb. die Formel CaZrO₃ bestätigt. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß beim Schmelzen kein Ca verdampft ist. In der Diskussion werden die Systeme ZrO₂-CaO u. ZrO₂-MgO in bezug auf die Größenverhältnisse ihrer Ionenradien verglichen u. die Übereinstimmung mit den Beobachtungen bestätigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 215—24. 22/4.)

ASCHERMANN.

Otto Ruff, Fritz Ebert und Hans Weitinek, *Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe*. III. *Das System ZrO₂-ThO₂*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das System ZrO₂-ThO₂ zeigt im Gebiet fester Phasen bis 2400° keine Veränderungen im Gitter beider Komponenten. Bei 2600° wird in einer Spezial-Röntgen-Heizkamera beginnender Platzwechsel u. Mischkristallbildg. festgestellt. Erhöhung des ThO₂-Geh. setzt die Schmelztemp. herauf, woraus auf die Bldg. einer kontinuierlichen Mischkristallreihe geschlossen wird. Röntgenogramme erkalteter Schmelzproben zeigen das Vorhandensein zweier Mischkristallreihen, die auf eine Entmischung in zwei Mischkristalle mit



$a = 5,20$ bzw. $5,51 \text{ \AA}$ während des Erkaltes im Gebiet fester Phasen hinweisen. Aus einem vorläufigen Diagramm wird der F. des ThO_2 zu $3050 \pm 25^\circ$ extrapoliert. Danach ist das ThO_2 das höchstschmelzende bekannte Oxyd. Ein niederes Thoroxyd konnte nicht festgestellt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **180**. 252—256. 8/5.)

ASCHERMANN.

Jaen Kranig, *Beitrag zur Untersuchung von oxalsäuren und kohlensäuren Komplexsalzen des dreiwertigen Kobalts*. Vf. untersuchte verschiedene Kobaltkomplexverbb., eine, zwei oder drei Oxalsäuregruppen enthaltend, stellt ferner Kobaltcarbonatodecammine u. -pentammine dar. Ferner hat Vf. einige Absorptionsspektren von Kobaltkomplexverbb., Oxalsäuregruppen enthaltend, in wss. Lsgg. untersucht. — Vf. erhielt bei Einw. von Oxalsäure auf Kobaltidiammintetranitrokobaltium $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_4]\text{K}$ bei 60° in wss. Lsg. *Kobaltidiammindinitrooxalato-kobaltium*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}$, $1,5 \text{ H}_2\text{O}$, braune Krystalle, l. in W. (vgl. JÖRGENSEN, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **11** [1896]. 445) u. ein *Kaliumkobaltkobaltidiammindinitrooxalat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]_3\text{CoK}$, $9 \text{ H}_2\text{O}$, rote Krystalle, zl. in W. *Chlorkobaltidichlorodiaquodiammin* gibt bei Einw. von Oxalsäure *Kobaltidiammindioxalato-kobalt*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2\text{Co}$, $7 \text{ H}_2\text{O}$, violett, wl. in W., ll. in NaOH u. in Ammoniak. — *Kobaltidiammindioxalato-ammonium*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{NH}_4$. Krystalle. — *Kobaltidiammindioxalato-barium*, violette Krystalle. Ll. Verliert beim Trocknen $6,46\%$ W. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{H}$, $2 \text{ H}_2\text{O}$, Krystalle. Sll. in W. — $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Ag}_3\text{K}$, $6-8 \text{ H}_2\text{O}$. Aus Kobalttrioxalat mit äquimolekularer Menge AgNO_3 . Grüne Krystalle. — $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{K}$, $4,5 \text{ H}_2\text{O}$. Violette Nadeln. Verliert beim Trocknen $5,5\%$ W., im Vakuum den Rest W. — $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{PbK}$. Wurde nicht rein erhalten. — *Dikobaltioxalatotetrammin-kobalttrioxalatkalium*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{K}$, $7 \text{ H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle. — *Trikobaltidiammindioxalato-kobalthexammoniak*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $5 \text{ H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{NH}_4$ und Kobalthexamminchlorid bei 35° . Violette Nadeln aus 90% ig. A. Wl. in k. W. — *Trikobaltioxalatotetrammin-kobalttrioxalat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{K}_2$, $4 \text{ H}_2\text{O}$. Krystallisiert in schwarzen Nadeln. Gibt bei der langsamen Krystallisation $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_5\text{K}$. $9 \text{ H}_2\text{O}$, rote Krystalle, u. bei längerem Stehen $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_3$. $4 \text{ H}_2\text{O}$, schwarze Nadeln. — *Kobaltoxyppentamminkaliumkobalttrioxalat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{K} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Aus Chlorkobaltcarbonatopentamin u. Kaliumkobalttrioxalat. Grüne Krystalle. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Krystalle. — *Kobaltcarbonatodekammin-sulfat*, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{CO}_3](\text{SO}_4)_2$, $4 \text{ H}_2\text{O}$. Aus Kobaltsulfat mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ enthaltendem Ammoniak im Luftstrom. Krystalle. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{SO}_4\text{J}$, $0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Orangerote Krystalle. Zers. sich bei 75° . — *Chlorkobaltcarbonatopentamin*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Cl}$, H_2O . Bldg. analog der SO_4 -Verb. Oranger Nd. — *Kobaltcarbonatopentaminoxalat*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$, $3 \text{ H}_2\text{O}$. Rosa Nd. Sl. in W. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$, H_2O . Krystalle. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$, H_2O . Rote Krystalle. Vf. untersuchte ferner noch die Entwässerung u. Zers. von einigen Kobaltcarbonatopentamminverbb. und anderer Kobaltkomplexverbb. (Ann. Chim. [10] **11**. 44—103. Jan./Febr. Paris, Lab. für mineralog. Chemie an der Akademie der Wissenschaften.)

MEINHARD-WOLFF.

Walter Schramm, *Die Einwirkung von Oxalsäure und Malonsäure auf die Tetramminkobaltkomplexe und ihre Analogen*. Vf. findet bei zahlreichen Verss. der vergleichenden Einw. von Oxalsäure u. Malonsäure auf die Diaquo-, Hydroxoquo-, Monacido- u. Diacidokobaltkomplexe, daß die in beiden Fällen sich absplittende freie Mineralsäure auf das entstandene Oxalatosalz nicht rückläufig wirkt, dagegen die Bldg. des Malonatosalzes unterbindet. Besonders wahrscheinlich wird diese Säureabsplattung dadurch, daß aus den Diaquo-, Hydroxoquo-, Acidoquo- u. Diacidosalzen beim Eindampfen mit der äquivalenten Menge Malonsäure malonsäurefreie Acidoquo-, Diacido- oder saure Diacidosalze entstehen, die sich sonst nur mit überschüssiger Mineralsäure bilden können (vgl. hierzu USPENSKI u. TSCIBISOW, C. 1927. II. 2383). Oxalsäure verdrängt die H_2O -, OH-, Cl-, Br-, NO_3 -, CO_3 - u. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ -Gruppen, wobei die entsprechenden $[\text{CoA}_4\text{C}_2\text{O}_4]$ -Salze entstehen $\text{A} = \text{NH}_3$, $\frac{1}{2}$ Athylendiamin, $\frac{1}{2}$ Propylendiamin). Die Malonatogruppe des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4]\text{Br}$ wird nicht angegriffen. Schwer oder kaum werden die Nitrogruppen des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ von Oxalsäure verdrängt. Die aus dem Anion der Diaquo-, Hydroxoquo-, Acidoquo- u. Diacidokomplexe durch Einw. von Malonsäure abgesplattene Mineralsäure tritt entweder ganz oder teilweise in das Kation oder lagert sich an den ganzen Komplex an. Mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]\text{NO}_3$ u. $[\text{CoA}_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{X}$ tritt kaum, meist keine Umsetzung ein.

Malonatokomplexe werden nur erhalten, wenn die durch Malonsäure abgeschiedene Mineralsäure unter hydrolyt. Spaltung aus der Lsg. entweicht, wie es bei der Kohlensäure der Verb. $[\text{CoA}_2\text{CO}_3]_x$ statthät. Ausnahmen sind $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{J}$ u. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, welch letzteres wahrscheinlich in ein Diaquosalz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_2$ übergeht, ebenso wie das entsprechende Oxalat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Obwohl die Sulfitogruppe des $[\text{CoA}_2\text{SO}_3]$ -Komplexes ähnlich wie die CO_3 -Gruppe im Carbonatkomplex unter Hydrolyse aus der Lsg. entweichen kann, werden durch Malonsäure u. Oxalsäure keine entsprechenden Komplexe gewonnen, da das dreiwertige Kobalt durch die freie schweflige Säure reduziert wird.

Versuche. Oxalatotetramminkobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ u. Oxalsäure. — **Chloro-aquomonamminkobaltichlorid** $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, violett. — **Oxalatodienkobaltibromidmonohydrat** $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br}_2$. Aus $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. Malonsäure. Wl., grüne Krystalle; daneben entstehen noch violette Krystalle, wahrscheinlich $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{OBr}]\text{Br}_2$. — **Oxalatotetramminkobaltisulfidhydrat** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. USPENSKI u. TSCIBISOW l. c.). Violetstichig rote Krystalle. — **Oxalatotetramminkobaltiselenatdihydrat** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. — **Selenatoaquosalz**. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. Malonsäure. Violetstichigrot. — **Oxalatotetramminkobaltinitratmonohydrat** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vgl. JÖRGENSEN, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 11 [1896]. 431). — **Dinitratotetramminkobaltinitratmonohydrat** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{NO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_3$ u. Malonsäure. Violetstichig rot (vgl. auch BIRK C. 1928 I, 286 $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{NO}_3$ u. Oxalsäure). Violetstichig rot (vgl. auch BIRK C. 1928 I, 286 $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{NO}_3$ u. Oxalsäure). Aus $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Oxalsäure. Krystallisiert bei gewöhnlicher Temp. mit 1 Mol W. — **Dinitratodienkobaltinitratmonohydrat** $[\text{Co en}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Malonsäure. Hygroskop., rote Krystalle aus A. zers. sich beim Erhitzen oberhalb 120° explosionsartig (vgl. WERNER, LIEBIGS Ann. 351 [1907]. 79) — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ u. Oxalsäure. — Bei Einw. von Malonsäure auf $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ in W. entsteht ein blaßvioletter Stoff wahrscheinlich ein unreines Chloro-aquosalz. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ u. Oxalsäure. — **Dinitratotetramminkobaltinitratmonohydrat**. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ u. Malonsäure. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}_2$ u. Oxalsäure. — **Oxalatotetramminkobaltibromid** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Br}_2$ mit h. Oxalsäure. — Beim Einengen von $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Malonsäure entstehen grüne Krystalle von $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?) u. violette Krystalle des **Chloro-aquodienkobaltichlorids** $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_2$. — **Oxalatodienkobaltichloridtrihydrat** $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ u. Oxalsäure. Seidig glänzende Nadeln. — Beim Einengen von $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Malonsäure entstehen grüne Krystalle von $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. violettes $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ (?). — **Oxalatotetramminkobaltibromid** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ mit Oxalsäure, neben Praseo- u. Bromo-aquosalz. — Bei Einw. von Malonsäure auf $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ scheidet sich Praseosalz u. Bromo-aquosalz unter Malonsäurezers. aus. — $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ u. Oxalsäure. — Bei Einw. von Malonsäure auf $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ entsteht ein Gemisch aus violettem $[\text{Co en}_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Br}_2$ u. grünem Brompraseosalz vermutlich ident. mit dem sauren $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — **Sulfitodienkobaltichlorid** $[\text{Co en}_2\text{SO}_3]\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ liefert bei Einw. von Oxalsäure u. Malonsäure nicht näher untersuchte Red.-Prodd. — **1,2-Dinitratotetramminkobaltinitrat** gibt mit Oxalsäure eine rote Lsg.; Malonsäure wirkt kaum ein. — **Oxalatotetramminkobaltinitratdihydrat** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Oxalsäure. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ setzt sich nicht mit Malonsäure um. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ gibt mit Oxalsäure $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. — **Malonatotetramminkobaltichlorid** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]\text{Cl}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ u. Malonsäure auf dem Wasserbad bei 65°. Violetstichig rote, ll. Krystalle. — **Oxalatodienkobaltichloridhydrat** $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co en}_2\text{CO}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Oxalsäure (vgl. WERNER u. VILMOS, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 21 [1899]. 150). — **Malonatodienkobaltichloridtetrahydrat** $[\text{Co en}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aus $[\text{Co en}_2\text{CO}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Malonsäure. Krystalle. — $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus dem aus $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ u. Na_2CO_3 entstandenen Carbonatosalz mit Oxalsäure (Malonsäure ergab kein Malonatosalz). — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$ u. Oxalsäure. — **Malonatotetramminkobaltibromid** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]\text{Br}$. Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$ u. Malonsäure. Sehr schwach violettstichige, hellrote Krystalle. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{J}$ wird durch Oxalsäure u. Malonsäure zers.; durch Überschuß der letzteren wird $(\text{NH}_3)_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. —

[Co(NH₃)₄C₂O₄]₂SO₄ · 2H₂O. Aus [Co(NH₃)₄CO₃]₂SO₄ · 3H₂O u. Oxalsäure. — [Co(NH₃)₄ · CO₃]₂SO₄ · 3H₂O gibt mit Malonsäure Krystalle. — *Oxalato-tetramminkobaltiselenat-dihydrat* [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂SeO₄ · 2H₂O. Aus [Co(NH₃)₄CO₃]₂SeO₄ · 3H₂O u. Oxalsäure. — *Malonato-tetramminkobaltiselenat(tri- oder tetra-)hydrat* [Co(NH₃)₄C₃H₂O₄]₂SeO₄ · 3 oder 4H₂O. Bldg. wie beim Oxalatosalz. Rote Krystalle aus absol. A. — *Oxalato-tetramminkobaltidithionat* [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂S₂O₆. Aus [Co(NH₃)₄CO₃]₂S₂O₆ u. Oxalsäure. Wl. Malonsäure wirkt ähnlich, gibt jedoch kein krystallisierendes Prod. — [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂NO₃ · H₂O. Aus [Co(NH₃)₄CO₃]₂NO₃ · 0,5H₂O u. Oxalsäure. — *Malonato-tetramminkobaltinitrathydrat* [Co(NH₃)₄C₃H₂O₄]₂NO₃ · H₂O. Aus [Co(NH₃)₄CO₃]₂NO₃ · 0,5H₂O u. Malonsäure. Violettschichtig rote Krystalle aus A. Hydrolysiert in W. unter NH₃ u. Co(OH)₃-Abspaltung. L. in konz. HCl mit roter Farbe; A. fällt aus dieser Lsg. violettes [Co(NH₃)₄Cl · H₂O]Cl; beim Erhitzen entsteht daneben grünes Praseosalz. Konz. HBr gibt Brompraseosalz. Mit konz. HNO₃ entsteht [Co(NH₃)₄(NO₃)₂]₂NO₃ · H₂O, mit konz. Selensäure [Co(NH₃)₄SeO₄ · H₂O]₂SeO₄. Goldchlorwasserstoffsäure fällt [Co(NH₃)₄ · C₃H₂O₄]₂AuCl₄ (wl. braunrote Prismen). — *Pikrat*, gelbe Krystalle. — Mit Cr₂K₂O₇-Lsg. entsteht ein Gemisch von rotbraunen u. gelben Krystallen. Mit überschüssigem konz. Ammoniak bildet sich unter Druck auf dem Wasserbad Hexamminsalz. Mit konz. NH₄Cl-Lsg. wurde [Co(NH₃)₆]₂Cl₂ abgeschieden. — [Co p_nz₂C₂O₄]₂NO₃ · xH₂O. Aus dem aus [Copp_nz₂Cl₂]₂NO₃ · H₂O mit Na₂CO₃ entstandenen Carbonatosalz u. Oxalsäure. Ll., rosa Nadeln. Mit Malonsäure statt Oxalsäure entsteht ein mit NaCl gemischter roter Lack. — [Co(NH₃)₄CO₃]₂C₂O₄ gibt mit Oxalsäure ein rotes, wl. Prod., anscheinend [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]₂(C₂O₄)₃ · 4H₂O (vgl. SÖRENSEN, Studier voor Kobaltdioxalate, Kopenhagen 1899). — *Carbonato-tetramminkobaltimalonat* [Co(NH₃)₄CO₃]₂C₃H₂O₄. Aus CoC₂H₃O₄ · 2H₂O in NH₄OH-Lsg. mit (NH₄)₂CO₃ im Luftstrom. Karminrote Krystalle. — [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]₂(C₃H₂O₄)₃. Aus vorst. Verb. u. Malonsäure. — [Co(NH₃)₄CO₃]₂C₃H₂O₄ bzw. [Co(NH₃)₄CO₃]₂C₂O₄ geben mit Oxalsäure bzw. Malonsäure Gemische beider Diaquosalze. — [Co(NH₃)₄C₃H₂O₄]₂Cl gibt mit Oxalsäure das entsprechende Oxalatosalz. — [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂Cl, (Co(NH₃)₄C₂O₄)₂Br u. [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂NO₃ · H₂O werden durch Malonsäure nicht verändert, ebenso [Co(NH₃)₄C₃H₂O₄]₂Br nicht bei Einw. von Oxalsäure. — [Co(NH₃)₄C₃H₂O₄]₂NO₃ · H₂O gibt mit Oxalsäure [Co(NH₃)₄C₂O₄]₂NO₃ · H₂O. — Vf. versuchte erfolglos mit Bernsteinäure u. Glutarsäure krystallisierte Succinato- oder Glutaratotetramminkobaltikomplexe zu gewinnen. Verss., durch Autoxydation u. über Kobaltihydroxyd, sowie durch Einw. von Malonsäure auf andere Kobaltamine Kobaltisalze mit Malonsäure im Komplex zu erhalten, schlugen fehl. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180. 161—83. 22/4. Breslau, Anorgan. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) ME.-Wo.

M. Ssergejew, *Einfluß der Temperatur auf das Absitzen des Ni-Carbonats*. Eine Lsg. von NiSO₄ (Geh. an metall. Ni 6,47 g im l) wurde bei 25°, 70 u. 100° mit verschiedenen Mengen 10%/ig. Na₂CO₃-Lsg. (mit äquivalenter Menge Na₂CO₃, mit einem Überschuß an Na₂CO₃ von 25, 50, 75 u. 100%) gefällt. Es erwies sich, daß die günstigsten Bedingungen zur Fällung von NiCO₃ die Siedtemp. u. ein kleiner Überschuß an Na₂CO₃ sind. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 15. Krasnodar.)

GOINKIS.

W. Manchot und G. Lehmann, *Zur chemischen Charakterisierung der Schwefel-Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels*. (Vgl. C. 1929. I. 1911.) Sämtliche Fe-, Co- u. Ni-Verbb. dieses Typus liefern bei der Zers. mit Säuren eine große Menge NO, die meist über die Hälfte des gesamten in der Verb. vorhandenen N hinausgeht. Hyponitrite dagegen verhalten sich bei der Zers. mit verd. Säuren durchaus anders, indem sie kein NO geben. — Bei der Zers. der S-NO-Verb. tritt neben NO u. N₂O auch immer N₂ in kleinen Mengen auf. Für die Feststellung des gleichzeitigen Auftretens von NO, N₂O u. N₂ wurde eine Methode ausgearbeitet: Das bei der Zers. entstehende Gasgemisch wird über konz. KOH (1:1) aufgefangen, das Vol. festgestellt, in eine Nitrometerbürette mit KOH (1:1) als Sperrfl. übergeführt, überschüssiger, N-freier O zugefügt, das NO oxydiert u. absorbiert, der überschüssige O durch Pyrogallol in konz. KOH weggenommen u. die Lauge mit W. herausgewaschen; indem sich hierbei N₂O in W. löst, verbleibt als Rest N₂. Zur Ausschaltung des Einflusses der S-Verbb. (z. B. H₂S) wird Ag₂SO₄ zugesetzt u. die Zers. mit wss. Ag₂SO₄ oder Ag₂SO₄ u. verd. H₂SO₄ durchgeführt. Es wurden so zers.: Ni(NO)(S₂O₃)₂K₃ + 2H₂O; Ni(NO)SC₂H₅; Ni(NO)(S₂O₃)₂K₃ + 2H₂O; Co(NO)₂(S₂O₃)₂K₃; CO(NO)₂SC₂H₅ (dargestellt von **H. Hammerschmid**); Fe(NO)₂SK + 2H₂O; Fe(NO)₂SC₂H₅; Fe(NO)₂S₂O₃K + H₂O. — Die Red. des NO zu N₂O u. N₂ beruht darauf, daß das einwertige Metall zur zweiwertigen Stufe, beim Fe zu einem geringen Betrage auch zur dreiwertigen oxy-

diert wird; Vers., die Boträge an N_2O u. N_2 in stöchiometr. Beziehung zur Oxydation des angewendeten Metalls zu bringen, stießen aber auf zu große Schwierigkeiten. — Bei der Zers. von *Hyponitriten* mit verd. H_2SO_4 bildete sich überwiegend N_2O neben einer beträchtlichen Menge N_2 , aber kein NO u. HNO_3 nur in Spuren. — Bei der Zers. der S-NO-Verbb. des Co u. Ni durch verd. Säuren unter Zusatz von Ferrisulfat, wird die Menge des NO vergrößert, N_2O verschwindet fast ganz. — Bei der Zers. von *Dinitroskobalt(I)-thiosulfat* wird durch Zusatz von Ferrisulfat die Red. des NO vermindert, Bldg. von N_2O zurückgedrängt, aber nicht nur NO entwickelt. — Bei Zers. von *Hyponitrit* mit verd. H_2SO_4 in Ggw. von Ferrisulfat tritt kein NO auf. — Die S-NO-Verbb. zersetzen sich beim Aufbewahren unter Entw. von braunen Dämpfen im Gegensatz zu den Hyponitriten. (LIEBIGS Ann. 470. 255—61. 29/5. München, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

W. Manchot, *Die Konstitution der Schwefel-Stickoxydverbindungen des einwertigen Eisens, Kobalts und Nickels*. Es wird die Konst. der bisher erhaltenen S-Fe-NO-Verbb. Nr. 1—14 besprochen; (Nr. 9, 10, 13, 14 noch nicht veröffentlicht): 1. $Fe(NO)_2SK$. — 2. $Fe_3(NO)_2S_2K$. — 3. $Fe(NO)_2SC_2H_5$. — 4. $Fe(NO)_2SC_6H_5$. — 5. $Fe(NO)_2S-SO_3K$. — 6. $Fe(NO)_2S-SO_3K \cdot K_2S_2O_8$. — 7. $Fe(NO)_2(SCSOC_2H_5)_2$. — 8. $Co(NO)_2S-SO_3K \cdot K_2S_2O_8$. — 9. $Co(NO)_2SC_2H_5$. — 10. $Co(NO)_2SC_6H_5$. — 11. $Ni(NO)S-SO_3K \cdot K_2S_2O_8$. — 12. $Ni(NO) \cdot SC_2H_5$. — 13. $Ni(NO)SC_6H_5$. — 14. $Ni(NO)SC_6H_5 \cdot C_2H_5N$. — Die in früheren Arbeiten begründete Folgerung, daß das NO in diesen Verbb. als Neutralteil fungiert, führt in Verb. mit der anderen Tatsache, daß der Rest SR saure Funktion haben muß, zu dem Schluß, daß Fe, Co u. Ni hier einwertig auftreten; in Nr. 7 ist das Fe 2-wertig, Nr. 2 enthält 3 einwertige u. 1 zweiwertiges Fe-Atom. — Nach Auffindung des 1-wertigen Mn in K_2MnCy_6 existiert eine vollständige Reihe einwertig auftretender benachbarter Elemente, die vom Mn über Fe, Co, Ni zum Cu geht. — Die Red. zur einwertigen Stufe erfolgt über ein meist labiles Zwischenprod. vom Typus $Fe(NO)_2(SR)_2$ so, daß durch NO ein Rest SR abgespalten wird u. zugleich Auffüllung auf 2 Moll NO eintritt; daran schließt sich ein Zerfall der Verb. NOSR in Disulfid u. NO . — Dieser Vorgang hat eine weitgehende Analogie in der Einw. des CO auf die Halogenide der Pt-Metalle. — Von den Eigentümlichkeiten der NO-Verbb. mit einwertigem Metall kann man sich eine deutlichere Vorstellung machen, wenn man sie unter dem Gesichtspunkt der homöopolaren u. heteropolaren Verbb. betrachtet; sie haben einen ausgeprägt homöopolaren Charakter. Durch Erörterung ihrer Elektronenkonfiguration werden Unterschiede zum Ausdruck gebracht, die nach den älteren Formulierungen weniger deutlich hervortreten. — Bei den S-NO-Verbb. des Fe, Co u. Ni sind die 2 NO-Gruppen, ähnlich dem CO in den Metallcarbonylen, durch koordinative Kovalenz gebunden u. gruppieren je 2 Elektronen um den Elektronenmantel des Fe herum, während dem dritten Elektron zwar eine ähnliche Gruppierung zuzuschreiben ist, zugleich jedoch so, daß es in besonderem Grade deformiert wird. Alle diese Metall-NO-Verbb. zeigen Farbvertiefung im Sinne von Verschiebung im Rot, insbesondere zeigen die NO-Verbb. starke Farbvertiefung gegenüber den CO-Verbb. — Was die Bindung des Restes SR angeht, so erfolgt sie durch n. Kovalenzbindung, d. h. eine Paarung (Sharing) von einem Fe-Elektron mit einem S-Elektron. (LIEBIGS Ann. 470. 261—70. 29/5.)

BUSCH.

W. Manchot und **H. Gall**, *Über eine Methylalkoholverbindung des Eisennitrosyls*. Bei der Einw. von NO auf *Eisenpentacarbonyl* in CH_3OH bei Zimmertemp. entsteht eine Verb. $FeNO, nCH_3OH$; mikrokristallin. schwarzer Nd. (Nadeln); wird an der Luft gelb- bis rotbraun; gibt mit sd. verd. H_2SO_4 NO , das N_2O u. N_2 enthält; gibt bei Zers. mit Säuren kein CO ; gibt bei 80° wenig, bei 210° mehr CH_3OH ab; spaltet im NO -Strom bei 210° CH_3OH u. wenig $HCOH$ ab. — Danach ist chem. Bindung des CH_3OH anzunehmen, zumal in Aceton, Eg. oder Chlf. keine glatte Umsetzung mit NO zu erzielen war. — In der Formel kommt n dem Wert 2 nahe. — Hiernach muß die Bindung zwischen Fe u. NO rein koordinativ sein; bei der Zers. mit Säuren wird kein H_2 gefunden, weil dieser sogleich einen Teil des NO zu N_2O u. N_2 reduziert. — Beim Erhitzen im trocknen Argonstrom hinterbleibt Eisenoxyd durch Oxydation mittels NO . — Schmilzt man die Substanz gleich nach der Darst. unter Kühlung mit CO_2 in ein mit N_2 gefülltes Rohr ein, so bleibt sie scheinbar länger unverändert; bei Öffnen des Rohres nach einigen Tagen entlädt sich aber starker Gasdruck. (LIEBIGS Ann. 470. 271 bis 274. 29/5.)

BUSCH.

W. Manchot und **E. Enk**, *Über Eisentetramitrosyl*. Um den CH_3OH bei der Rk. auszuschalten (vgl. vorst. Ref.) wurde *Eisencarbonyl* mit NO unter Druck in Rk. gebracht, zweckmäßig bei 44 — 45° ; bei dem Vers. ist Vorsicht zu empfehlen u. von

der Verwendung größerer Mengen Eisencarbonyl (1 ccm) abzuraten; vor dem Öffnen ist der Autoklav mit Aceton-CO₂ zu kühlen; es entsteht *Eisentetranitrosyl*, Fe(NO)₄; schwarze Krystalle; raucht an der Luft; mit dem Rauch geht etwas NO-haltige Substanz fort, doch ist die Substanz selbst anscheinend kaum flüchtig, sehr zersetzlich; Tensionsbest. ergaben bei 12° innerhalb ca. 2 Stdn. einen Druck von ca. 160 mm; bei 32° war der Druck sehr viel größer, nach 3 Stdn. über 1000 mm, in 9 Stdn. fast 2 at. Bei 0° entsteht zum mindesten eine reproduzierbare Abbaustufe, falls in der ursprünglichen Substanz noch höhere Nitrosyle vorliegen sollten; derartig vorbereitete Substanz diene zu den Bestst. — Bei Zers. mit verd. H₂SO₄ färbt sie sich dunkel infolge Bldg. der Verb. Fe(NO)SO₄ u. es entwickeln sich große Mengen NO, kleine Mengen N₂, aber kein N₂O. — Das Eisentetranitrosyl ist sehr reaktionsfähig; in fl. NH₃ Aufbewahren u. Wärmeentw., wobei sich die Fl. schwarzbraun färbt; nach Abdesten des NH₃ in einer N₂-Atmosphäre bleibt eine schwarze Substanz zurück, die unter NH₃-Abgabe in ein braunes Prod. übergeht. Sie enthält nach vorläufiger Unters. Fe, NO u. NH₃, etwa entsprechend der Formel $Fe(NO)_3NH_3$; entwickelt, bei niedriger Temp. eingeschm., starken Druck. — Eisentetranitrosyl gibt mit *Pyridin* unter Gasentw. eine braune Lsg., daraus gelbe Krystalle. — Rk. erfolgt auch mit *Anilin* u. *Pyrol*. — Mit wasserfreiem *Hydrazin* Rk. unter Feuererscheinung. — Beim Eintragen in ein mit O gefülltes h. Reagenzrohr verbrennt es unter Funksensprühen. — Mit konz. H₂SO₄ entsteht die rote Lsg. von $Fe(NO)SO_4$. — Mit KCN entsteht *Nitroprussidnatrium*. — Beim Liegen an der Luft oxydiert sich die Substanz ziemlich rasch, aber nur oberflächlich. — Mit Schwefelverbb. des Typus HSR entstehen die sämtlichen, bisher bekannt gewordenen S-Fe-NO-Salze; mit Thiosulfat entsteht das braune *Dinitrosoeisen (I)-thiosulfat*, Fe(NO)₂S·SO₃K, mit KSH das schwarze Salz $Fe_4(NO)_6S_3K$, mit Mercaptan das *Dinitrosoeisen (I)-mercaptid*, Fe(NO)₂SC₂H₅, mit Kaliumxanthogenat das *Dinitrosoeisen (II)-xanthogenat*, Fe(NO)₂(SCSOC₂H₅)₂. — Das NO ist also in den letztgenannten Salzen direkt an das Fe-Atom gebunden. Das Fe ist der Träger des NO u. bringt es bei diesen Synthesen in die Moll. der S-Fe-NO-Verbb. hinein, wobei es gleichzeitig je nach den Umständen in die einwertige oder in die zweiwertige Form auf Kosten des NO übergeht. — Mit dem Eisenitrosyl ist das gemeinsame Prinzip gefunden, das allen Fe-NO-Verbb. zugrunde liegt. (LIEBIGS Ann. 470. 275—83. 29/5.) BUSCH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Hartwig, *Über die Struktur von Analcim*. Es wurden wasserklare Krystalle von der Cyclopeninsel mit der D. $2,267 \pm 0,001$ u. der Zus. NaAlSi₂O₆·H₂O zur Anfertigung von Drehaufnahmen u. Pulverdiagrammen verwendet, aus denen sich eine Kantenlänge für den Elementarwürfel von $13,68 \pm 0,02$ ÅE. ergab. Es liegt ein körperzentriertes Gitter mit 16 Moll. im Elementarwürfel vor. Von den kub. Raumgruppen bleibt nur O¹⁹_h übrig durch die Forderung von zwei 16-zähligen Punktlagen. Die Atomverteilung ist Na u. Al in den beiden 16-zähligen Punktlagen {0 0 0} u. { $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ }, Si in der 32-zähligen Punktlage u. O in der 96-zähligen mit 3 Freiheitsgraden. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 13. 38—39. Berlin.) ENSZLIN.

G. Menzer, *Über die Kristallstruktur des Kryolith*. Drehaufnahmen von Kryolithkristallen von Ivigtut ergaben ein einfaches monoklines Gitter Γm mit den Konstanten $a_0 = 5,392 \pm 0,01$ Å, $b_0 = 5,594 \pm 0,01$ Å u. $c_0 = 7,764 \pm 0,02$ Å mit 2 Moll. Na₃AlF₆ im Elementarkörper. Das auf diese Weise gefundene Achsenverhältnis $a : b : c = 0,964 \pm 0,003 : 1 : 1,388 \pm 0,005$ stimmt gut mit dem auf kristallograph. Wege gefundenen überein. Zwischen den Raumgruppen C^{12h} u. C^{22h} konnte bis jetzt keine endgültige Auswahl getroffen werden. Angabe eines Verteilungsplans für die Atome im Gitter. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 13. 56—57. Berlin.) ENSZLIN.

Sophie Mizgier, *Über die Struktur des Lublinit*. Lublinit — eine Abart des CaCO₃, die in der Gegend von Lublin auf Felsen als flockiger, an Schimmel oder Watte erinnernder Überzug oder in Gestalt einer dünnen verbogenen Schale auftritt — ist nach DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit Calcit ident. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 160—62. April. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) LORENZ.

B. Gofner und **F. Mußnug**, *Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Silicaten*. Von Vff. wurde früher (C. 1928. II. 1758) gefunden, daß Beziehungen der Gitterkonstanten bei Silicaten bestehen, wenn im zugehörigen Molekül die Zahl der O-Atome u. die Summe der restlichen Atome groß ist. Als neue Beispiele für diese

Beziehungen wurde Kieselzinkerz ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Zn} \cdot \text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2$), Datolith ($\text{SiO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{BO}_2 \cdot \text{H}$) u. Euklas ($\text{SiO}_3 \cdot \text{Be} \cdot \text{AlO}_2 \cdot \text{H}$) — unter Vernachlässigung des 2. H im Kieselzinkerz untersucht. I. *Euklas*. Monokliner Elementarkörper: (Gitterkonstanten s. später Tabelle), Achsenverhältnis $a : b : c = 0,324 : 1 : 0,329$ (kryst. 0,3237: 1: 0,3332). Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln $\text{SiO}_3 \cdot \text{Be} \cdot \text{AlO}_2 \cdot \text{H}$ (D. 3,10). Raumgruppe C_{2h}^2 . II. *Datolith*. Elementarkörper 4 Molekeln $\text{SiO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot \text{BO}_2 \cdot \text{H}$. Achsenverhältnis $a : b : c = 1,265 : 1 : 0,63$ (kryst. 0,6329: 1: 0,6345). Die bisherige Aufstellung ist als etwas unsicher anzusehen, da die Wahl der Grundform nicht eindeutig bestimmt ist. Bei Bezeichnung der bisherigen Form {120} u. {122} mit {110} u. {111} mit Rücksicht auf die Größe u. Ausblgdg. der zugehörigen Flächen ergibt sich das aus der Gitterkonstanten abgeleitete Achsenverhältnis. Raumgruppe C_{2h}^5 . Vergleich von I. u. II. Gitterkonstante in Å:

	a	b	c	β
Euklas	4,63 —	14,30 (= 2·7,15)	4,71	100° 16'
Datolith	9,64 (= 2·4,82)	7,62	4,82	90° 9'

Den Längen a , b , c von Euklas entsprechen bei Datolith angenäherte Werte $2a$, $b/2$, c . Die Voll. der Elementarkörper sind einander ähnlich; die Elementarkörper selbst enthalten ja auch die gleiche Anzahl von Atomen. Ein vorläufiges Bild von der Verteilung der Atome in beiden Silicaten wird gegeben. Für den vorliegenden ganzzahligen Atombestand gibt es eine Verwandtschaft der Anordnung in C_{2h}^4 u. C_{2h}^6 . Der Elementarkörper kann in 4 gestaltlich ähnliche Teilparallelepipede zerlegt werden, innerhalb deren dann die Atomverteilung enger verwandt ist. Die strukturelle Verschiedenheit beruht auf einer verschiedenen gegenseitigen Anordnung der Teilparallelepipede. Gegenüber dem Gitter des Euklas erscheint bei dem des Datoliths die Hälfte der Teilparallelepipede in einer Art von Parallelverschiebung um $a + b/4$. Diese Verschiebung betrifft das 2. u. 4. in der Richtung der b -Achse angeordnete Teilparallelepiped; das 3. verschiebt sich um $b/4$ bis zur Berührung mit dem ersten. — III. *Kieselzinkerz*. Die Kristalle haben eine pseudohexagonale Zone von der Richtung der bisherigen b -Achse. Daher wird die Aufstellung abgeändert u. die pseudohexagonale Zone vertikal gestellt. Dazu ist eine Vertauschung der Achsenrichtung b u. c gegenüber der bisher gebrauchten notwendig. Auf diese Umstellung beziehen sich die Angaben. Elementarkörper $a = 8,41$, $b = 5,14$, $c = 10,73$. $a : b : c = 1,632 : 1 : 2,087$ (Kryst. $a : b : c = 0,7834 : 0,4778 : 1 = 1,639 : 1 : 2,093$). Die D. wird zu 3,472 bestimmt. Der Elementarkörper enthält 4 Moll. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Zn} \cdot \text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2$. Die Raumgruppe ist C_{2h}^2 . — Die Parameter zeigen Ähnlichkeit mit Quarz. Vff. benutzen den Hochquarz, dessen Elementarkörper mit $c = 2 \cdot 5,47\text{Å}$ verdoppelt wird u. der in orthorhomb. Gestalt mit der weiteren Kantenlänge $a (= b/\sqrt{3}) = 8,68$ u. $b = 5,01\text{Å}$ genommen wird. Dieser Körper enthält dann 12 Moll. SiO_2 . Für die Mehrzahl der Atome läßt sich so eine verwandtschaftliche Lagebeziehung für beide Silicate angeben. 8 O-Atome des Quarzes finden keine Wiederholung beim Kieselzinkerz. — Den in den besprochenen Fällen durch Vergleich mit einem anderen Krystall aufgestellten Bildern von der Atomanordnung wird in allgemeinen Zügen eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommen, in Einzelheiten werden die Bilder mehr oder weniger unvollkommen gelten. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 70. 171—84. April. München.)

LORENZ.

V. S. Dubey und Arthur Holmes, *Schätzung des Alters von Basalt und Clevelandgestein nach der Heliummethode*. Die Heliummethode zur Best. geolog. Zeiten wurde von LORD RAYLEIGH angegeben, sie wurde bis jetzt nur bei Mineralien angewendet, die verhältnismäßig große Mengen radioakt. Elemente (U, Th) enthalten. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind als Minimalwerte anzusehen, da ein Teil des vorhandenen He bei den Vorbereitungen zur Analyse aus den Gesteinsproben entweicht. In sehr schwach radioakt. Materialien, den gewöhnlichen vulkan. Gesteinen, sind nur Spuren von He enthalten (ca. 10^{-4} — 10^{-5} ccm pro g) u. sein Verhältnis zu den anderen Gasen (ca. 1 ccm pro g) ist sehr gering; doch sind die Gase aus vulkan. Gestein durch Abpumpen nicht zu entfernen, auch nicht, wenn das Gestein im Vakuum zermahlen wird, sie entweichen auch nicht beim Erhitzen bei Temp. unter 300°. Die Technik der Heliumbest., die zuerst von RAMSAY, COLLIE u. LORD RAYLEIGH ausgearbeitet wurde, ist in letzter Zeit von PANETH u. außerdem von LAWSON verfeinert worden, so daß man He-Mengen bis zu 10^{-9} ccm bestimmen kann. Vff. untersuchten nach diesen Methoden 2 nordengl. Gesteinsarten, Basalt (Whin Sill) u. Clevelandgestein (Dyke) auf ihren Geh. an U, Th, Ra u. He. Die Best. von Ra u. Th wurde von DUBEY im Wiener Ra-Inst. bei MACHE ausgeführt, die He-Bestst. bei PANETH in Berlin.

Aus den erhaltenen Werten wurde das Alter der Gesteine berechnet nach der Formel: $He/(U + 0,29 Th) \cdot 8,5$ Millionen Jahre, dabei bedeuten U u. Th den $\%$ -Geh. U u. Th, u. He das Vol. in ccm He bei n. Temp. in 100 g des Minerals. (Über die Formel vgl. HOLMES u. LAWSON, C. 1927. I. 3181.) Das so berechnete Alter für den Basalt $182 \cdot 10^6$ Jahre u. für das Clevelandgestein $25 \cdot 10^6$ Jahre stimmt gut mit den geolog. Schätzungen überein. Die He-Methode kann für geolog. Unterss. sehr fruchtbar werden, es wird mit ihrer Hilfe leicht gelingen, Gesteine des Carbons von solchen der Tertiärzeit zu unterscheiden u. dgl. mehr. Weitere Unterss. an den nordengl. Felsgesteinen sind im Gange. (Nature 123. 794—95. 25/5. Gwalior [Indien], Geolog. Abteilung, u. Durham, Univ.)
WRESCHNER.

Waldemar T. Schaller und Edward P. Henderson, *Mineralogie der Kallagerstätten von Neumexiko und Texas*. In den Bohrkernen wurden 20 häufigere Mineralien festgestellt u. die Mineralfolge mit der europ. Lager verglichen. (Mining and Metallurgy 10. 197—98. April. Washington [D. C.])
ENSZLIN.

V. L. Eardley-Wilmot, *Kieselgur, ihr Vorkommen, ihre Verarbeitung und Verwendung*. Sehr ausführliche Bibliographie mit Analysen u. Bildern. (Vgl. auch C. 1929. I. 2033.) Canada Dept. of Mines. Mines Branch. 1928. 142 Seiten (Sep.)
ENSZ.

—, *Entdeckung einer Strontiumlagerstätte in Arizona*. Die von M. RAY entdeckte u. von BUTLER untersuchte Lagerstätte hat neben einer großen Ausdehnung eine beträchtliche Mächtigkeit. Der Cölestin ist wechsellagernd mit tuffartigen Schichten. An den Rändern wird auch Strontianit gefunden. Der Geh. an SrO beträgt etwa $41\text{—}48\%$, BaO u. CaO sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden. (Engin. Mining Journ. 127. 835. 25/5.)
ENSZLIN.

W. G. Worcester, *Tone von Saskatchewan von Wichtigkeit für das Dominion*. Beschreibung der Tonlagerstätte u. ihres geolog. Alters. Die aus den Tonen hergestellten Stein- u. Porzellanwaren zeigen erstklassige Eigg. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1929. 669—83. Mai.)
ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, A. Rawikowitsch, W. Opotski, E. Putjata und M. Djakowa, *Über das Gesetz der Periodizität*. IV. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 29—40. — C. 1929. I. 1916.)
SCHÖNFELD.

R. W. Borgeson und J. A. Wilkinson, *Reaktionen in flüssigem Schwefelwasserstoff*. VI. *Reaktionen mit organischen Verbindungen*. (V. vgl. C. 1929. I. 2533.) Vff. untersuchen die Einw. von fl. H_2S bei Zimmertemp. auf gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe, Alkohole, Phenole, Äther, Aldehyde, Ketone, Alkyl- u. Arylhalide, Säuren u. ihre Anhydride, Ester, Zucker, Nitroverbb., GRIGNARD-Reagens, Amide, Amine u. Acylhalide. Zusammenfassend läßt sich sagen: 1. Die Anwesenheit einer Doppelbindung zeigt sich gewöhnlich durch Mercaptangeruch. 2. Nennenswerte Rkk. zeigen sich nur bei Aldehyden, Aminen u. Acylhaliden. Amine geben instabile Additionsprod.; bei den Aldehyden bilden sich Thioaldehyde; die Acylhalide neigen dazu, das Halogen gegen SH u. den O gegen S auszutauschen; allerdings nur in geringem Umfang. Acetylchlorid u. -bromid bilden Dithioessigsäure, die sofort unter H_2S -Abgabe in das Thioanhydrid übergeht. Dies bildet weiße Krystalle, F. 225° , ll. in organ. Lösungsm., unl. in W. Mol.-Gew. in Bzl. 270 (ber. 150). (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1453—56. Mai. Ames [Iowa], State College.)
KLEMM.

G. C. Holliday und H. C. Exell, *Die thermische Zersetzung von Methan. I. Zersetzung in Quarzgefäßen*. Über die Gleichgewichte bei der therm. Zers. von Methan u. den Verlauf der Rk. ist bisher wenig bekannt. Die Rk. verläuft keineswegs monomolekular, wie vielleicht anzunehmen war. An Oberflächen von Quarz, Koks u. Retortenkohle ist bei $900\text{—}1200^\circ$ die Geschwindigkeit des Zerfalls anfänglich sehr groß, geht aber später so stark zurück, daß sich ein falsches Gleichgewicht einstellt, das vom theoret. sehr weit entfernt liegt, aber in einem großen Druckgebiet ein konstantes Verhältnis $p_{CH_4} : p_{H_2}$ zeigt. Je geringer der anfängliche Druck ist, desto mehr $\%$ Methan werden zers. Zugespitzter H_2 wirkt in gleicher Weise wie der durch Zers. entstandene. Ein großer Überschub bewirkt eine starke Verlangsamung der Rk., doch erfolgt keine Rückbildg. von CH_4 aus den Elementen. N_2 u. CO wirken bei gegebenem CH_4 -Partialdruck weder auf das Gleichgewicht, noch auf die Rk.-Geschwindigkeit ein. Ähnliche Resultate wie Methan im Quarzgefäß lieferten Äthan im Quarz-

gefäß u. Methan im Porzellengefäß. In einem mit Ni überzogenen Quarzgefäß wird die Zers. von Methan enorm beschleunigt, ohne daß eine Verzögerung auftritt. Bei 900° sind nach 18 Min. nur 3% Methan unverändert. Ein Vers. über Methanzers. an einer stark vergrößerten Quarzoberfläche lieferte infolge starker H₂-Absorption kein eindeutiges Resultat. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1066—74. Mai.) Ost.

H. v. Wartenberg und **G. Schultze**, *Die Einwirkung atomaren Wasserstoffes auf Kohlenwasserstoffe*. Einem Strom von akt. H nach BONHOEFFER (ca. 30 ccm/Min.) werden gasförmige KW-stoffe (5—6 ccm/Min.) zugefügt u. die ausgefrorenen Prodd. analysiert. C₂H₄ wird teilweise zu C₂H₆ hydriert unter gleichzeitiger Bldg. von etwas C₂H₂, daneben wird (nach der Wärmetönung) starke H-Rekombination ausgelöst. Mit C₂H₂ u. mit C₂H₄ als Zusatzgas tritt nur letztere Erscheinung auf, u. zwar stärker als bei CH₄ u. N₂, ohne nachweisbare Veränderung der KW-stoffe. Die auftretenden Leuchterscheinungen u. die möglichen Zwischenrkk. werden diskutiert. Die nach dem spektroskop. Befund vorhandenen Moll. C., CH usw. scheinen nur schwachen Nebenrkk. zu entstammen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 2. 1—9. Jan. Danzig, Techn. Hochsch., Physikal.-Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

Antoni Szayna, *Reaktion zwischen wasserfreien Aluminiumchlorid und Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe*. Einw. von AlCl₃ bei 100 u. 150° auf Äthylen, Propylen, Isobutylen, n-Octylen, Diamylen wird nachgeprüft. Unter den vom Vf. angewendeten Versuchsbedingungen reagierte Äthylen nur sehr schwer u. nur in feuchtem Zustande. Die anderen KW-stoffe reagierten leichter u. ergaben gasförmige, fl. KW-stoffe, sowie metallorgan. Komplexverb. Weder H, noch ungesätt. Verb. waren in wesentlichen Mengen feststellbar. Das Gas bestand fast ausnahmslos aus Butan. Die fl. KW-stoffe setzten sich hauptsächlich aus Paraffinen, die höher sd. aus Naphthenen zusammen, was durch Best. der D., des Anilinpunktes, Erstarrungspunktes, der Schwefelsäureabsorption, Bromzahl erwiesen wurde. Die metallorgan. Verb. waren dunkelbraun u. salbenartig. Durch W. zers. ergaben sie ein orange- bis braunfarbiges Öl, welches unter Sauerstoffaufnahme rasch eintrocknete. Die Zus. dieses Öles wird mit (C₈H₁₂)_x bis (C₈H₁₃)_x angenommen, diejenige der Komplexverb. mit GUSTAVSON als (AlCl₃·C₄H₈)_n. (Przemysl Chemiczny 12. 637—47. Dez. 1928. Lemberg, Polytechn., Organ.-chem. Lab.) HOYER

Shinroku Mitsukuri und **Yoshio Kitano**, *Die Dichten von n-Propyl- und Isobutylalkohol bei tiefen Temperaturen*. Vff. messen die Dichte von n-Propylalkohol innerhalb des Temp.-Bereiches von —24,7° bis —112° u. von Isobutylalkohol von —14,7° bis —110,8°. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 21—22. Jan. Sendai, Univ.) AMM.

Shinroku Mitsukuri und **Tokuzo Tonomura**, *Die Viscositäten von Äthyl-, n-Propyl- und Isobutylalkohol bei tiefen Temperaturen*. Die Viscositäten von Äthyl-, n-Propyl- u. Isobutylalkohol bei tiefen Temp. werden in derselben Weise bestimmt, wie Vff. es in einer früheren Arbeit (C. 1927. II. 1550) angegeben haben. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temp. läßt sich durch die Gleichung $\log n = -A + B/T - C$ ausdrücken, wobei A, B u. C Konstanten der betreffenden Fl. sind. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 23—26. Jan. Sendai, Univ.) AMMERLAHN.

Shinroku Mitsukuri und **Kenji Hara**, *Die spezifischen Wärmen von Aceton, Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol bei tiefen Temperaturen*. Bei der Messung spezif. Wärmen bei tiefen Temp. bereitete es Schwierigkeiten, die Temp. der Umgebung des Calorimeters konstant zu halten. Vff. verzichten daher grundsätzlich darauf, u. lassen die Temp. der Umgebung dauernd, aber regelmäßig steigen. Die hierbei erhaltenen Werte weichen nur wenig ab von den Werten von PARKS u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 2059. II. 1839. 1927. I. 571), die nach der NERNST-Methode gearbeitet haben. (Bull. chem. Soc. Japan 4. 77—81; Proceed. Imp. Acad., Tokyo 5. 27—28. März. Sendai, Univ.) AMMERLAHN.

J. Frejka und **L. Zahlová**, *Katalytische Reduktion von Dioximen. Herstellung von 2,3-Diaminobutan durch Reduktion des Dimethylglyoxims*. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 173—87. März. — C. 1927. I. 58.) POETSCH.

D. Le B. Cooper, *Bildung einer Sauerstoffverbindung mit Acetaldehyd bei tiefer Temperatur*. Um die Möglichkeit der Bldg. eines Peroxyds bei der Oxydation von Acetaldehyd bei tiefen Temp. zu untersuchen, wurde eine kleine Menge Acetaldehyd mit fein gepulvertem Mn-Acetat in ein Siederöhrchen gebracht u. in ein CO₂-Ä.-Bad getaucht. Durch das Gemisch wurde dann über P₂O₅ getrockneter O hindurchgeleitet u. die Menge des absorbierten O gemessen. Nach der Absorption zeigte die Lsg. eine dunkle rosarote Farbe. Frischbereiteter Acetaldehyd, der vollkommen säurefrei war,

absorbierte innerhalb 2 Stdn. 7 ccm O u. die Lsg. enthielt 0,004 g Essigsäure, die durch Titration mit 0,187-n. NaOH bestimmt wurde. Die theoret. zur Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure nötige Menge O entsprach den verbrauchten 7 ccm O. Die absorbierte O-Menge erreichte in allen Verss. ein Maximum, die wahrscheinlich der Löslichkeit des O in dem Acetaldehydgemisch entsprach, während die oxydierende Wrkg. des Katalysators bei den tiefen Versuchstemp. unwirksam wurde. Beim Warmwerden der Lsg. fand möglicherweise eine unmittelbare Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure statt, die dem gefundenen Wert entsprechen würde. Die rosarote Farbe der Lsg. kann durch die Bldg. eines Komplexes bedingt worden, der sehr langsam gebildet wird u. beim Erwärmen auf Zimmertemp. sich zu Essigsäure umlagert. Ein bei Zimmertemp. beständiges Peroxyd wurde infolgedessen nicht gebildet. (Chem. News 138. 264. 26/4. Halifax, N. S., Dalhousie Univ.)

POETSCH.

Albert Kirrmann, *Untersuchungen über die α -Bromaldehyde und einige ihrer Derivate*. Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1926. I. 1960. 1927. I. 2405. II. 236. 913. 1928. I. 898. 2245. Ein kleiner Teil der Arbeit ist schon nach Bull. Soc. chim. France referiert (vgl. C. 1927. I. 3063). Nachzutragen ist: Die bei der Darst. der α -Bromaldehyde als Nebenprod. auftretenden *Dibromaldehyde* besitzen wahrscheinlich die Konst. R·CBr₂·CHO, weil ihre Kpp. nur 15—20° über denen der Monobromaldehyde liegen. Sie sind schwer zu reinigende gelbe Fll., welche bei längerem Stehen farblos, aber bei erneuter Dest. wieder gelb werden, besonders die zuerst übergehenden Anteile. Sie bilden leicht Bisulfidverb. Das Br ist wenig reaktionsfähig. — Die Mol.-Refr. sämtlicher α -Bromaldehyde weisen eine Exaltation von ca. 0,5 auf. Sie reduzieren leicht w. ammoniakal. Ag-Lsg. u. FEHLINGSche Lsg. — Die Eigg. u. Rkk. der α -Bromaldehyde erklärt Vf. mittels der Elektronentheorie. Die beiden Funktionen, CHO u. Br, behindern sich gegenseitig in der Ionisierung. Offenbar wird die Aldehydgruppe leichter ionisiert, so daß die α -Bromaldehyde die n. Aldehydrkk. zeigen, aber das Br wenig reaktionsfähig ist. Beeinflußt man aber das Br durch das elektr. Feld eines Metallatoms (Mg, Zn, Pb, Ag, Al), wie es bei allen anormalen Rkk. zugegen ist, so wird es ionisiert, die Öffnung der Doppelbindung C:O verhindert,

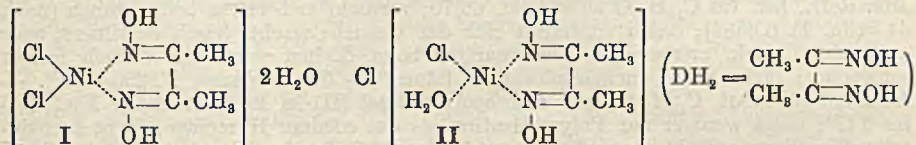
dafür aber das aldehyd. H-Atom ionisiert. Es resultiert das akt. System $\text{R}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{C}}:\text{O} + \overset{+}{\text{H}} + \overset{-}{\text{Br}}$, d. h. das organ. Bruchstück ist ein ionisiertes Keten. Weiteres vgl. Original. — Die leichte Umsetzung der α -Bromaldehyde mit prim. u. sek. Aminen u. die langsame Rk. mit tert. Aminen wird wie folgt erklärt: Mit letzteren bilden sich in n. Weise quart. Ammoniumbromide. Dagegen werden prim. u. sek. Amine an der ionisierten Aldehydgruppe addiert unter Bldg. von z. B. $\text{R}\cdot\text{CHBr}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{NR}'_2$. Damit verliert das C-Atom der Aldehydgruppe seine Ladung, womit seine paralyisierende Wrkg. auf das Br aufhört. Jetzt wirkt ein 2. Mol. Amin ein unter Bldg. von $\text{R}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{NR}'_2)\cdot\overset{-}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{NR}'_2$, welches in NHR'_2 , HBr u. $\text{R}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{NR}'_2)\cdot\overset{-}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{CHO}$ zerfällt. — Die *Vinylbromide* können sich zu $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{C}}\text{Br}-\text{H}$ oder $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{C}}\text{Br}-\text{H}$ aktivieren. Die 2. Form muß bei weitem überwiegen. Das negative Br kann sich nicht ionisieren, da es von dem positiv geladenen C festgehalten wird, u. reagiert daher nicht. Nur die Doppelbindung ist akt., addiert z. B. HBr, u. zwar zu $\text{R}\cdot\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\cdot\overset{-}{\text{C}}\text{HBr}_2$, was jetzt ohne weiteres verständlich ist ($\overset{+}{\text{H}}-\overset{-}{\text{Br}}$).

Capronaldehyd. MnCl₂-Lsg. mit NH₄-Carbonat gefällt, im Exsiccator getrockneten Nd. mit Bimstein gemischt, im Pyrexglasrohr im CH₃OH-Strom auf 400° erhitzt, auf 340° abkühlen gelassen, Gemisch von Capronsäure u. H·CO₂H langsam durchgeleitet. — Darst. der *Dimethylacetale* meist nach der C. 1927. I. 3063 gegebenen Vorschrift. Die des Propion- u. Butyraldehyds werden jedoch besser nach dem Verf. von FOUQUE u. CABANAC (C. 1926. II. 2288) dargestellt. Bemerkenswert ist, daß die D.D. dieser Acetale von der Länge der Kette unabhängig zu sein scheinen. Ihre Mol.-Refr. weisen eine schwache Depression auf. *Propionaldehyddimethylacetal*, C₅H₅·CH(OCH₃)₂, Kp. 89°, D.²¹ 0,849, n²¹ = 1,3799, EM = -0,20. *Butyraldehyddimethylacetal*, n-C₃H₇·CH(OCH₃)₂, Kp. 114°, D.²¹ 0,847, n²¹ = 1,3900, EM = -0,17. *Isovaleraldehyddimethylacetal*, i-C₄H₉·CH(OCH₃)₂, Kp. 128°, D.¹⁵ 0,847, n¹⁵ = 1,3992, EM = -0,10. *Capronaldehyddimethylacetal*, n-C₅H₁₁·CH(OCH₃)₂, Kp.₁₂ 52—53°, Kp.₇₆₀ 158°, D.²¹ 0,846, n²¹ = 1,406, EM = -0,04. *Önanthaldehyddimethylacetal*, n-C₆H₁₃·CH(OCH₃)₂, Kp.₁₇ 75°, Kp.₇₆₀ 182° (korr.), D.²⁰ 0,849, n²⁰ = 1,4130, EM = -0,07. — *Valeraldehyddiäthylacetal*, n-C₄H₉·CH(OC₂H₅)₂. Aus n-C₄H₉MgBr u. Orthoameisen-

säureäthylester. $Kp_{12} 59^\circ$, $D_{20} 0,829$, $n_{20}^{22} = 1,4029$, $EM = +0,03$. — Darst. der α -Bromaldehyd aus den Acetalen nach C. 1927. I. 3063, aber mit etwas über 2 Moll. $PCl_3 \cdot Br_2$. — Für α -Bromönanthol wird jetzt $D_{19} 1,239$, $n_{19}^{21} = 1,4623$ angegeben. Nebenprod.: *Dibromönanthol*, $n-C_9H_{11} \cdot CBr_2 \cdot CHO$, $Kp_{11} 96^\circ$, $D_{21} 1,565$, $n_{21}^{22} = 1,496$. — α -Bromcapronaldehyd, $n-C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CHO$, $Kp_{12} 63-64^\circ$, $D_{21} 1,292$, $n_{21}^{22} = 1,463$. — α -Bromvaleraldehyd hatte sich im Laufe eines Jahres in das viscose *Aldol*, $n-C_3H_7 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CBr(CHO) \cdot n-C_3H_7$, verwandelt. $Kp_5 195^\circ$, $D_{21} 1,479$, $n_{21}^{22} = 1,497$. Liefert bei Dest. unter at-Druck den Aldehyd zurück. — Nebenprod.: *Dibromvaleraldehyd*, $n-C_3H_7 \cdot CBr_2 \cdot CHO$, $Kp_{11} 65^\circ$, $D_{21} 1,735$, $n_{21}^{22} = 1,5035$. — α -Brombutyraldehyddimethylacetal, $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OCH_3)_2$. Nebenprod. bei der Darst. des Bromaldehyds. $Kp_{12} 64^\circ$, $D_{21} 1,303$, $n_{21}^{22} = 1,4509$. (Ann. Chim. [10] 11. 223—86. März/April.)

LINDENBAUM.

J. V. DUBSKÝ und Fr. BRYCHTA, Ein Beitrag zum Studium der Komplexsalze des Dimethylglyoxims. Durch Einw. einer Lsg. von Dimethylglyoxim in konz. HCl auf $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ stellen Vff. eine neues Dimethylglyoximderiv. des Ni her, das sich von dem von PANETH u. THILO (C. 1925. II. 1947) erhaltenen Monohydrat II durch den Mehrgeh. von 1 Mol. H_2O unterscheidet u. wahrscheinlich die Formel I besitzt. Bei 105° verlor I das W. u. ging in das von PANETH beschriebene W.-freie DH_2NiCl_2



über. Weiter ließen sich die Bromide DH_2NiBr_2 u. $(DH_2)_2NiBr_2$, deren Hydrate nicht isoliert werden konnten, u. außerdem das *Perjodid* $(DH_2)_2NiJ_2 \cdot J_2$ herstellen. Bei diesen auf dieselbe Weise erhaltenen Komplexsalzen zeigte sich, daß die Haftfestigkeit des Oxims am Zentralatom von dem Anion abhängig war u. sich am schwächsten beim Cl^- erwies. Vff. isolierten ferner das Salz $(DH_2)_2CoCl_2 \cdot 2H_2O$, dessen wasserfreie Form bereits von FEIGL u. RUBINSTEIN (C. 1924. I. 1021) beschrieben wurde. Analoge Hydrate des Ni u. Cu sind unbekannt. Weiter gelang die Darst. eines Salzes der Zus. $(DH_2 \cdot CoDH)Cl$ oder $Co(DH)_2 \cdot (DH_2)_2CoCl_2$, während Verss. zur Isolierung von Deriv. des Äthylendiamins der Formel $[DH \cdot Co(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2)_2]Cl_2$ u. $[(DH)_2Co(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2)]Cl$ infolge der großen Löslichkeit negativ verliefen. Verss. zur Darst. der Komplexe $DH_2CuCl_2 \cdot x \cdot aq$ u. $(DH_2)_2CuCl_2$ lieferten immer nur $(DH_2)_2CuCl_2$. Die Ergebnisse bestätigten die Unterss. von PANETH (l. c.) u. zeigten die Unwahrscheinlichkeit der Existenz von Hydraten. Die Chloride des Ca u. Zn bildeten keine Additionsverbb. mit Dimethylglyoxim.

Versuche. $DH_2NiCl_2 \cdot 2H_2O$ (I). Aus $1/100$ -mol. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ u. $1/100$ -mol. Dimethylglyoxim in konz. HCl unter mildem Erwärmen. Grüne Krystalle, die in feuchter Luft rot wurden. In $96\%ig.$ A. oder CH_3OH langsame Zers., schneller beim Erhitzen. Unl. in Aceton, Chlf. u. Ä. Mit Alkali u. verdünnten Mineralsäuren Fällung von Dimethylglyoxim. Bei 105° Abspaltung von W. unter Übergang in DH_2NiCl_2 . — $DH_2 \cdot NiCl_2 \cdot H_2O$ (II) nach PANETH (l. c.). Dunkelgrüne Krystalle, die im Exsiccator blaugrau wurden. — $(DH_2)_2NiBr_2$. Durch Lösen von $1/100$ -mol. $NiCO_3$ in konz. HBr u. Zugeben von $1/100$ -mol. Dimethylglyoxim in konz. HBr. Dunkelgrüne Krystalle. — DH_2NiBr_2 . Aus dem Filtrat des vorigen. Smaragdgrüne Krystalle, die sich bald unter Gelbfärbung zersetzen. Bei 200° beginnende Zers., bei 225° plötzliches Schmelzen. — Bei Verss. zur Darst. von $DH_2NiBr_2 \cdot H_2O$ wurden nur Krystalle erhalten, die wahrscheinlich unreines $(DH_2)_2NiBr_2$ darstellten. — *Perjodid* $(DH_2)_2NiJ_2 \cdot J_2$. Durch Zügen von Dimethylglyoxim in konz. HJ zu einer Lsg. von $NiCO_3$ in konz. HJ. Schwarze metallglänzende Krystalle. Durch W., Ä., Aceton u. Ä. augenblickliche Zers. In NH_3 u. KOH Bldg. einer roten Lsg., die sich zu $Ni(DH)_2$ zersetzte. — $(DH_2)_2CoCl_2 \cdot 2H_2O$. Aus $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ u. Dimethylglyoxim. Schwarze glänzende Krystalle von süßem Geschmack. In W. mit gelber Farbe l., wl. in Ä. u. CH_3OH , unl. in Aceton u. Ä. Bei 100° unter W.-Abspaltung Übergang in das grüngraue $(DH_2)_2CoCl_2$ (F. 210° , Zers.). — $DH_2Co(DH)Cl$. Fast schwarze, hexagonale Krystalle, die bei $180-185^\circ$ unter Zers. schmolzen. In Ä. u. W. beim Erwärmen l. — $Cu(DH_2)$. Aus Cu-Acetat in W. u. einer Lsg. von Dimethylglyoxim in Ä. Metall. glänzende Krystalle, F. ca. 200° .

— DH_2CuCl_2 . Nach PANETH (l.c.). Dunkelgrüne glänzende Krystalle, Zers. bei 218°. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 137—54. März. Brünn, Masaryk Univ.) РОЕ.

Julius v. Braun und Ernst Anton, *Hexahydrofarnesal und Norhexahydrofarnesal*. Zwischen dem *Myristinaldehyd*, $CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CHO$ (riecht sehr schwach u. nicht sehr angenehm) u. dem *2,6,10-Trimethylundecylaldehyd* (II) besteht in bezug auf Stärke u. Schönheit des Geruchs ein noch größerer Unterschied als zwischen dem Nonylaldehyd u. Dimethylheptanal (vgl. C. 1929. I. 986). — Auch das *Hexahydrofarnesal* (aus II) riecht angenehmer als der *Myristinaldehyd*, ist aber dem Aldehyd VI in Stärke u. Nuance unterlegen. Anscheinend stellt danach die Struktur $(CH_3)_2CH \cdot R \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ eine für Riechstärke u. Qualität besonders günstige Kombination dar.

II $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ III $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ IV $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$

V $R \cdot CH \cdot CH_2$ VI $R \cdot CH \cdot O$ $R = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) -$

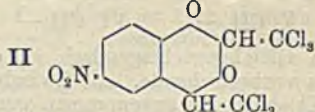
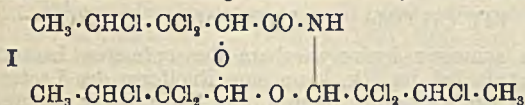
Versuche. *Hexahydrofarnesylbromid* (III) gibt bei 100° mit Trimethylamin in Bzl. das quartäre Bromid IV. Gibt mit Ag_2O u. Dest. in 4 Mol. KOH-Lsg. *Hexahydrofarnesyltrimethylamin*, $C_{17}H_{35}N$, Kp.₁₀ 155—157°; riecht aminartig; u. als Hauptprod. *Hexahydrofarnesen*, $C_{15}H_{30}$ (V); Kp.₁₂ 117—120°; fast geruchlos; D.₁₂ 0,7797; $n_D^{12} = 1,4398$; Mol.-Ref. ber. für $C_{15}H_{30}$ $\bar{F} = 71,00$; gef. 71,04. — Gibt beim Ozonisieren in Eg. u. Zerstören des Ozonids mit W. u. Zn-Staub den *2,6,10-Trimethylundecylaldehyd* (*Norhexahydrofarnesal*), $C_{14}H_{28}O$ (VI); Kp.₉ 133—135°; D.₁₂ 0,8452; $n_D^{12} = 1,4440$; Mol.-Refr., ber. für $C_{14}H_{28}O$ 66,86; gef. 66,70; verdickt sich etwas beim Stehen (nach 44 Stdn. D. 0,8589); dabei verändert sich der Geruch; riecht, frisch destilliert, sehr angenehm, stark, erfrischend, blumenartig; beim Stehen wird der Geruch immer schwächer; färbt leicht fuchsinschweflige Säure. — *Semicarbazon*, F. 235—237°. — *Hexahydrofarnesal*, $C_{16}H_{30}O$, aus *Hexahydrofarnesol* (II) in Eg. mit CrO_3 ; Kp.₁₁ 145 bis 147°; neigt weniger zur Polymerisation als das niedere Homologe; färbt fuchsinschweflige Säure; riecht angenehm, aber nicht so erfrischend u. blumig wie VI. — *Semicarbazon*, F. 248—250°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1489—91. 5/6. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

L. Andreassow, *Die Verteilung der Trichloressigsäure zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln*. Zwecks Studiums des Mol.-Gew. der CCl_3COOH in verschiedenen akt. u. inakt. Lösungsmm. untersuchte Vf. die Verteilung der CCl_3COOH zwischen W. u. den entsprechenden Lösungsmm. Die Verss. ergaben in Bzl. $C_6H_5NO_2$, $CHCl_3$ u. CS_2 eine doppelte Molekülgröße der CCl_3COOH . In CCl_4 ist das Mol.-Gew. der CCl_3COOH normal. Diese Folgerungen stehen nach Vf. aber im Widerspruch mit den ebullioskop. u. kryoskop. Bestst. des Mol.-Gew. der CCl_3COOH . Nach ebullioskop. Daten von G. TIMOFEJEV ist der Assoziationsgrad der CCl_3COOH in CCl_4 1,8—1,9 u. in $C_6H_5NO_2$ 1,2. Diese Verschiedenheit der Resultate bestätigt nach Vf. noch einmal, daß Schlüsse über das Mol.-Gew. auf Grund der Verteilungskoeffizienten nur mit großer Vorsicht gemacht werden dürfen. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 3. 463—65. 20/10. 1928. Charkow.) GOINKIS.

Frederick Daniel Chattaway und Harry Irving, *Die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chloraldehyde*. KCN liefert mit Mono-, Di- oder Trichloracetaldehyd oder mit α, α, β -Trichlorbutyraldehyd in wss. Lsg. eine 1 Cl-Atom weniger enthaltende Säure, in alkoh. Lsg. deren Äthylester, in ammoniakal. Lsg. deren Amid (vgl. z. B. WALLACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 6 [1873]. 114). Die bisher gegebenen Erklärungen für diese Rk. fußen auf der unwahrscheinlichen Annahme einer intermediären Cyanhydrinbildg. Vf. nehmen an, daß KCN zunächst Abspaltung von HCl aus dem Aldehydhydrat (in wss. Lsg.), -alkoholat (in alkoh. Lsg.) oder -ammoniakat (in ammoniakal. Lsg.) bewirkt, wodurch ein ungesätt. Zwischenprod. entsteht, das sich weiter in Säure, Ester oder Amid umlagert, z. B. $CX_2Cl \cdot CH(OH)_2 \rightarrow CH_2 : C(OH)_2 \rightarrow CX_2H \cdot CO_2H$. Die Abspaltung von HCl erfolgt möglicherweise durch Austausch von Cl gegen CN u. nachfolgende Abspaltung von HCN.

Versuche. *KCN u. Chloralalkoholate*. *Dichloressigsäuremethylester*. Eine Lsg. von wasserfreiem Chloral in Methanol fügt man so rasch als möglich zu einer Suspension von 1,2 Moll. feingepulvertem KCN in Methanol. Ausbeute 84%₀. Kp. 143°. — *Dichloressigsäureäthylester*. Aus Chloral, KCN u. A. Ausbeute 88%₀. Kp. 157°. — *Dichloressigsäurepropylester*, $C_5H_8O_2Cl_2$. Aus Chloralhydrat, Propylalkohol u. KCN. Ausbeute 70%₀. Kp. 176°. — *Dichloressigsäureallylester*, $C_5H_8O_2Cl_2$. Aus Chloralhydrat, Allylalkohol u. KCN. Ausbeute 64%₀. Kp. 175,5°. — Setzt man KCN zu einer alkoh. Lsg. von Chloralcyanhydrin oder fügt man KCN langsam zu einer Lsg. von Chloralalkoholat, wodurch die Cyanhydrinbildg. begünstigt wird, so wird die Ausbeute an Dichlor-

essigester stark vermindert. — *Chloressigsäureäthylester*. Aus Dichloracetaldehydäthylalkoholat u. KCN in A. bei 20°. Ausbeute 38%, Kp. 143,5—145°. *Chloracetamid*, F. 117°. — KCN gibt mit *Monochloracetaldehyd* in A. *Essigester*, in W. *Essigsäure*. — Die Umsetzung von *Butyrchloralhydrat* mit KCN in A. liefert ausschließlich α -*Chlorcrotonsäureäthylester* (Kp. 176°, Kp.₃₅ 85°), wenn die Rk. nicht durch Kühlung gemäßigt wird (vgl. WALLACH, LIEBIGs Ann. 173 [1874]. 301); bei 15° nicht übersteigender Temp. gelingt es, außer diesem Ester den zuerst entstehenden α,β -*Dichlorbuttersäureäthylester* (siedet bei gewöhnlichem Druck bei 180—200° [Zers.]; Kp.₃₅ 97°) u. *Butyrchloralcyanhydrin*, C₅H₉ONCl₃ (Tafeln aus W., F. 101—102°) zu isolieren. — α,β -*Dichlorbuttersäureäthylester* geht beim Aufbewahren in α -*Chlorcrotonsäureäthylester* über; die HCl-Abspaltung wird durch KCN stark beschleunigt (in alkoh. Lsg. 10 Min.), wodurch zu erklären ist, warum der Dichlorester bisher nicht unter den Rk.-Prod. zu finden war. In 90%/ig. Ausbeute erhält man α -*Chlorcrotonsäureäthylester*, wenn man 19 g (2 Mol.) gepulvertes KCN in 3—4 Stdn. unter Rühren in eine Lsg. von 29 g (1 Mol.) Butyrchloralhydrat in 150 ccm A. einträgt; Temp. < 15°. Spuren von beigemischem Cyanhydrin lassen sich durch Wasserdampfdest. entfernen. Analog wurden erhalten: α -*Chlorcrotonsäuremethylester*, Kp. 161°; α -*Chlorcrotonsäurepropylester*, Kp. 191°; α -*Chlorcrotonsäurebutylester*, Kp. 205°. — Man erhält etwa 50% des Aldehyds als *Butyrchloralcyanhydrin* (F. 101—102°), wenn man die Rk. nach Zusatz der halben theoret. Menge KCN unterbricht. Es scheidet sich infolge Schwerlöslichkeit aus, wenn die Rk. in wss. Lsg. ausgeführt wird; hierbei entsteht außerdem α -*Chlorcrotonsäure* (Nadeln aus PAe., F. 98,5—99°). Es reagiert in alkoh. Lsg. mit KCN weiter unter Bldg. von Chlorcrotonsäureester. — *Dichloracetamid*. Aus Chloralammoniak u. KCN in NH₃ (D. 0,880) bei 15°. Ausbeute 93%, F. 98,5—99°. — α -*Chlorcrotonsäureamid*. Aus Butyrchloralhydrat, NH₃ u. KCN. F. 113,5°. — *Butyrchloralammoniak*, F. 62°. — KCN wirkt auf *Dichloracetal* u. auf *5-Carboxy-2-methoxy-1,\beta,\beta-trichlor- α -oxyäthylbenzol* nicht ein. *Chloraldiacetal* wird durch KCN ohne Verdünnungsmittel verkohlt, in alkoh. Lsg. entstehen Essigester u. *Dichloressigester*. — Verb. C₁₃H₁₆O₃NCl₃



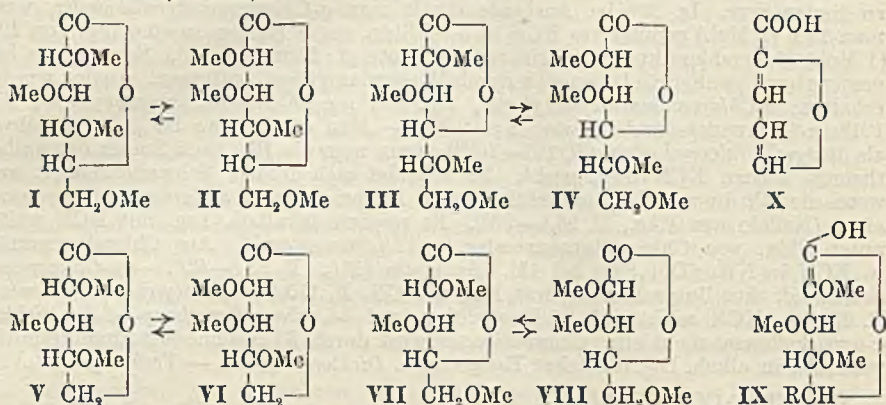
(vielleicht I). Man setzt KCN zu einer Lsg. von Butyrchloralhydrat in Bzl. Mikrokrystallin. Pulver aus PAe. F. 99,5—100,5°. Dieselbe Verb. (?) entsteht neben Butyrchloralcyanhydrin beim Eintragen von Butyrchloralhydrat in gesätt. wss. KCN-Lsg. bei 0°. — *6-Nitro-2* oder *4-trichlormethyl-4* oder *2-dichlormethylen-1,3-benzdioxin*, C₁₀H₇O₄NCl₅. Aus *6-Nitro-2,4-bis(trichlormethyl)-1,3-benzdioxin* (II) in A. beim Eintragen von KCN u. Erhitzen der Lsg. Prismen aus A., F. 136,5°. Ll. in A. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1038—48. Mai. Oxford, Queens Coll.) OSTERTAG.

J. Hanuš und J. Voříšek, *Wirkung von Hydrazin auf einige ungesättigte Säuren* C_nH_{2n-2}O₂, C_nH_{2n-1}O₂, C_nH_{2n-6}O₂. Beim Mischen von *Ölsäure* mit Hydrazinhydrat wurde zunächst das Salz dieser Base in Form einer dickfl. durchscheinenden M. erhalten, die beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. hart wurde u. aus mehr als 50% *Stearinsäure* bestand. Diese Umwandlung war auf die reduzierende Wrkg. des Hydrazins zurückzuführen, das sich dabei nach dem Schema N₂H₄ = N₂ + 4 H oder in Ggw. einer kleinen Menge Alkali nach der Gleichung 3 N₂H₄ = 2 NH₃ + 2 N₂ + 6 H zersetzte. Die gleiche Umwandlung der *Ölsäure* fand bei höheren Temp. statt. In gleicher Weise reagierte *Elaidinsäure*, u. ebenso unterlagen *Linolsäure* u. *Linolensäure* der Hydrierung unter Bldg. von *Stearinsäure*, wobei die H-Anlagerung zweifellos stufenweise erfolgte.

Versuche. Bei Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf sorgfältig gereinigte *Ölsäure* Bldg. einer seifenähnlichen schäumenden M., die *Hydrazinverb.* darstellte, aus der die *Ölsäure* bei Behandlung mit Mineralsäuren wieder regeneriert wurde. Nach mehrtägigem Stehen ging das erste Rk.-Prod. in eine weiße feste M. über, die nach Zers. mit verd. H₂SO₄ u. Umkrystallisieren aus A. *Stearinsäure* (F. 69 bis 69,5°) darstellte. *Stearinsäurehydrazid*, F. 114°. Beim Erwärmen der freien *Ölsäure* auf dem Wasserbad mit Hydrazin Bldg. von *Stearinsäurehydrazid* (kleine silberglänzende Krystalle, F. 114°), während *K-Oleat* in 58%/ig. Ausbeute *Stearinsäure* (F. 69,5°) neben geringen Mengen *Hydrazid* lieferte. — *Hydrogenisierung* von *Elaidinsäure* durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat führte ebenfalls zum *Stearinsäurehydrazid*

(aus Chlf. F. 114°, Acetylderiv., F. 138,7°). — Bei Einw. von Hydrazin auf die ungesätt. Säuren des Leinöls bei gewöhnlicher Temp. Bldg. eines schäumenden Gemisches, das langsam in eine weiße M. übergang. Aus letzterer konnten in ca. 50%ig. Ausbeute Stearinsäure (F. 69,5°) in glänzenden weißen Krystallen isoliert werden. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie I. 223—27. April. Prag, Techn. Hochsch.) POE.

Walter Norman Haworth und Charles William Long, *Die Umwandlung von Tetramethylgluconsäure- γ - und - δ -lacton in die entsprechenden Mannonsäurelactone und von Trimethylxylonsäure- γ - und - δ -lacton in die entsprechenden Lyxonsäurelactone.* Die Epimerisation von α -Oxysäuren durch Erhitzen mit Chinolin oder anderen tertiären Basen (FISCHER, C. 1890. I. 757) ist auch bei methylierten Oxysäuren durch führbar, wenn man verd. wss. Pyridin anwendet. Folgende Umwandlungen konnten bewirkt werden (I—VIII):

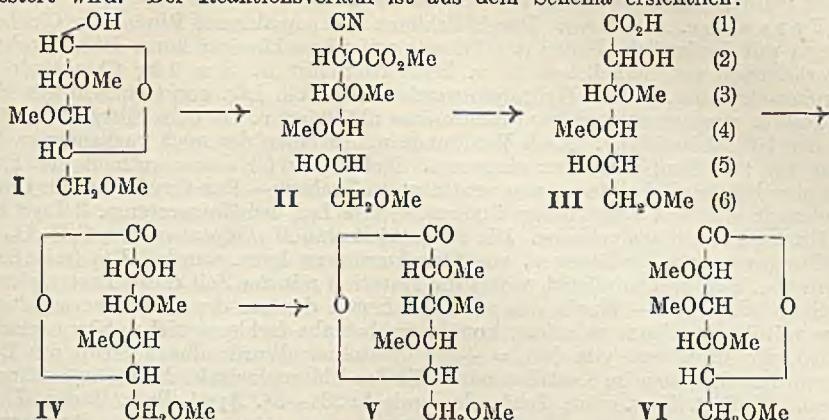


Im Gleichgewichtsgemisch ist das schwerer hydrolysierbare der epimeren Lactone das vorherrschende. Als Zwischenstufe bei der Rk. kann eine Enolform des Lactons (IX) ebensogut angenommen werden wie solche der Säuren oder Salze, da in der wss. Lsg. ein Gleichgewicht Säure \rightleftharpoons Lacton \rightleftharpoons Salz herrscht. Die Verss. bestätigen die früher (vgl. z. B. HAWORTH u. PORTER, C. 1928. I. 2933) durch Oxydation gewonnenen Anschauungen über die Ringstruktur der Zucker. Vff. empfehlen das Verf. zur Konst.-Best. unbekannter methylierter Lactone. Bei der Umwandlung des 2,3,4-Trimethylxylonsäure- δ -lactons (V) wurde als Hauptprod. *Furancarbonsäure* (X) isoliert.

Versuche. 2 Gewichtsteile Lacton werden mit 15 Tln. verd. wss. Pyridin (1:15) 100—120 Stdn. im W.-Bad gekocht (Druckflasche). Das Pyridin wird im Vakuum abdest. Die Identifizierung der Lactone erfolgte durch Darst. der Phenylhydrazide der entsprechenden Säuren. 2,3,5,6-Tetramethylgluconsäure- γ -lacton (III), F. 26—27,5° (Phenylhydrazid der 2,3,5,6-Tetramethylgluconsäure, F. 135—136°) epimerisiert sich zu 2,3,5,6-Tetramethylmannonsäure- γ -lacton (IV), aus Bzn. lange, durchscheinende Nadeln, F. 109°. Ausbeute 60%. — Phenylhydrazid der entsprechenden Mannonsäure. F. 167°. — Die Umlagerung von IV in III erfolgt nur zu 30%. — 2,3,4,6-Tetramethylgluconsäure- δ -lacton (I) in 2,3,4,6-Tetramethylmannonsäure- δ -lacton (II). Ausbeute 90%. — Phenylhydrazid der 2,3,4,6-Tetramethylmannonsäure. F. 184—185°. — Die entgegengesetzte Epimerisation liefert 8% 2,3,4,6-Tetramethylgluconsäure- δ -lacton. — Phenylhydrazid der entsprechenden Säure aus Ä. vom F. 113—114°. — 2,3,4-Trimethylxylonsäure- δ -lacton (V) liefert 63% *Furancarbonsäure* (X), F. 131—132°, daneben 2,3,4-Trimethylxylonsäure- δ -lacton (VI), nachgewiesen als Phenylhydrazid der 2,3,4-Trimethylxylonsäure, F. 180—181°. — Phenylhydrazid der 2,3,4-Trimethylxylonsäure, F. 137—138,5°. — 2,3,5-Trimethylxylonsäure- γ -lacton (VII) wird zu 60% in 2,3,5-Trimethylxylonsäure- γ -lacton (VIII) umgelagert. — Phenylhydrazid der 2,3,5-Trimethylxylonsäure, kleine hexagonale Prismen, F. 142°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 345—50. Febr. Birmingham, Univ.) ERLBACH.

Walter Norman Haworth und Stanley Peat, *Synthese von 1,2,3,4,6-Tetramethylgluconsäure- δ -lacton und 1,2,3,4,6-Tetramethylmannonsäure- δ -lacton aus 1,2,3,5-Trimethylarabofuranose.* Die Synthese stellt eine Modifikation der Cyanhydrinsynthese

für Zucker dar, indem gleichzeitig mit Chlorkohlensäureester eine Hydroxylgruppe verestert wird. Der Reaktionsverlauf ist aus dem Schema ersichtlich:



Die Stellung der Carbomethoxygruppe in Formel II ist nicht sicher, sie kann auch am C-Atom 5 stehen. Die Konfiguration am C-Atom 2 ist bzgl. nach rechts (l-Mannonsäure) oder links (l-Gluconsäure) zu denken. Die Trennung der methylierten Mannon- u. Gluconsäurelactone IV erfolgte durch fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Säurephenylhydrazide. Die vollständig methylierten Lactone (V) gaben Phenylhydrazide, die in F. u. Drehung mit den entsprechenden Verb. der d-Reihe ident. waren, bis auf das Vorzeichen der Drehung. Auch die 2,3,4,6-Tetramethylmannonsäurelactone (V u. VI) selbst wurden verglichen u. ident. befunden. Da die Struktur der Trimethylarabofuranose durch oxydativen Abbau festgestellt ist (vgl. HAWORTH, HIRST u. LEARNER, C. 1928. I. 184), liegt hier ein neuer Beweis vor, daß γ - u. n. Zucker im Verhältnis von 5- u. 6-Atomring zueinander stehen.

Versuche. *l*-3,4,5-Trimethylcarbomethoxyglucon- u. -mannonsäurenitril. Aus *l*-2,3,4-Trimethylarabinoose (<1.5) in wss. Lsg. mit KCN u. ClCOOCH_3 unter Eiskühlung u. Schütteln. Der entstandene farblose Sirup krystallisierte teilweise, wahrscheinlich das methylierte Mannonsäurenitril, aus PAc. Nadeln, F. 100—102°. — *l*-3,4,6-Trimethylcarbomethoxyglucon- u. -mannonsäurenitril. Analog dem vorigen aus *l*-2,3,5-Trimethylarabofuranose (Darst. vgl. BAKER u. HAWORTH, C. 1925. I. 2372). Sirup. — *l*-3,4,6-Trimethylglucon- u. -mannonsäure. Mit gasförmiger HCl in Ä. wurde das Nitrilmischung nicht vollständig verseift. — *l*-2-Carbomethoxy-3,4,6-trimethylmannonsäure, F. 155°, konnte noch isoliert werden. $\frac{1}{3}$ -n. Ba(OH)₂ gab aber die Ba-Salze der carboxymethoxyfreien Säuren. Die freien Säuren lieferten bei 180°, 0,05 mm, die entsprechenden Lactone. Phenylhydrazid der *l*-3,4,6-Trimethylmannonsäure, aus Bzl. Krystalle vom F. 137 bis 139°. Hieraus mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (90°) *l*-3,4,6-Trimethylmannonsäure- δ -lacton, harte, farblose Prismen, F. 96—97°, $[\alpha]_D^{20} = -167^\circ \rightarrow -112,8^\circ$ (nach 74 Stdn. in W., $c = 1,88$). — *l*-2,3,4,6-Tetramethylmannonsäure- δ -lacton. Aus dem vorigen mit CH_2J u. Ag₂O entsteht ein Sirup, der ein krystallisiertes Phenylhydrazid, Nadeln vom F. 133 bis 184°, $[\alpha]_D^{16} = +22^\circ$ (Chlf., $c = 1,37$), gibt. Hieraus das Lacton, niedrige schmelz. Krystalle von $[\alpha]_D^{18} = -150^\circ \rightarrow -58,2^\circ$ (nach 150 Stdn. in W.). — Phenylhydrazid der *l*-3,4,6-Trimethylgluconsäure. F. 125° (unsharp). — *l*-3,4,6-Trimethylgluconsäure- δ -lacton, $[\alpha]_D = -90^\circ \rightarrow -27^\circ$ (nach 30 Stdn., W., $c = 1,6$). — *l*-2,3,4,6-Tetramethylgluconsäurephenylhydrazid. Aus Ä. Krystalle vom F. 115°, $[\alpha]_{57,80}^{19} = -50^\circ$ (A.). (Journ. chem. Soc., London 1929. 350—57. Febr. Birmingham, Univ.) ERLBACH.

Armando Novelli, Kohlenhydrate. Fortsetzung der C. 1929. I. 503 referierten Arbeit. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 613—29. Dez. 1928.)

WILLSTAEDT.

E. Votoček, Über die Konstitution der Chinovose. Zur Konst.-Ermittlung der bereits von FISCHER u. LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1893]. 2415) untersuchten, durch Hydrolyse von Chinovin erhaltenen Chinovose, deren Aldehydstruktur von diesen nur durch die Bldg. von Methylfurfural bewiesen wurde, hat Vf. die Einw. von Bromwasser auf den Zucker untersucht. Dabei lieferte diese Oxydation eine Methylpentonsäure, die leicht in ein rechtsdrehendes Lacton überging. Wurde das

Lacton mit Na-Amalgam red., regenerierte die Chinovose, wodurch endgültig bewiesen wurde, daß diese der Klasse der Aldosen angehört.

Versuche. Chinovin. Durch Erhitzen der gemahlenden Rinde von *Cinchona calisaya* mit Kalkmilch, Fallen des Filtrats mit überschüssiger konz. HCl, Trocknen der erhaltenen pastenähnlichen M. u. Extraktion mit A. Aus 1 kg Chinarinde ca. 9 g rohes Chinovin. — Zur Hydrolyse wurde eine alkoh. Lsg. von Chinovin mit HCl-Gas gesätt., von ausgeschiedener *Chinovasäure* abfiltriert u. aus dem Filtrat der größte Teil der HCl abdestilliert. Nach Verdünnen u. Ausfällen der noch vorhandenen HCl wurde bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt. Neben der *Chinovose* enthielt der Sirup noch eine beträchtliche Menge von vergärbarem Zucker. — Zur Oxydation der *Chinovose* wurde eine von vergärbarem Zucker befreite Lsg. bei Zimmertemp. 3 Tage lang mit Bromwasser stehen gelassen. Die Fl. enthielt eine *Methylpentonsäure*, $C_6H_{12}O_6$, die mit Barytwasser neutralisiert u. zur Sirupkonsistenz konz. wurde. Die freie Säure war in wss. Lsg. rechtsdrehend, wobei die Rotation mit der Zeit unter Lactonisierung der Säure abnahm. — Wurde das gebildete *Lacton* der aus der *Chinovose* erhaltenen Säure mit Na-Amalgam reduziert, konnte ein beinahe farbloser dicker Sirup erhalten werden, der *Chinovose* von $[\alpha]_D = +35^\circ$ darstellte. Wurde dieser Sirup der Dest. unterworfen, ließ sich im Destillat mit Hilfe der Phloroglucinrk. *Methylfurfuro*l nachweisen. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 234—38. April. Prag, Techn. Hochschule.)

POETSCH.

E. Votoček und F. Rác, Über die Identität der Chinovose mit d-Glucomethylose (Isorhodeose). (Vgl. vorst. Ref.) Um die stereochem. Konfiguration der *Chinovose* zu bestimmen, wurde der dicke Sirup mit Na-Amalgam zu dem entsprechenden Methylpentit reduziert. Der erhaltene Körper, der nicht kristallisiert erhalten werden konnte, lieferte ein leicht kristallisierbares *Dibenzylidenderiv.*, das bei 193—194° schmolz u. dem F. nach mit der Dibenzylidenverb. des Isorhodeits (vgl. VOTOČEK u. VALENTIN, C. 1928. I. 1947) ident. war. Ebenso zeigte die aus dem Lacton regenerierte *Chinovose* (vgl. vorst. Ref.) für $[\alpha]_D = +35^\circ$, welcher Wert dem der *Isorhodeose* ($[\alpha]_D^{20} = +31,5^\circ$) sehr nahe liegt. Die Identität des bei der Red. erhaltenen Alkohols mit dem Isorhodeit ließ sich weiter durch das Rotationsvermögen des aus der *Dibenzylidenverb.* erhaltenen Prod. $[\alpha]_D^{20} = -10,0^\circ$ belegen, das mit dem für Isorhodeit gefundenen Wert $[\alpha]_D = -9,7^\circ$ übereinstimmte. Die Ergebnisse deckten sich mit den Unterss. von FREUDENBERG u. RASCHIG (C. 1929. I. 1923), die die *Chinovose* im kristallisierten Zustande erhielten u. diese ebenfalls als mit *Isorhodeose* ident. erkannten. Auf Grund der Nomenklatur bezeichnet Vf. die *Chinovose* als *d-Glucomethylose*.

Versuche. Chinovose. Durch Überführen von rohem Chinovin in *Äthylchinovosid* nach LIEBERMANN u. GIESEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1883] 926) u. Hydrolysieren des Prod. durch Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 . — Durch Red. einer wss. Lsg. der *Chinovose* mit Na-Amalgam wurde ein *Methylpentit* als dickfl., leicht braun gefärbter Sirup von zuckerartigem Geschmack erhalten. *Dibenzylidenderiv.*, $C_{20}H_{22}O_5$. Aus dem Sirup mit Benzaldehyd u. H_2SO_4 in CO_2 -Atmosphäre. Aus absol. A. feine farblose Nadeln, F. 193—194°. $[\alpha]_D^{20} = +36,7^\circ$. Zers. des Dibenzalderiv. durch Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 lieferte den freien *Methylpentit* als dicken farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -10,0^\circ$. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 239—44. April. Prag, Techn. Hochsch.)

POETSCH.

Karl Freudenberg, Walter Belz und Christian Niemann, Die aromatische Natur des Lignins. X. Mitt. über *Lignin* und *Cellulose*. (IX. vgl. C. 1929. I. 2040.) Es wird untersucht, ob im *Lignin* (I) ein Bzl.-Ring vorliegt, ob die Methoxylgruppe einem aliph. oder arom. System angehört, u. ob die von anderen Autoren festgestellte Br-Aufnahme eine Oxydationsrk., eine Addition oder eine Substitution ist. I wurde aus gemahlenem Fichtenholz durch abwechselnde Behandlung mit kochender 1%ig. H_2SO_4 u. Kupferoxydammoniak gewonnen, Methoxylgeh. 17%, nachweisbarer Geh. an Methylendioxygruppen bis zu 1,4%. — 1 g I wurde mit einer Lsg. von 2 g Brom in 100 ccm 10%ig. HBr übergossen u. bei 18° aufbewahrt. Nach 2, 24 u. 48 Stdn. wurde in geschlossener Apparatur unter Druck durch Glasfilterplatte filtriert, mit wss. HBr gewaschen u. Br jodometr. zurücktitriert. In dem ausgewaschenen *bromierten Lignin* (II) konnte mit arseniger Säure kein adsorbiertes Brom nachgewiesen werden; außerdem wurde festgestellt, daß keine Substanz in Lsg. gegangen war, u. daß HBr allein nicht auf I einwirkt. II wurde gewaschen, getrocknet (65°, 1 mm bis zu 20 Stdn.) u. analysiert. In einer Tabelle werden die Ergebnisse zusammengestellt

u. mit entsprechenden Bromierungsvers. an *Methylignin* (III), *Dehydrodivanillin* (IV), *polymer. Coniferylalkohol* (V), *5-Bromvanillinsäure* (VI) u. *Methylcellulose* (VII) verglichen u. in einem Diagramm die einzelnen Kurven aufgezeichnet. Die Wrkg. von Br in HBr ist danach eine Substitution. $RHH + Br_2 = RHHr + HBr$, woran sich langsamer eine 2. Substitution anschließt: $RHHr + Br_2 = RBr_2 + HBr$. IV u. VII reagieren nicht mit $Br_2 + HBr$, V dagegen zeigt große Übereinstimmung mit II, auch VI zeigt ähnliches Verh., I steht also im Verh. zwischen beiden u. schließt sich besonders eng an V an, während III reaktionsträger ist. Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß man es bei I bzw. II mit einem aromat. Gebilde zu tun hat. Aus II wird das Br durch mehrstd. Kochen mit 2-n. Lauge nur teilweise abgespalten. — Bei der Einw. von Jodwasserstoff auf I wird das Methoxyl ebenfalls als aromat. gebunden gekennzeichnet. Es wurden untersucht: I, II, III, V, VII, *Vanillin*, *3-Methylglucose* u. *6-Methylgalaktose*; die Ergebnisse werden wieder in einer Tabelle zusammengestellt u. es zeigt sich, daß das aromat. Methoxyl langsamer abgetrennt wird als das aliphat. Aus diesen Tatsachen kann man folgern, daß die 17% Methoxyl im isolierten Lignin einem dem Vanillintypus zugeordneten System angehören u. vielleicht bis zu 12% von I aus der Piperonalkomponente bestehen. — Für den Grundkohlenwasserstoff von I bleibt nach Abrechnung der O-haltigen Gruppen die Beziehung $[CH_{1,4}]_x$. Gesätt. aliphat. u. hydroaromat. KW-stoffe würden den Formeln $[CH_{1,7}]_x$ bis $[CH_{2,2}]_x$ genügen. Da man keine reaktionsfähigen Doppelbindungen nachweisen kann, so spricht diese Überlegung auch für die aromat. Natur von I; auch der hohe Brechungsindex von I ($n =$ etwa 1,6) ist für ein aromat. Gebilde kennzeichnend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1554—61. 5/6. Heidelberg, Univ.)

MICHEEL.

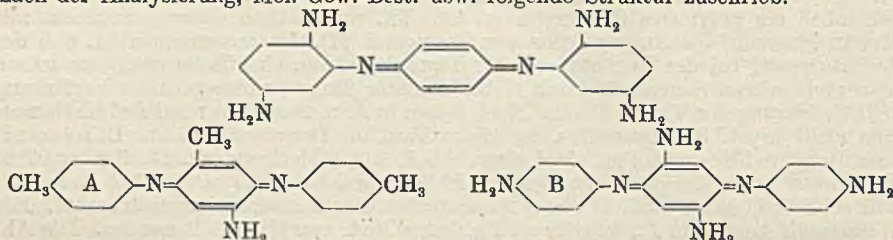
R. O. Herzog und Armin Hillmer, *Zur Kenntnis des Lignins*. II. vorl. Mitt. (I. vgl. C. 1927. I. 1573.) Aus früheren Verss. geht hervor, daß das *Lignin* (I) wahrscheinlich ein polymeres Coniferylderiv. ist. Vff. untersuchen daher (zusammen mit **Erwin Paersch**) die Autoxydation von *Isoeugenol* (II). Da anzunehmen ist, daß der Luftsauerstoff bei der Verknüpfung der Ligninbausteine eine Rolle spielt, so leitete man molekularen Sauerstoff durch II bei erhöhter Temp.; unter geringer Verfärbung tritt Steigerung der Viscosität ein. Nach Lösen in Ä. u. Ausfällen mit PAc. erhält man eine nicht kryst. Substanz (III), die nicht Vanillin, Dehydrodivanillin, Disoeugenol oder Dehydrodisoeugenol ist. Mol.-Gew. 305,8, 300,3, Methoxylgeh. 18,03 u. 18,07%. Das *Acetat* (mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4) enthält 15,17 u. 15,21% Methoxyl. Vff. schließen, daß 2 Moll. H unter Sauerstoffaufnahme zusammengetreten sind. Mit Wasserstoff konnte in Ä., k. oder w. Eg. keine Red. von III erzielt werden. Die Absorptionskurve im Ultraviolett hat die typ. Gestalt der Kurven von II, Coniferylalkohol u. I. III färbt sich mit Phloroglucinsalzsäure rotviolett. — Unters. an *Roggenstroh-Alkali-Lignin* (mitbearbeitet von **Erich Hellriegel**). Extrahiert man das gemahlene u. gereinigte Stroh mit 2%/ig. methylalkoh. NaOH bei Zimmertemp. unter Ausschluß von Sauerstoff u. Licht, so erhält man nach Elektrodialyse ein sowohl alkali- als auch (kolloid) wasserlösliches Lignin. Das Absorptionsspektrum im Ultraviolett gleicht dem bei anderen Ligninpräparaten beschriebenen. Maximum u. Minimum sind beim Alkalilignin gegenüber der Ligninsulfonsäure nach Rot verschoben. Mol.-Gew. in Resorcin sehr gering (2 Coniferylreste), keine Red. mit Pt-Schwarz als Katalysator. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1600—02. 5/6. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

MICHEEL.

Alan Edwin Bradfield und Kennedy Joseph Previté Orton, *Die Umwandlung von Phenylnitroaminen in Nitroaniline*. I. Die zuerst von ORTON u. PEARSON (Journ. chem. Soc., London 93 [1908]. 725) untersuchte Umwandlung von Arylnitroaminen $RH \cdot NH \cdot NO_2$ in Nitroaniline $O_2N \cdot R \cdot NH_2$ durch Mineralsäuren in wss. oder essigsaurer Lsg. unterscheidet sich von der Umlagerung der Chloramine dadurch, daß alle Säuren katalyt. wirken, während die Chloramine sich nur bei Ggw. von HCl umlagern. Die Rk. läßt sich leicht durch colorimetr. Best. des entstandenen Nitroanilins verfolgen, doch sind hierfür nur Nitroamine mit einer freien o-Stellung brauchbar, ferner ist darauf zu achten, daß keine gefärbten Nebenprodd. entstehen. Aus der Kinetik der Umwandlung ergibt sich, daß mindestens ein Nebenprod. gebildet wird; tatsächlich entsteht immer eine Substanz, die mit einem Phenol eine Azoverb. liefert. Es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß dieses Prod. durch Red. des Nitroamins durch die Säure oder das Lösungsm. entsteht. Reine Essigsäure bietet gegenüber gewöhnlicher, die Ameisensäure u. dgl. Verunreinigungen enthält, keine Vorteile. Unter den angewandten Bedingungen (10 oder mehr Mol. katalysierende

Säure) verlaufen Nitroanilin- u. Nebenprod.-Bldg. als Rkk. 1. Ordnung. Die entstandenen Mengen von Nitroanilin u. Nebenprod. stehen in keiner stöchiometr. Beziehung zueinander; das Verhältnis wechselt mit der Konz. der katalysierenden Säure, der Verd. der Essigsäure, u. dem angewandten Nitroamin, hat aber im allgemeinen für verschiedene Säuren bei äquivalenten Konz. denselben Wert. Z. B. wird 3-Brom-p-tolylnitroamin durch H_2SO_4 , Benzolsulfonsäure u. HCl etwa im Verhältnis 1:1,5:2 umgelagert. Verd. des Mediums (50%ig. Essigsäure) bewirkt Verzögerung der Rk. HNO_3 verhält sich abnorm; in 50%ig. Essigsäure ist die katalyt. Wrkg. etwa die der HCl, in 98%ig. Essigsäure ist sie sehr schwach, Nebenprod.-Bldg. fehlt fast ganz. Dieses Resultat macht es unmöglich, die Umlagerung durch intermediäres Auftreten von HNO_3 zu erklären. Zudem bewirkt HNO_3 in 50%ig. Essigsäure bei mehrtägiger Einw. keine nennenswerte Substitution im 3-Brom-p-toluidin. Insgesamt bestätigen die Verss. die früher gefundenen Resultate. Das Anion der katalysierenden Säure ist bei der Rk. nicht wesentlich beteiligt. Die Umlagerung ist in der Hauptsache ein intramolekularer Vorgang. Allerdings kann nach neueren Befunden auch Wanderung eines NO_2 -Restes an einen anderen Anilinkern vorkommen. — 3-Brom-p-tolylnitroamin, $C_7H_7O_2N_2Br$. Aus 3-Brom-p-toluidin u. HNO_3 (D. 1,50) in Eg. + Acetanhydrid unter Eiskühlung, neben 3-Brom-5-nitro-p-tolylnitroamin. Krystalle aus PAe. F. 65°. — 2,4-Dibromphenylnitroamin, $C_6H_4O_2N_2Br_2$. F. 77°. — Außer diesen beiden wurde für die kinet. Verss. auch 2,4-Dichlorphenylnitroamin angewandt. (Journ. chem. Soc., London 1929. 915—21. Mai. Bangor, Univ. of North Wales.) OSTERTAG.

John J. Ritter und Gunther H. Schmitz, *Die Konstitution der Bandrowskischen Base*. BANDROWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 480) erhielt bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit Ferricyanid in wss. ammoniakal. Lsg. ein Prod., dem er nach der Analysierung, Mol.-Gew.-Best. usw. folgende Struktur zuschrieb.



Mit Hinsicht auf die Tatsache, daß BARSILOWSKI u. GREEN gezeigt haben, daß p-Toluidin bei der Oxydation A gibt, schien es möglich, daß sich p-Phenylendiamin ähnlich verhält, u. das Isomere der BANDROWSKISCHEN Base B liefert. Nach der Methode von WILLSTÄTTER u. DOROGI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 2166) erhielten die Vff. aus der BANDROWSKISCHEN Base mit PbO_2 u. H_2SO_4 Benzochinon, u. die Best. von dessen Menge zeigte, daß die alte Formel die richtige ist, da 1 Mol. der Verb. $\frac{1}{3}$ Mol. des Chinons bei der Oxydation ergab, während 1 Mol. einer Verb. B $\frac{2}{3}$ Mol. Chinon geben sollte. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 1587—89. Mai. New York, Univ.) KIND.

Henry Gilman und Lloyd L. Heck, *Über sterische Hinderung und die Grignardreaktion. Weitere Untersuchungen über die Farbenreaktion metallorganischer Verbindungen.* (Vgl. C. 1929. I. 1818.) Nach den Unterss. von v. BRAUN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1919. III. 810 u. früher), nach denen die Grignardlsgg. aus β -Chloräthyl- u. β -Bromäthylmethylamin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$, mit Ketonen nicht die entsprechenden Alkohole ergaben u. das Nichteintreten dieser Rk. ster. Einflüssen zugeschrieben wurde, durfte die von GILMAN u. SCHULZE (C. 1925. II. 1781) beschriebene Farbrk. mit MICHLERSchem Keton keine Rk. auf diese Grignardreagenzien geben. Vff. fanden dies jedoch nur z. T. bestätigt u. zeigten, daß bei den Organomagnesiumverb. aus β -Chloräthyl- u. β -Bromäthylmethylamin mit MICHLERSchem Keton eine positive Farbrk. auftrat. Indessen bildete die Langsamkeit, mit der die Farbrk. eintrat, eine Stütze für die Annahme einer ster. Hinderung durch diese Molekülgruppierungen. Beim Mesitylmagnesiumbromid trat trotz der beiden o-Substituenten sofort eine Farberk. auf. Zur Darst. der Halogenalkylamine haben Vff. eine Methode ausgearbeitet, die wesentlich bessere Ausbeuten lieferte.

Versuche. Zur Darst. des [β -Chloräthyl]-methylaminils wurde zu einer äth. Lsg. von N-Methylaminil $C_6H_5 \cdot MgBr$ zugefügt u. das entstandene $C_6H_5 \cdot N(CH_3)MgBr$ mit Toluol-p-sulfonsäure- $[\beta$ -chloräthyl]-ester versetzt. Nach Erkalten, Verdünnen

mit W., Abtrennen der Ä.-Schicht u. Fraktionieren des Rk.-Prod. nach Abdunsten des Ä. wurde in der ersten Fraktion *Äthylenchlorobromid*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ erhalten. Der Hauptteil lieferte [β -*Chloräthyl*]-*methylanilin* in 70%ig. Ausbeute. Zur Herst. des Grignardreagenzes $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ wurde in der üblichen Weise in Ä. gel. u. Mg-Späne zugegeben. Bei der Farbrk. mit MICHLERSchem Keton, die im eingeschmolzenen Röhrchen vorgenommen wurde, war nach 8 Stdn. eine schwache Färbung vorhanden, nach 15 Stdn. eine prachtvolle Farbrk. eingetreten. — Zur Identifizierung der Grignardverb. wurde diese mit *n*-Butyraldehyd nach v. BRAUN, HEIDER u. MÜLLER (C. 1918. I. 81) in das *Aminocarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}_3$ übergeführt. Aus der Rk.-Lsg. schied sich nach Zusatz von Pikrinsäure zunächst das *Pikrat* des *symm. Diphenyldimethyltetramethylendiamins*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ab. Aus A. u. Ä. F. 203°. Aus der Mutterlauge das *Pikrat* des *Aminocarbinols*, aus A. F. 145°. *Chloroplatinat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, aus verd. A. F. 209. — *Mesitylmagnesiumbromid*. Aus *Bz*-*Bromesitylen* in Ä. mit Mg (+ aktivierte Cu-Mg-Legierung). 50% Ausbeute. Liefert mit MICHLERSchem Keton sofortige Farbrk. Bei Behandlung mit CO_2 Bldg. von *2,4,6-Trimethylbenzoesäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1379—84. 5/6. Ames, Iowa State Coll.) POETSCH.

Arthur Thurlby Dann und William Davies, Die Umsetzungen der Nitrosulfonylchloride. I. Die Reaktion von Hydrazinhydrat mit *o*-Nitrosulfonylchloriden. *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfochlorid* gibt mit Hy. [= Hydrazinhydrat] in der Kälte das Hydrazid $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, in der Wärme zu über 90% die Sulfinsäure $\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ u. die nach der Gleichung $2\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{H} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4, 2\text{HCl}$ sich berechnende Menge N_2 . Das Hydrazid zers. sich in Ggw. von h. wss. Hydrazinlg. oder von verd. HCl in die Sulfinsäure u. N_2 . Der fast quantitative Übergang dieses *o*-Nitrosulfonsäurehydrazids in die Sulfinsäure ist wahrscheinlich auf die aktivierende Wrkg. der NO_2 -Gruppe zurückzuführen. Dieser Einfluß zeigt sich auch in den Eigg. der freien Sulfinsäuren. *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfinsäure* ist jahrelang haltbar, gibt aber in h. Lösungsm. 77% *2-Chlor-5-nitrotoluol*; ähnlich verhält sich *2-Nitrobenzolsulfinsäure*; unter gleichen Bedingungen gibt *Naphthalin-2-sulfinsäure* nur 6% *Naphthalin*, *4-Chlorbenzolsulfinsäure* nur Spuren *Chlorbenzol*; dagegen ist *6-Chlor-3-nitrotoluol-2-sulfinsäure* so unbeständig, daß Verss. zu ihrer Darst. stets *2-Chlor-5-nitrotoluol* liefern. *m*- u. *p*-Nitrosulfochloride liefern schwerer Sulfinsäuren als die *o*-Isomeren; der Unterschied ist so groß, daß man aus einem Gemisch von isomeren Nitrosulfochloriden die *o*-Verb. als Sulfinsäure abtrennen kann. — Sek. Hydrazide $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{R}$ wurden aus Nitrosulfochloriden u. Hy. nicht erhalten.

Versuche. *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfochlorid*. Die Darst. nach DAVIES (C. 1921. III. 1004) wird durch die direkte Nitrierung des rohen Monochlorierungsprod. aus *p*-Toluolsulfochlorid vereinfacht. — *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NCIS}$. Aus *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfochlorid* u. Hy. Schwach gelbe Nadeln. F. 131,5°. Ll. in organ. Fl. außer PAc., ll. in h., wl. in k. W. Gibt beim Erwärmen der Pyridinlg. auf dem W.-Bad (50 Stdn.) *2-Chlor-5-nitrotoluol* (F. 44°). — *2-Chlor-5-nitro-p-tolylmethylsulfon*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NCIS}$. Aus der Sulfinsäure mit Dimethylsulfat u. NaOH oder durch Behandlung des Ag-Salzes mit CH_3J in Methanol. Nadeln aus A. F. 145—156°. — *o*-Nitrobenzolsulfinsäure. Aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid u. Hy. Gelbe Krystalle. F. 138—139°. *o*-Nitrophenylmethylsulfon, F. 105°. — *2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfonsäurehydrazid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{CIS}$. Aus dem Sulfochlorid u. Hy. unter Kühlung auf 0—3°. Nadeln. F. 110—113° (Zers.). L. in verd. Säuren u. Alkalien, unl. in k. W., k. A., wl. in h. A. Gibt in h. A. mit Salicylaldehyd Salicyaldazin, mit Zimtaldehyd Zimtaldehyd, in w. Anisol mit Zimtaldehyd das *Zimtaldehyd-2-chlor-5-nitro-p-toluol-sulfonhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{CIS}$ (rote Blätter, F. 95°; der F. steigt beim Aufbewahren). — *o*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Unbeständige, fast farblose Prismen. F. 101° (Zers.). Zll. in W. — *6-Chlor-4-nitrotoluol-2-sulfonsäurehydrazid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{CIS}$. Nadeln. F. 127°. — *2-Chlor-6-nitrotoluol-4-sulfonsäurehydrazid*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{CIS}$. Tafeln. F. 125°. — *o*-Nitrobenzoylchlorid gibt mit Hy. in Bzl. *o*-Nitrobenzoylhydrazin u. *N,N'*-*Bis*-*o*-nitrobenzoylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$ (Hauptprod.). Nadeln aus Nitrobenzol. F. 298°. Wird am Licht braun. Ist wohl ident. mit der aus dem *o*-Nitrobenzoylhydrazon des Acetessigesters erhaltenen, oberhalb 250° schm. Verb. (BEILSTEIN, Bd. IX, S. 375). — Aus *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Hy. in Bzl. etwa gleiche Mengen *p*-Nitrobenzoylhydrazin, Nadeln aus A., F. 217°, wl. in sd. W., u. *N,N'*-*Bis*-*p*-nitrobenzoylhydrazin, schwach gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 291°. — *Benzaldehyd-p-nitrobenzoylhydrazon*,

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ganz schwach gelbe Nadeln. F. 259°. Fast unl. in k. A. Eignet sich zum *Nachweis von Benzaldehyd*. (Journ. Chem. Soc., London 1929. 1050—55. Mai. Melbourne, Univ.) OSTERTAG.

A. Skita und F. Keil, *Über eine neue Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole*. In Fortsetzung ihrer Arbeiten über die katalyt. Red. von Carbonylverb. in ammoniakal. oder alk. Lsg. (vgl. C. 1928. II. 2461), die unter Überspringung mehrerer Zwischenstufen sek. Amine lieferte, haben Vf. auf gleiche Weise tertiäre Amine synthetisiert, deren Red.-Mechanismus mit dem der Oxime u. Nitrile als gleich verlaufend erkannt wurde. Aus Acetylaceton wurden bei der Red. in Ggw. von Cyclohexylamin *5-Cyclohexylaminocyclohexanol-(2)*, $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_{11}) \cdot CH_3$, vom Kp.₂₁ 153° u. ein Pyrrolidinderiv., das *N-Cyclohexyl-2,5-dimethylpyrrolidin* (Kp.₁₆ 100°) erhalten, das aus enolisiertem Acetylaceton mit Cyclohexylamin u. folgender Red. des Pyrrolideriv. entstanden war. Bei der Red. von 1,3-Diketonen lieferte Acetylaceton unter gleichen Bedingungen *4-Cyclohexylaminopentanol-2*, $CH_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_{11}) \cdot CH_3$ vom Kp.₁₃ 124°, aus Benzoylaceton entstand bei der Reduktionskatalyse mit Methylamin *1-Phenyl-3-methylaminobutanol-(1)*, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$, das über die Pikrate in zwei diastereomere Formen vom gleichen Kp.₁₆ 156° zerlegt werden konnte: I. $d^{20,5}_4 = 1,0107$; $n_D^{20,5} = 1,52421$; $M_D = 54,21$; $E_{SD} = -0,17$; *Pikrat* (hellgelb), F. 194°. II. $d^{20,5}_4 = 1,0079$; $n_D^{20,5} = 1,52298$; $M_D = 54,25$; $E_{SD} = -0,15$; *Pikrat* (dunkelgelb), F. 119°. — Von den 1,2-Diketonen wurde aus Benzil nur *1,2-Diphenyl-2-methylaminoäthanol-(1)* (F. 138°) erhalten, Methylpropyldiketon lieferte bei der Red. in Ggw. von CH_3NH_2 neben dem erwarteten *2-Methylaminohexanol-3* (F. 78°) noch *N-Methyl-2-n-propyl-5-[α -oxy-n-butyl]-pyrrolidin* (Kp.₁₅ 156°), das sich aus dem zunächst entstandenen 1,4-Diketon $C_3H_7 \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_3H_7$, durch Einw. von CH_3NH_2 unter Red. gebildet hatte. Acetylbenzoyl lieferte bei der Hydrierung in Ggw. von CH_3NH_2 in guter Ausbeute *1-Phenyl-2-methylaminopropanol-(1)* (*Ephedrin*) vom F. 76° (Hydrochlorid, F. 186°), das bei Einw. von CH_2O unter gleichzeitiger Red. in *N-Methylephedrin* (*1-Phenyl-2-dimethylaminopropanol-(1)*) vom F. 73—74° (Hydrochlorid, F. 205°) überging. Bei der Behandlung von Acetylaceton mit Dimethylamin unter Hydrierung bildete sich *2-Dimethylaminopentanol-(4)* vom Kp.₁₀ 57°, das bei der Benzoylierung *O-Benzoyl-2-N-dimethylaminopentanol-(4)*, $CH_3CHO(COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CHN(CH_3)_2 \cdot CH_3$, vom Kp.₁₁ 148° mit stark anästhesierenden Eig. lieferte. (Ztschr. angew. Chem. 42. 501—03. 18/5. Hannover, Techn. Hochsch.) POETSCH.

M. J. Saem de Burnaga Sanchez, *Über ein Homologes des Ephedrins*. Nachdem HYDE, BROWNING u. ADAMS (C. 1928. II. 1552) gezeigt haben, daß Seitenkettenhomologe des Ephedrins physiolog. schwächer wirken als dieses, hat Vf. untersucht, ob die gleiche Wrkg. eintritt, wenn ein CH_3 in den Kern eingeführt wird. Die Synthese dieses *Methylephedrins* entspricht der des Ephedrins selbst. — *p-Tolyläthylketon*. Aus Toluol, Propionylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 bei Raumtemp. Kp. 234 bis 235°. — α -*Bromderiv.* Durch Bromieren des vorigen in Bzl. im CO_2 -Strom. Tafeln aus Bzl., F. 80°, Augen u. Haut stark reizend. — α -[*Methylamino*]-*p-tolyläthylketonhydrochlorid*. Aus vorigem mit 8%₁₀ benzol. $CH_3 \cdot NH_2$ -Lsg. (heftige Rk.). Nach Stehen über Nacht Filtrat einengen, mit W. u. verd. HCl bis zur neutralen Rk. aufnehmen, wss. Schicht mit Bzl. waschen, entfärben, mit Soda sättigen, ausäthern, Extrakt mit verd. HCl ausziehen. Krystalle aus absol. A. u. Aceton, F. 232°. Entsprechendes *Jodmethylat*, aus Aceton, F. 199—200°. *Pikrat*, aus verd. A., F. 170°. — α -[*Methylamino*]-*p-tolyläthylcarbinol* (*Methylephedrin*). Durch Hydrieren vorigen Hydrochlorids in W. (+ Pt) nach Sättigen mit CO_2 . *Hydrochlorid*, aus A.-Aceton, F. 222°. Freie Base, Kp. 114°. Entsprechendes *Jodmethylat*, F. 175°. *Pikrat*, F. 179°. Die physiolog. Prüfung am Kaninchen ergab, daß dieses Methylephedrin toxischer wirkt u. den Blutdruck weniger erhöht als Ephedrin. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 284—86. März.) LINDENBAUM.

V. Humnicki, *Über die gemischten Glyceride der Salicylsäure*. I. Um die Konst. des schon lange bekannten, aus Glycerin u. Salicylsäure mittels HCl-Gas erhaltenen α, α' -*Dichlorhydrin- β -salicylats*, $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$, endgültig sicherzustellen, hat Vf. dasselbe aus α, α' -*Dichlorhydrin* u. Salicylsäurechlorid synthetisiert. Letzteres wurde aus *N-Salicylat* u. $SOCl_2$ dargestellt. Nach Entfernung des überschüssigen $SOCl_2$ wurde die berechnete Menge *Dichlorhydrin* zugegeben, bis zur beendeten HCl-Entw. erwärmt, ausgeäthert, Extrakt mit $NaHCO_3$ gewaschen usw. Nadeln aus A., F. 46—48°. — α, α' -*Dijodhydrin- β -salicylat*, $C_{10}H_{10}O_3J_2$. Ersatz₂ der Cl des vorigen durch J mittels

KJ oder NaJ gelang auf keine Weise. Mit PbJ_2 bei 140—150° erhielt Vf. ein öliges Prod. mit 33,8% J, dessen Natur noch unbekannt ist. Aus α, α' -Dijodhydrin, Salicylsäure u. HCl-Gas entstand ein öliges Prod. mit viel zu hohem J-Geh. Die gesuchte Verb. wurde schließlich wie folgt erhalten: 38 g Salicylsäure bei 130° in 100 g Glycerin gel., auf dem W.-Bad 8 Stdn. trockenes HJ-Gas eingeleitet, ausgeäthert, Extrakt mit $NaHCO_3$ u. $Na_2S_2O_3$ gewaschen usw. Braunes Öl, D.¹⁵ 2,61, auch im Vakuum nicht unzers. sd. Mit $FeCl_3$ violett. J-Geh. ein wenig zu hoch. Ein aus α, α' -Dijodhydrin u. Salicylsäurechlorid wie oben dargestelltes Prod. hatte im wesentlichen die gleichen Eigg. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 275—79. März.) LINDENBAUM.

V. Humnicki, *Über die gemischten Glyceride der Salicylsäure*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) In der Absicht, gemischte Glyceride von Salicylsäure u. Fettsäuren darzustellen, hat Vf. zunächst die Wrkg. von HCl-Gas auf Gemische von Glycerin u. Fettsäuren untersucht. Es entstehen β -Acyl- α, α' -dichlorhydrine, welche auch aus α, α' -Dichlorhydrin (oder Epichlorhydrin) u. den Säurechloriden erhältlich sind (vgl. WHITBY, C. 1926. II. 1843). Eine gesätt. Lsg. der Fettsäure in Glycerin wird mit HCl-Gas gesätt., mit W. gewaschen, ausgeäthert, über $CaCl_2$ getrocknet u. im Vakuum fraktioniert. — *Dichlorhydrinacetat*, $C_8H_8O_2Cl_2$. Aus Dichlorhydrin u. $CH_3 \cdot COCl$, ausäthern, mit $NaHCO_3$ waschen usw. Kp. 193—195°, D.²⁰ 1,281, $n_D^{20} = 1,4542$. — *Isovalerat*, $C_8H_{14}O_2Cl_2$. Aus Glycerin u. Säure. Kp.₃₆ 127—140°, D.²⁰ 1,444, $n_D^{20} = 1,450$, nicht unangenehm riechend. — *Capronat*, $C_9H_{16}O_2Cl_2$, Kp.₁₅ 140—145°, D.²⁰ 1,074, $n_D^{20} = 1,4403$. — *Laurat*, $C_{15}H_{28}O_2Cl_2$. Nach beiden Verff. Kp.₁₅ 200°, D.²⁰ 1,032, $n_D^{20} = 1,459$. — *Myristat*, $C_{17}H_{32}O_2Cl_2$, Nadeln aus A., F. 27—29°. — *Stearat*, $C_{21}H_{40}O_2Cl_2$, flaumichte Krystalle aus CH_3OH , F. 36—37° (nach WHITBY 39,5°). — *Oleat*, $C_{21}H_{38}O_2Cl_2$. Nach beiden Verff. Öl, enthalten in der Fraktion Kp.₁₅ 260—275°, D.²⁰ 0,994, $n_D^{20} = 1,4754$. — Mit Acetylsalicylsäure wurde kein Ester, sondern Salicylsäure u. Dichlorhydrin erhalten. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 279—83. März. Warschau, Staatl. stomatolog. Inst.) LINDENBAUM.

H. Gordon Rule und W. Eoghan Mac Gillivray, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. X. *Einfluß von ionisierbaren Gruppen auf das Drehvermögen von l-Menthylbenzoaten*. (IX. vgl. C. 1928. II. 887.) Untersucht wurde die Änderung des Drehvermögens des *l*-Menthylbenzoates durch Kernsubstitution mit Dimethylamino-, Amino-, Oxy- u. Carboxylgruppen u. ihren ionisierten Formen. Die größten Ausschläge geben die o-substituierten Ester. Die Gruppen $COOH$, $N(CH_3)_2H^+$ u. NH_3^+ , welche m-dirigierend sind, führen zu Erhöhung der Drehung, die Gruppen COO^- , $N(CH_3)_2$ u. O^- , o,p-dirigierend geben einen Abfall der Rotation. Veresterung der o-Carboxylgruppe beeinflußt die Drehung in dem Sinne, daß verringerter m-Direktion verringerte Drehung entspricht. (Vgl. COHEN, Journ. chem. Soc., London 109 [1916]. 222.) Abnorm hohe Werte zeigen die nicht ionisierten Salicyl- u. Anthranilsäuren.

Versuche. *Salicylsäure-l-menthylester*, $C_{17}H_{24}O_3$, Kp._{0,5} 156°; *m-Oxybenzoesäure-l-menthylester*, Kp._{1,2} 182°; *p-Oxybenzoesäure-l-menthylester*, Kp._{0,1} 178°. Aus dem Nitroester durch Red. *Anthranilsäure-l-menthylester*, $C_{17}H_{25}O_2N$, F. 62,5—63,5°. *Hydrochlorid*, F. 150—170° (unscharf); analog *m-Amidobenzoensäure-l-menthylester*, $C_{17}H_{25}O_2N$, Kp._{1,78} 168°; *p-Amidobenzoensäure-l-menthylester*, Hydrochlorid, F. 200° unscharf; *o-Dimethylaminobenzoensäure-l-menthylester*, $C_{16}H_{23}O_2N$, aus PAe., F. 36—37°, Kp._{0,6} 170—171°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 401—09. März. Edinburg, Univ.) TAUBE.

F. Schaaf, *Über die Bildung von Acetaldehyd aus Alanin in Gegenwart von Brenzcatechin*. Aus früheren Verss. (C. 1926. I. 696), bei denen bei Oxydation von 1,3,4-Dioxyphenylalanin die beiden orthoständigen Hydroxylgruppen angegriffen u. NH_3 u. CO_2 gebildet wurde, war geschlossen worden, daß das Dioxyphenylalanin in das entsprechende o-Chinonderiv. übergeführt werde. Ferner war angenommen worden, daß die Bedingungen zu Desaminierung u. Bldg. des nächst niedrigen Aldehyds gegeben waren. Während sich ein direkter Nachweis des Aldehyds nicht erbringen läßt, läßt sich dieser oxydative Abbau des Aminosäureesters durch folgende Modellrk. erweisen. Beim Schütteln äquivalenter Mengen von Brenzcatechin u. Alanin mit O_2 in Ggw. von Dimedon (Dimethylhydroresorcin) entstehen kleine Mengen Acetaldehyd, die als Äthyliden-bis-dihydroresorcin isoliert werden. Damit decken sich die kürzlich veröffentlichten Verss. von EDLRACHER u. KRAUS (C. 1928. II. 2659). (Biochem. Ztschr. 205. 449—50. 13/2. Zürich, Univ.) HESSE.

P. A. Levene, Robert E. Steiger und Lawrence W. Bass, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur und Peptidspaltung*. V. *Enzymspaltung von Dipeptiden*.

(IV. vgl. C. 1929. I. 1328.) Peptide, welche eine Aminosäure enthalten, die der natürlichen Aminosäure enantiomorph ist, werden durch Erepsin nicht gespalten. Dieser Befund befindet sich im Einklang mit Unterss. von ABDERHALDEN u. Mitarbeitern u. erklärt sich aus der spezif. Einstellung von Enzym u. Substrat. Dipeptide, welche eine d.l-Aminosäure u. eine natürlich vorkommende Aminosäure enthalten, werden immer zu 50% gespalten, im Gegensatz zu Befunden von ABDERHALDEN u. Mitarbeitern, wonach in einigen Fällen solche Dipeptide durch Erepsin überhaupt nicht angegriffen wurden. Dipeptide, in welchen die freie Carboxylgruppe u. die Aminogruppe durch ein tertiäres C-Atom verknüpft sind, werden durch Erepsin nicht hydrolysiert. In äquivalenten Konz. bestehen folgende Beziehungen: Glycylglycin ($K \cdot 10^3 = 26$) u. Glycyl-d-valin ($K \cdot 10^3 = 22$) werden etwa in gleichem Maße gespalten; Glycyl-l-leucin ($K \cdot 10^3 = 33$) wird etwas schneller hydrolysiert, d-Alanyl-d-alanin am schnellsten ($K \cdot 10^3 = 150$); d-Alanylglycin ($K \cdot 10^3 = 60$); Glycyl-d-alanin ($K \cdot 10^3 = 40$). Bei Glycyl-d-phenylglycin u. Glycyl-l-phenylalanin, die sich durch den Abstand der Phenyl- u. Aminogruppe unterscheiden, verhalten sich die Spaltungsgeschwindigkeiten wie 55:10 ($K \cdot 10^3$). Vff. folgern, daß die Konfiguration der Peptide, die bei der Säurehydrolyse wesentlich ist, auch für die Enzymspaltung große Bedeutung hat; hier spielt jedoch auch die Dissoziation der einzelnen Gruppen eine augenscheinliche Rolle. (Journ. biol. Chemistry 82. 155—66. April. New York, Rockefeller-Inst. f. med. Forschg.)

WEIDENHAGEN.

P. A. Levene, Lawrence W. Bass und Robert E. Steiger, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur und Peptidspaltung. VI. Alkalisplaltung von Dipeptiden.* (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben den Spaltungsgrad von 8 Dipeptiden unter dem Einfluß von NaOH untersucht ($pH = 13,4$). Die Hydrolysegeschwindigkeit fällt in folgender Reihe: Glycylglycin, Glycylalanin u. Alanylglycin, Glycylphenylglycin, Alanylalanin u. Glycylphenylalanin. Dipeptide, in welchen die freie Carboxylgruppe u. die Aminogruppe an einem tertiären C-Atom sitzen [Glycyl- α -aminoisobuttersäure u. Glycylphenylmethylaminoessigsäure] zeigen große Stabilität, die auch bei der Erepsinspaltung beobachtet wurde (vgl. vorst. Ref.). Es scheint, daß die Dissoziationskonstante der Enolformen den ausschlaggebenden Faktor für die Hydrolyse darstellt. (Journ. biol. Chemistry 82. 167—70. April. New York, Rockefeller-Institut für med. Forschg.)

WEIDENHAGEN.

Raymond Quelet, *Über einige para-bromierte Äthylenderivate des Benzols und ihre Organomagnesiumverbindungen.* II. (I. vgl. C. 1929. I. 1927.) Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1926. II. 391. 1928. I. 1648. 2251. Nachzutragen ist: Die Darst. der Verb. (*p*) $BrMg \cdot C_6H_4 \cdot C_nH_{2n-1}$ wird durch etwas $Br \cdot C_2H_5$ eingeleitet. Dann wird im H-Strom 6—12 Stdn. gekocht oder mehrere Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Im letzteren Falle ist die Ausbeute an n. Komplex größer, weil die Nebenrk. durch höhere Temp. begünstigt werden. — Zers. des Komplexes aus *p*-Brompropenylbenzol mit W. u. verd. Säure ergab: 1. 43% Propenylbenzol, C_9H_{10} , Kp.₁₂ 68°, D_4^{20} 0,918, $n_D^{20} = 1,558$. Dibromid, F. 68°. 2. 10—15% Ausgangsmaterial. 3. Rückstand, welcher sich bei der Dest. polymerisierte u. nur sehr wenig *p,p'*-Dipropenyl-diphenyl (vgl. kurzes Ref.) lieferte. Letzteres erhält man in größerer Menge, wenn man nach Zers. des Komplexes aus der äth. Lsg. den Ä. entfernt, das Öl bis zur Erstarrung in Kältemischung kühlt, die Krystalle absaugt, den fl. Teil wieder kühlt usw. — 1 g-Mol. *p*-Brom- Δ^1 -butenylbenzol verbrauchte 13,8 g Mg, wovon 17 g als $Mg(OH)_2$ wiedergefunden wurden. Zers. des Komplexes wie oben ergab Δ^1 -Butenylbenzol, $C_{10}H_{12}$, Kp.₁₂ 80°, D_4^{20} 0,907, $n_D^{20} = 1,550$, $E_{M_D} = +2,05$. Dibromid, F. 70°. Die Nebenprod. wurden nicht untersucht. — Zers. der Komplexe aus *p*-Bromallylbenzol u. *p*-Brom- Δ^3 -butenylbenzol ergab Allylbenzol, C_9H_{10} , Kp.₇₃₀ 154°, u. Δ^3 -Butenylbenzol, $C_{10}H_{12}$, Kp.₁₂ 65°. — Synthesen mittels *p*-Allylphenyl-MgBr: *p*-Allylphenol (Chavicol), $C_9H_{10}O$. Mit O in Kältemischung, mit Eis u. HCl zers., äth. Lsg. mit 20%ig. NaOH ausziehen. Kp.₁₂ 120°, Kp.₇₃₂ 235°. Mit $FeCl_3$ blau. — *p*-Allylbenzoesäure, $C_{10}H_{10}O_2$. Mit CO_2 wie vorst. Blättchen aus W., F. 104—105°. Ag-Salz, $C_{10}H_9O_2Ag$, rötliche Nadeln aus W. Dibromid, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, in Chlf. dargestellt, Nadeln aus A., F. 154°. — *p*-Diallylbenzol, $C_{12}H_{14}$. Mit Allylbromid (W.-Bad), mit W. zers., Rohprod. (Kp.₁₂ 90—100°) mit Na-Pulver in h. Toluol schütteln, schließlich 1 Stde. kochen. Kp.₁₂ 94°, D_4^{20} 0,915, $n_D^{20} = 1,526$, anisartig riechend. Tetrabromid, $C_{12}H_{14}Br_4$, in Chlf. am Licht dargestellt, Krystalle aus A., F. 109°. — *p*-Allylbenzaldehyd, $C_{10}H_{10}O$. Mit Orthoameisenester 6 Stdn. kochen, mit Eis u. HCl zers., Acetal mit 20%ig. HCl (W.-Bad) hydrolysieren, Aldehyd über die Bisulfitverb. reinigen. Kp.₁₂ 113°, D_4^{20}

0,1015, $n_D^{15} = 1,555$, $E_{M_D} = +1,81$. *Dibromid*, Kp.₁₅ 193—195° (teilweise Zers.). *Semicarbazol*, Blättchen aus A., F. 197°. — Synthesen mittels *p*-Propenylphenyl-MgBr: Dieselben werden wie die obigen ausgeführt. *p*-Propenylphenol (*Anol*), C₉H₁₀O, Kp.₁₂ 136—137°, Blättchen, F. 93°. — *p*-Propenylbenzoesäure, C₁₀H₁₀O₂, Blättchen aus Eg., F. 215°, ab 190° sublimierend. Addiert langsam Br. *Ag-Salz*, C₁₀H₉O₂Ag, Nadeln aus W. — *p*-Propenylallylbenzol, C₁₂H₁₄, Kp.₁₁ 107—108°, D.₄¹⁴ 0,918, $n_D^{11} = 1,559$, $E_{M_D} = +2,48$, anisartig riechend. *Tetrabromid*, C₁₂H₁₄Br₄, Blättchen aus A., F. 73°. — *p*-Propenylbenzaldehyd vgl. kurzes Ref. — [*p*-Propenylphenyl]-äthylcarbinol, C₂H₅·CH(OH)·C₆H₄·CH:CH·CH₃. Mit Propionaldehyd in Kaltmischung, mit Eis u. NH₄Cl zers. Kp.₁₁ 143—145°, Nadeln aus A., F. 57°. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 235—236°. — *p*-Dipropenylbenzol, C₁₂H₁₄. Voriges in Bzl. allmählich mit P₂O₅ versetzen, 2 Stdn. kochen. Kp.₁₂ 123—125°, Blättchen aus A., F. 63—64°, anisartig riechend. Wird durch k. KMnO₄ zu Terephthalsäure oxydiert. *Tetrabromid*, C₁₂H₁₄Br₄, Nadeln aus A., F. 168—169°. — Ein Vergleich der 3 KW-stoffe C₁₂H₁₄ läßt folgendes erkennen: Jede Wanderung der Doppelbindung von Δ² nach Δ¹ bewirkt Erhöhung des Kp.₁₂ um 15°. Diese Erscheinung findet sich auch beim *p*-Bromallylbenzol u. *p*-Brompropenylbenzol. D. u. n nehmen in demselben Sinne zu. *p*-Propenylallylbenzol weist wegen der Konjugation eine starke Exaltation der Mol.-Refr. auf. Die FF. der Tetrabromide des *p*-Diallyl- u. *p*-Dipropenylbenzols entsprechen der Erfahrung, daß die Bromide der Δ¹-Äthylenbenzole höher schm. als die der Isomeren. Der abnorm niedrige F. des *p*-Propenylallylbenzols ist auf dessen unsymm. Bau zurückzuführen. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 255—74. März. Clermont-Ferrand, Lab. de Chim. gén.)

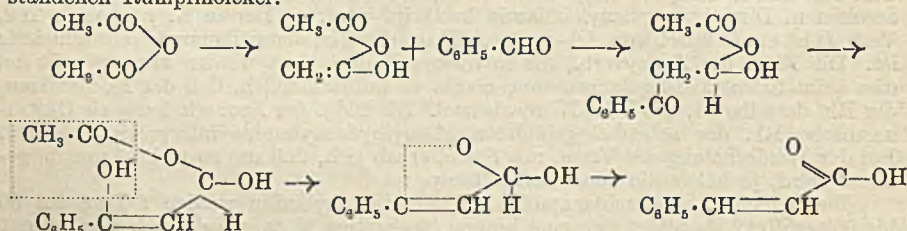
LINDENBAUM.

A. Quilico und M. Freri, *Über die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Apiol*. (Vgl. C. 1928. II. 877.) Vf. untersucht die Einw. von Nitrosodimethylanilin auf Petersilienapiol, das deshalb von Interesse ist, weil nach den Beobachtungen von ALESSANDRI (C. 1922. III. 259) bei der Einw. von Nitrosobenzol auf diese Verb. im Gegensatz zu anderen Allylderiv. die Bldg. des entsprechenden Nitrons ausbleibt. Es entstehen nur Apiolacrolein neben kleinen Mengen Apiolaldehyd, der seine Entstehung wohl der Sprengung der Seitenkette verdankt. — Die Rk. von Nitrosodimethylanilin u. Apiol verläuft auch bei 80—90° langsam, u. es werden noch weniger kristallin. Substanzen erhalten, als beim Safrol. Das Gemisch der erhaltenen Verbb. läßt sich durch seine verschiedene Löslichkeit in A. trennen. Die leichter l. Verb. I (kleine gelbe Krystalle, F. 90—100°, zeigt das Verh. einer SCHIFFSchen Base, ist aber im Gegensatz zu letzteren sehr empfindlich gegen Säuren, in denen sie mit intensiv roter Farbe ll. ist, wobei durch Hydrolyse eine grauweiße Substanz abgeschieden wird, während im Filtrat die Anwesenheit von *Dimethyl-p-phenyldiamin* nachgewiesen wird. Die grauweiße Substanz (abgeplattete Nadeln, F. 140°) ist wohl ident. mit dem von ALESSANDRI (l. c.) aus Apiol u. Nitrosobenzol erhaltenen *Apionylacrolein* (F. 137°). Somit kann man der Verb. I in Analogie mit der aus Safrol gebildeten die Konst. (CH₃O)₂CH₂O₂C₆H₄·CH:CH·CH·N·C₆H₄·N(CH₃)₂ zuschreiben, die durch die Synthese aus Apionylacrolein u. *Dimethyl-p-phenyldiamin* bestätigt wird. — Der in A. weniger l. Teil, Verb. II ist ein Gemisch von *Azo-* u. *Azoxydimethylanilin*, deren Trennung sehr schwierig ist. Die Bldg. der Azoxyverb., die in diesem Falle isoliert werden konnte, während dies beim Safrol nicht gelungen war, macht es wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Rk. derselbe ist, wie beim Nitrosobenzol. Die Bldg. der Azoverb. kann als CANNIZAROSche Rk. des nebenbei gebildeten Phenylhydroxylamins interpretiert werden. Bei der Wiederholung der Verss. mit Safrol ergab sich, daß um so mehr Azoverb. gebildet wird, je höher die angewandte Temp. ist.

Versuche. Petersilienapiol u. Nitrosodimethylanilin werden 3 Tage auf 80 bis 90° erhitzt. Es bildet sich eine braune, pechartige M., aus der durch Kochen mit A. u. Filtrieren ein rotbraunes Pulver erhalten wird. F. (des Rohprod.) unscharf gegen 235°. Es zeigt das charakterist. Verh. des *Azodimethylanilins*: es ist l. in Eg. mit intensiv grüner Farbe, in konz. HCl purpurrot. Auch nach dem Reinigen zeigt sich unter dem Mikroskop, daß die Verb. mit den durchscheinenden, gelben Krystallen des *Azoxydimethylanilins* vermischt ist. Am besten lassen sich die Verbb. durch fraktionierte Hydrolyse in schwefelsaurer Lsg. trennen, wobei zuerst die *Azoxy-*, dann die *Azoverb.* ausfällt. — Das braune Filtrat des ursprünglichen Rk.-Gemisches scheidet beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temp. eine kristallin. M. ab, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus A. annähernd rein erhalten wird. Es ist die Verb. C₂₀H₂₂O₄N₂, (CH₃O)₂CH₂O₂C₆H₄·CH:CH·CH·N·C₆H₄·N(CH₃)₂, kleine gelbe Krystalle, die un-

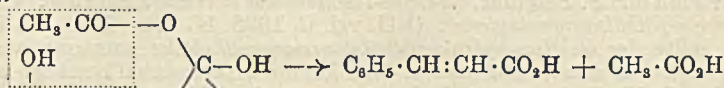
scharf zwischen 90 u. 100° schmelzen. Durch Einw. verd. Mineralsäuren wird die Verb. gespalten. Es fällt eine schmutzigweiße Substanz aus, während im Filtrat *Dimethyl-p-phenylendiamin* nachgewiesen wird. Der schmutzigweiße Nd. besteht aus *Apionyl-acrolein* (β -[2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxyphenyl]-acrolein, $C_{12}H_{12}O_5 \cdot (CH_3O)_2CH_2 \cdot O_2C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 140° (ALESSANDRI, l. c. gibt F. 137° an). — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_8H_7O_6N_3$, hellrotes, kr. Pulver, aus w. Eg., F. 268°. — *Oxim*, $C_{12}H_{13}O_3N$, aus der Verb. I oder dem Aldehyd selbst mit einem Überschuß von Hydroxylamin in neutraler Lsg. Aus A. u. aus Bzl. winzige Krystalle, F. unscharf 166° (nach ALESSANDRI, l. c., F. 172°; vielleicht handelt es sich um ein Stereoisomeres). — Die SCHIFFSche Base wird aus Dimethyl-p-phenylendiamin u. Apionyl-acrolein synthetisiert. — Vf. hatte früher (C. 1928. II. 1433) aus Isoapiol u. diazotiertem p-Nitroanilin orangefarbene Nadelchen vom F. 228—229° erhalten, u. er schrieb der Verb. die Konst. eines p-Nitrophenylhydrazons des Apiolaldehyds zu. Durch Einw. von p-Nitrophenylhydrazin auf Apiolaldehyd (aus Isoapiol durch Oxydation) wird dasselbe orangefarbene *p-Nitrophenylhydrazon des Apiolaldehyds*, $C_{16}H_{15}O_6N_3$, F. 228°, gewonnen. (Gazz. chim. Ital. 59. 273—79. April. Mailand, Techn. Hochsch.) FIEDLER.

Paul Kalnin, Zur Theorie der Perkinischen Synthese. Über den Mechanismus der Reaktion. Die allgemein angenommene Theorie der PERKINSchen Rk. von R. FITTIG ist falsch, da die Kondensation in der Regel nicht zwischen dem Salz u. dem Aldehyd, sondern zwischen dem Säureanhydrid u. dem Aldehyd stattfindet. Das Salz spielt nur die Rolle eines Katalysators, den man ganz weglassen u. durch andere Katalysatoren, die keine Carbonsäurederiv. sind, ersetzen kann. Zu diesem Zweck eignen sich besonders tertiäre Basen wie *Pyridin*, *Chinolin*, *Diäthylbenzylamin*, *Benzylpiperidin* und *Triäthylamin*. Die katalyt. Wrkg. des Salzes ist eine mehrfache: a) es enolisiert das Säureanhydrid, wodurch eine Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säureanhydrids ermöglicht wird; b) es enolisiert das im Prozeß entstandene Anlagerungsprod.; c) es spaltet schließlich von dem enolisierten Anlagerungsprod. ein Molekül Säure ab. Die Wrkg. des Katalysators ist von der seiner Basizität abhängig. Infolgedessen wirkt eine Zugabe von freier Säure schädlich auf die Ausbeute; diese sinkt proportional der zugesetzten Säuremenge; bei genügender Zugabe von Säure kann man die Ausbeute auf Null herunterdrücken. Die Wrkg. der tertiären Basen ist ihrer Stärke direkt proportional. Daher ist es möglich, auf Grund der Ausbeute an Zimtsäure die relative Stärke der Base zu bestimmen. Ferner ist die Ausbeute von der Menge der Base abhängig; je stärker die Base, eine um so kleinere Menge derselben ist zur Erreichung der maximalen Ausbeute nötig. Bei weiterer Vergrößerung dieser Menge sinkt die Ausbeute. Vf. stellt auf Grund der angeführten Verss. ein Reaktionsschema der PERKINSchen Synthese auf. Danach zerfällt die Rk. in 5 Phasen: 1. Enolisierung des Säureanhydrids; 2. Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säureanhydrids; 3. Enolisierung des Anlagerungsprod.; 4. Abspaltung einer Säuremolekel von dem enolisierten Anlagerungsprod.; 5. Umlagerung der durch die Säureabspaltung entstandenen Rumpfmolekel:



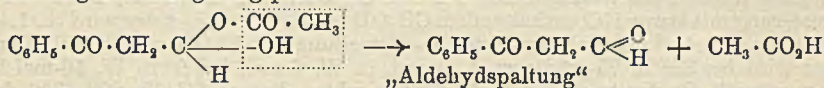
Die Enolisierung des Säureanhydrids hängt von der wechselnden Valenzbeanspruchung der Radikale ab, die mit der akt. Methylengruppe des Säureanhydrids verbunden sind. Da die Methylgruppe mehr Affinität beansprucht als das H-Atom (MERERWEIN, C. 1920. I. 153), so haben die H-Atome der Methylgruppe im Propionsäureanhydrid weniger Affinität zur Verfügung als die H-Atome der Methylgruppe des Essigsäureanhydrids, sind darum beweglicher als die letzteren u. werden infolgedessen auch leichter zum Sauerstoff hinüberspringen u. die Enolform bilden, d. h. Propionsäureanhydrid wird sich leichter enolisieren als Essigsäureanhydrid u. aus demselben Grunde wird sich Phenyllessigsäureanhydrid bedeutend leichter enolisieren als Propionsäureanhydrid. Da aber nun nach Ansicht des Vfs. die Ausbeute an Säure bei der PERKIN-

schen Synthese hauptsächlich von dem Grade der Enolisierung des Säureanhydrids abhängt, muß bei Benutzung von 2 verschiedenen Säureanhydriden unter sonst gleichen Bedingungen die spezif. Enolisierungsfähigkeit des betreffenden Säureanhydrids in der Ausbeute zum Ausdruck kommen; die experimentellen Ergebnisse des Vfs. stimmen hiermit überein; so gibt Propionsäureanhydrid etwa 2-mal so gute Ausbeuten wie Essigsäureanhydrid. — Die Anlagerung des Aldehyds an die Enolform des Säureanhydrids steht in Übereinstimmung mit dem Satz von SCHEIBLER (C. 1926. I. 910), daß das Wesen der Kondensationen von Carbonylverb. in der Anlagerung der Ketoform der einen Komponente an die Enolform der anderen Komponente besteht. Auch läßt sich eine weitgehende Analogie zwischen dem Reaktionsmechanismus der CLAISEN-schen Zimtsäureestersynthese u. dem Reaktionsmechanismus der PERKINSchen Synthese ziehen. Auch die Beweglichkeit des H-Atoms in der Aldehydgruppe ist von großem Einfluß. Der *Dimethylaminobenzaldehyd*, bei dem nach STAUDINGER (C. 1913. II. 2122) das H-Atom sehr viel fester gebunden sein muß als beim Benzaldehyd, liefert wesentlich schlechtere Ausbeuten an ungesätt. Säure wie Benzaldehyd. Es ist nun auch verständlich, warum die Aldehyde, nicht aber die Ketone diese Kondensation eingehen: diese Ketone besitzen eben kein leicht abdissoziierendes H-Atom wie die meisten Aldehyde in der Aldehydgruppe es haben. Da die Anile auch ein bewegliches H-Atom besitzen, lassen sich die Aldehyde durch Anile ersetzen. — Die Säureabspaltung kann auf 2 verschiedene Weisen stattfinden; bei stark enolisierend wirkenden Katalysatoren:



$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{CH} \quad \text{H}$ „Säurespaltung“

Die 2. Art der Spaltung tritt ein, wenn der Katalysator zu schwach bas. ist, um eine Enolisierung des Anlagerungsprod. hervorzurufen:



Der hierbei entstehende Benzoylacetalddehyd ist wenig beständig; er bildet die Quelle für Verharzungsprod., die man bei der PERKINSchen Synthese erhält u. die sich in besonders großer Menge bilden, wenn die Kondensation von Säureanhydrid u. Aldehyd mittels einer schwachen Base wie Pyridin vorgenommen wird. — Auch Alkalisalze schwacher anorgan. Säuren ermöglichen die Bldg. von Zimtsäuren aus Säureanhydriden u. Aldehyden, so z. B. Pottasche, Soda, Trinatrium- u. -kaliumphosphat u. a. mehr. Mit Pottasche z. B. erhält man in 15 Minuten fast dieselbe Ausbeute wie mit Natriumacetat in 8 Stdn. (Helv. chim. Acta 11. 977—1003. 1/12. 1928. Riga u. Zürich, UNIV.)

AMMERLAHN.

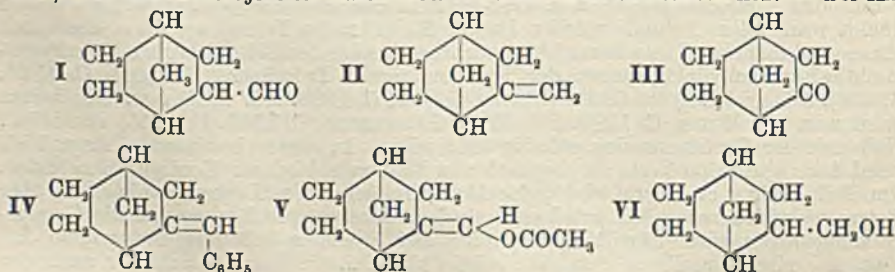
G. Vavon und P. Peignier, *Über die Hexahydro-o-phthalsäuren*. Nach der ebenen Cyclohexanformel von BAEYER kann die *cis-Hexahydro-o-phthalsäure* nicht in opt. Antipoden spaltbar sein, wohl aber nach den nicht ebenen Formeln von SACHSE, so lange man diese als starr ansieht. WERNER u. CONRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3046) konnten die Säure auf keine Weise spalten, u. auch spätere Vers. sind erfolglos gewesen. Vif. haben den *Monomethylester* mittels Chinins gespalten, die l-Form isoliert u. verseift. Die Drehung verminderte sich parallel mit der fortschreitenden Verseifung, u. schließlich resultierte die völlig inakt. *cis*-Säure. Ebenso wurde das *Monoamid* gespalten u. die l-Form in das *Imid* übergeführt, welches wieder inakt. war. Diese Befunde würden für die BAEYERsche Formel sprechen, aber auch diese wird manchen Tatsachen nicht gerecht, so bereits der Bldg. des *trans-Hexahydro-o-phthalsäureanhydrids*, ferner der Existenz von 2 Dekalinen (HÜCKEL, C. 1925. I. 956), 3 Dicyclohexylen (SCHRAUTH u. GÖRIG, C. 1923. III. 1314) usw. Am besten wird man mit MOHR (C. 1919. III. 38) u. BÖESEKEN (C. 1922. III. 255) annehmen, daß sich der Cyclohexanring ständig deformiert. In einem bestimmten Augenblick wird dann eine reine Verb. ein Gemisch von Moll. verschiedener Konfiguration bilden. Im Falle obiger *cis*-Säure wird jedes Mol. eine besondere Drehung aufweisen, aber jedem rechtsdrehenden Mol. wird ein linksdrehendes entsprechen, so daß die Gesamtdrehung 0 sein wird. Der Ring deformiert sich zwischen äußersten Grenzen, so daß eine *cis*- oder *trans*-Form stets eine solche bleibt u. die Isomerenzahl der nach der

ebenen Formel zu erwartenden gleichkommt. Die Beweglichkeit des Ringes kann vermindert oder aufgehoben werden, wenn die beiden Substituenten sich anziehen oder abstoßen, ferner durch eine Brücke (Campher) oder einen Ring (trans-Anhydrid oder -Imid).

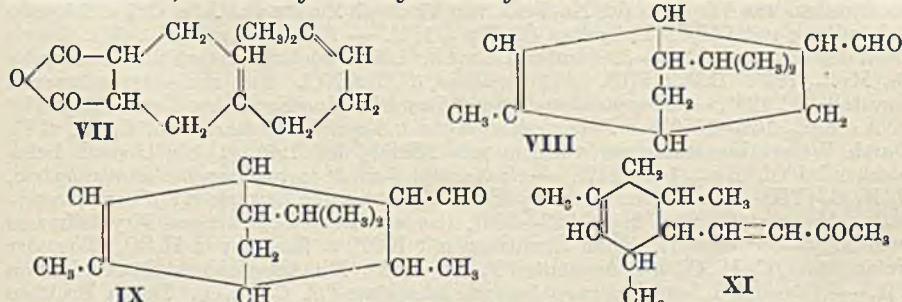
Versuche. *cis-Hexahydro-o-phthalsäuremonomethylester.* Durch Hydrieren von Phthalsäuremonomethylester in Eg. (+ Pt). Kryställchen aus verd. A., dann Bzl.-Pae., F. 68,5—69°. Spaltung mit Chinin in A. Nach Einengen erhält man ein Salz, welches nach 4-maligem Krystallisieren aus 50%_{ig}. A. opt. rein ist u. F. 141,5—142°, $[\alpha]_{578} = -136,5^\circ$ in A. zeigt. Daraus durch Zerlegen mit NaOH u. Entfernen des Chinins mit Chlf. den *l*-Ester, F. 48—49°, $[\alpha]_{578} = -6,67^\circ$ in A. Die Verseifung desselben mit NaOH in k. 70%_{ig}. A. wurde durch paralleles Titrieren u. Polarisieren quantitativ verfolgt. — *cis-Hexahydro-o-phthalsäuremonoamid.* Säure durch Erwärmen mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ in das Anhydrid überführen, nach Entfernen des $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ in konz. NH_4OH gießen, Überschuß des letzteren absaugen, mit Säure fällen. Krystalle. Spaltung mit Chinin in A. liefert auf Zusatz von Ä. ein Salz von F. 149—150° (Zers.), $[\alpha]_{578} = -128^\circ$ in A. Daraus wie oben das *l*-Amid, Krystalle, F. gegen 165° (Zers.), $[\alpha]_{578} = -15,4^\circ$. — *cis-Hexahydro-o-phthalimid.* Aus dem rac. oder *l*-Amid bei 190 bis 200° (1 Stde.). Aus A., F. 134,5—135°, inakt. Liefert mit alkoh. NaOH ein *l*. Na-Salz, welches durch Ä. in Nadeln fällt u. durch verd. Säure in das Imid zurückverwandelt wird. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 293—99. März.) LINDENBAUM.

G. Vavon und P. Peignier, cis-trans-Isomerie und sterische Hinderung. VIII. *Saure Hexahydro-o-phthalsäuremethylester.* (VII. vgl. C. 1928. II. 981.) Nach den bisherigen Unters. sollte der *cis-Hexahydro-o-phthalsäuremonomethylester* langsamer verestert u. verseift werden als sein *trans-Isomeres*. Dies konnte experimentell bestätigt werden. — Darst. des *cis-Esters* vgl. vorst. Ref. Darst. des *trans-Esters* durch 3-std. Erhitzen der *cis*-Säure mit 2 Teilen konz. HCl im Rohr auf 180°, Überführen der erhaltenen *trans*-Säure [aus W., F. 213—218° (Zers.)] mittels $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ in das Anhydrid (F. 142°) u. kurzes Kochen des letzteren mit 4 Teilen CH_3OH . Aus Bzl.-Pae., F. 95—96°. — Veresterung mit etwas HCl enthaltendem CH_3OH bei 39°. Der *cis*-Ester wird ca. 1,4-mal langsamer verestert als der *trans*-Ester. — Verseifung mit NaOH oder KOH. Der *cis*-Ester wird bei 39° in 75-grädigem A. 5-mal, in W. 6-mal, bei 0° in W. 10-mal langsamer verseift als der *trans*-Ester. (Bull. Soc. chim. France [4] 45. 299—302. März. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

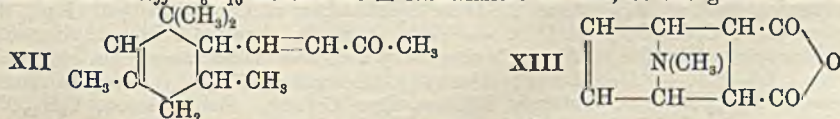
Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. III. Mitt. *Synthese von Terpenen, Camphern, hydroaromatischen und heterocyclischen Systemen.* (Mitarbeitet von Wolfgang Lübbert, Erich Naujoks, Franz Querberitz, Karl Röhl, Harro Segeberg.) (II. vgl. C. 1929. I. 2061.) Unter Anwendung ihrer Methode der Anlagerung von Chinonen, ungesätt. Aldehyden, ungesätt. Säuren u. deren Anhydriden an „Diene“ haben Vff. eine weitere Anzahl verschiedener Verb. synthetisiert. — Zur bequemeren Darst. des von v. HINTIKKA u. G. KOMPPA (C. 1918. II. 369) synthetisierten *Norcamphers* (III) wurde zunächst versucht, diesen aus *2,5-Endomethylen-cyclohexylidenmethan* (*Norcamphen*) (II) durch Ozonspaltung oder durch Behandlung von *2,5-Endomethylenhexahydrobenzaldehyd* (I) mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$, H_2O -Abspaltung u. folgender Einw. von Ozon auf das entstehende *Phenylnorcamphen* (IV) zu gewinnen; diese Verss. führten jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis. Dagegen ließ sich I leicht in das *Enolacetat des Norcamphenilanaldehyds* (V) überführen u. aus diesem durch Spaltung mit Ozon III bequem herstellen. Zur Synthese von II wurde I in den *Alkohol VI* übergeführt, der sich nach TSCHUGAEFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3332) über den *Xanthogenester* durch trockene Dest. in II überführen ließ. — Bei An-



lagerung von Maleinsäureanhydrid an *Myrcen* entstand das *Anhydrid der 4-Isohexenyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure* (VII), dessen freie Säure mit HBr zur *1,1-Dimethyloctahydronaphthalin-6,7-dicarbonsäure* isomerisiert wurde. Bei der Hydrierung von VII lagerte sich unter Auflösung der Doppelbindung in der Seitenkette die sich hierbei bildende *4-Isohexenyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure* in die *trans-Form* um. — Bei den Anlagerungsvers. von Acrolein u. Crotonaldehyd an Diene bildeten sich aus 2,3-Dimethylbutadien u. Acrolein *3,4-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd*, aus Isopren u. Crotonaldehyd *3,6-Dimethyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd*, sowie aus Butadien u. Crotonaldehyd *6-Methyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd*. *Myrcen* u. Crotonaldehyd traten zum *6-Methyl-3-isohehexenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd* zusammen, u. ebenso lieferte α -Phellandren mit Acrolein bzw. Crotonaldehyd bicycl. Systeme, VIII bzw. IX, mit aus 2 Gliedern bestehenden Kohlenstoffketten. Zum Beweis der Anlagerung der Aldehyde an die Diene in 1,4-Stellung wurde der durch Hydrierung von 6-Methyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd erhaltene *Hexahydro-o-toluyaldehyd* an der Luft zu einer Säure oxydiert, die sich als ident. mit der *trans-Hexahydro-o-toluylsäure* erwies. Bei der Anlagerung von Crotonaldehyd an Cyclopentadien bildete sich ein Gemisch der cis- u. trans-Formen des *2,5-Endomethylen-6-methyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyds*, die sich über die Semicarbazone trennen u. über die entsprechenden Hexahydroverbb. in die beiden raumisomeren *2,5-Endomethylenhexahydro-o-toluylsäuren* überführen ließen. — Die Rk.



von Crotonaldehyd mit *1,3-Dimethylbutadien*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (X) führte zu einem *2,4,6-Trimethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd*, der sich mit Aceton zu einem „*Pseudoiron*“ (XI) kondensierte. In derselben Weise lieferte die Addition von 1,1,3-Trimethylbutadien einen Aldehyd, der mit Aceton ein *Methyl- β -iron* (XII) bildete. — Zur Charakterisierung von X, das auf Grund seiner Bldg. aus dem Glykol $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ die Struktur eines 1,1-Dimethylbutadiens zu besitzen schien, wurde mit KMnO_4 oxydiert u. als Spaltprodd. ließen sich Ameisensäure, Essigsäure u. Brenztraubensäure nachweisen. Bei der katalyt. Hydrierung ging X in ein Hexen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ über, das sich in ein Dibromid verwandeln ließ, aus dem bei Behandlung mit Chinolin unter Abspaltung von 2 HBr X regeneriert wurde. Zur einwandfreien Feststellung der Identität bzw. Verschiedenheit der Diene bewährte sich die Kondensation mit Maleinsäureanhydrid. So reagierte X unter Bldg. von *3,5-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid*; der von C. HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 302) durch Dest. von 2-Methyl-2,4-diaminopentaphosphat erhaltene *KW-stoff* C_6H_{10} konnte als X identifiziert werden, u. das gleiche ließ sich



für den von KYRIAKIDES (C. 1914. I. 1928) aus Äthylidenaceton u. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ gewonnenen *KW-stoff* C_6H_{10} feststellen. Der von SAYTZEW (LIEBIGS Ann. 185 [1877]. 156; LJUBARSKI, C. 1900. II. 29) aus Aceton u. Allylbromid erhaltene *KW-stoff* C_6H_{10} , dem die Konst. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ zugeschrieben wurde, erwies sich ebenfalls als ident. mit X. Auch andere Diene ließen sich durch Anlagerung an Maleinsäureanhydrid charakterisieren. — Bei heterocycl. Dienen gelang die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid im Falle des N-Methylpyrrols, das ein Prod. der Formel XIII lieferte, das in seiner Struktur eine gewisse Ähnlichkeit mit den Tropaalkaloiden verriet.

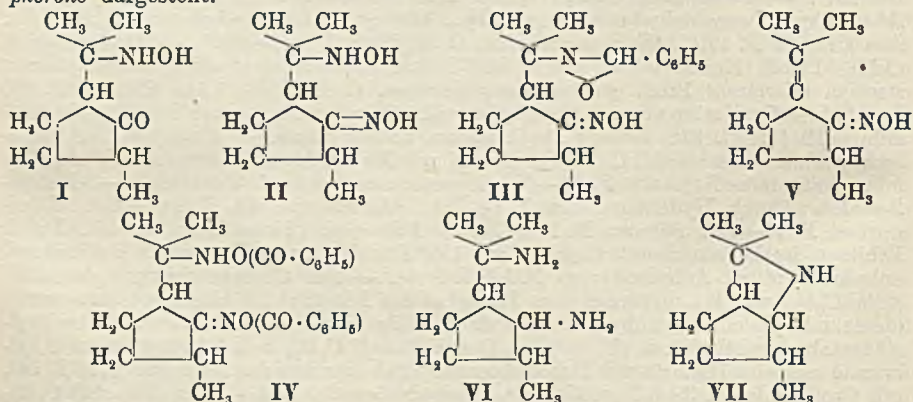
Versuche. *Semicarbazone des Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyds*, F. 142°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A., F. 160,5°. — *Trimerer Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyd*, (C₈H₁₂O)₃. Aus der monomeren Verb. (I) durch Stehenlassen im Eisschrank. Aus Acetonitril weiße Krystalle, F. 178—179°. — *enol-Norcamphe-nilanaldehydacetat*, C₁₀H₁₄O₂ (V). Aus I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Kp.₁₆ 109—111°. — *Semicarbazone des Norcamphers*, C₈H₈ON₃. Durch Zers. einer Lsg. des vorigen in Bzl. mit Ozon u. Überführen des gebildeten Oles (Kp.₁₆ 75 bis 80°) in das Semicarbazon. Aus A. F. 196—197°. — *Norcampfer*, C₇H₁₀O (III). Durch Zers. des Semicarbazons mit Oxalsäure u. Wasserdampfdest. F. 91—92°. — *Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohols*, C₁₀H₁₈O₂. Aus I durch Hydrieren nach SKITA in Eg. oder aus V durch Red. nach PAAL. Kp.₁₃ 103—104°. Wasserklares Öl von angenehmem Geruch. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohol*, C₈H₁₄O (VI). Durch Verseifen des vorigen mit methylalkohol. KOH. Dicke Fl., Geruch nach Amylalkohol u. Pfefferminz. Kp.₁₀ 101—102°. *Phenylurethan*, C₁₅H₁₈O₂N. Aus Lg. F. 118 bis 119°. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzyljodid*, C₈H₁₃J. Aus VI durch Erhitzen mit HJ. Farblose bewegliche Fl., Kp.₁₄ 107—109°. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzyltrimethylammoniumjodid*, C₁₁H₂₂NJ. Aus vorigem mit Trimethylamin. Aus A. Nadeln, F. 266—267°. — *Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylmethylamin*. Aus vorigem mit Ag-Oxyd. Leichtfl. Öl. Kp. 182°. *Pikrat*, C₁₆H₂₀O₇N₄. Aus A. F. 172°. — *Xanthogensäureester von VI*. Aus der Na-Verb. von VI durch Zusatz von Ä. u. CS₂ u. folgende Behandlung mit CH₃J. Hellgelbes Öl, Kp.₁₅ 182°. — *Norcampferen*, C₈H₁₂ (II). Durch Dest. des vorigen bei 200—220° unter n. Druck. Leicht flüchtiges, stark lichtbrechendes Öl, Kp.₇₅₅ 123°. D.¹³₄ 0,8789. *Nitroschlorid*, C₈H₁₂ONCl. Aus Essigester glänzende Krystalle, F. 125°. — *Phenylendomethylen-2,5-cyclohexylcarbinol*. Aus I mit C₆H₅MgBr in Ä. Kp.₂₀ 162—165°. — *Phenylendomethylen-2,5-cyclohexyldienmethan*, C₁₄H₁₆ (IV). Durch Wasserabspaltung aus vorigem mit KHSO₄ bei 190°. Leichtfl. stark lichtbrechendes Öl, Kp.₁₅ 145—147°. — *Isohexenyl-4-cis-Δ⁴-tetrahydrophthal säureanhydrid*, C₁₄H₁₈O₃ (VII). Aus Maleinsäureanhydrid u. Myrcen durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Viscoses Öl vom Kp.₁₂ 202—206°, das zu einer wachsartigen Krystallmasse vom F. 34—35° erstarrt. Beim Erwärmen mit KOH u. Zusatz von H₂SO₄ Bldg. der freien Säure, C₁₄H₂₀O₄, aus Acetonitril F. 122—123°. Mit Acetylchlorid Rückbldg. von VII. — *Dimethyl-1,1-octahydronaphthalindicarbonsäure-6,7*, C₁₄H₂₀O₄. Durch Erhitzen der vorigen Säure mit wss. HBr im Rohr auf 100°. Aus W. F. 206—207°. KMnO₄ wirkt erst nach mehrstündigem Stehen ein, von Ozon wird die Säure nicht angegriffen. *Anhydrid*, C₁₄H₁₈O₃. Mit Acetylchlorid. Aus Acetonitril, F. 215—217°. — *Anhydrid der Isohexyl-4-cis-Δ⁴-tetrahydrophthal säure*, C₁₄H₂₀O₃. Aus VII durch Hydrierung (+ Pd). Kp.₁₁ 207°. Aus Pae. blättenartige Krystalle, F. 42°. — *Isohexyl-4-trans-Δ⁴-tetrahydrophthal säure*, C₁₄H₂₀O₄. Durch Erhitzen der cis-Säure mit HBr im Rohr bei 100°. Aus W. Nadeln, F. 169—170°. — *Δ⁴-Tetrahydrobenzol-1,2-dicarbon-4-propion-säure*, C₁₁H₁₄O₆. Durch Ozonspaltung von VII über das Ozonid, das im Wasserdampfstrom zers. wurde. Wasserklarer saurer Sirup. *Pb-Salz*, C₂₂H₂₂O₁₂Pb₃. — *Methyl-6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₈H₁₂O. Durch Erhitzen von Butadien u. Crotonaldehyd im Einschlußrohr auf 150°. Wasserhelles Öl, Kp.₂₂ 75°, Kp.₃₈ 83°. *Semicarbazon*, C₉H₁₅ON₃. F. 168°. — *Dimethyl-3,6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₉H₁₄O. Aus Isopren u. Crotonaldehyd. Kp.₂₅ 92—93°. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₇ON₃. F. 179—180°. — *Trimethyl-2,4,6-Δ⁴-tetrahydrobenzaldehyd*, C₁₀H₁₆O. Aus 1,3-Dimethylbutadien u. Crotonaldehyd. Kp.₁₂ 81—82°. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₉ON₃, F. 183°. — *Trimethyl-3,4,6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₁₀H₁₆O. Aus 2,3-Dimethylbutadien u. Crotonaldehyd. Kp.₁₂ 89°. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₉ON₃, F. 181°. — *Verb.* C₁₁H₁₈O. Aus 1,1,3-Trimethylbutadien (aus Mesityloxid u. CH₃MgJ) u. Crotonaldehyd. Wasserhelles, angenehm riechendes Öl, Kp.₁₈ 93—95°. — *Methyl-3 (4?)-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₈H₁₂O. Aus Isopren u. Acrolein. Kp.₁₀ 63—64°. Intensiv blätternartiger Geruch. *Semicarbazon*, C₉H₁₅ON₃, F. 146°. — *Dimethyl-3,4-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₉H₁₄O. Aus 2,3-Dimethylbutadien u. Acrolein. Intensiv nach Blättern riechendes Öl, Kp.₁₀ 79°. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₇ON₃, F. 172°. — *Dimethyl-2,4 (3,5?)-Δ³ (Δ⁴?)-tetrahydrobenzaldehyd*, C₉H₁₄O. Aus 1,3-Dimethylbutadien u. Acrolein. Grasartig riechende, farblose Fl., Kp.₁₀ 71—73°. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₇ON₃, F. 174°. — *Methyl-6-isohexenyl-3-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, C₁₄H₂₂O. Aus Myrcen u. Crotonaldehyd. Wasserhelles Öl, Kp.₁₂ 143—144°. — *Aldehyd* C₁₃H₂₀O. Aus Myrcen u. Acrolein. Fruchtartig riechendes Öl, Kp.₁₇ 134—136°. — *Aldehyd* C₁₄H₂₂O (VIII). Aus α-Phellandren u. Acrolein. Farbloses Öl, Kp.₁₂ 128—130°. — *Aldehyd* C₁₄H₂₂O (IX). Aus α-Phellandren u. Crotonaldehyd. Kp.₁₈ 143—144°. —

Aldehyd $C_{15}H_{18}O$. Aus Zimtaldehyd u. 1,3-Dimethylbutadien. Kp.₁₆ 156—158°. — *Hexahydro-o-toluyaldehyd*, $C_8H_{14}O$. Durch Hydrierung von 6-Methyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd (+ Pd). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von intensivem Pfefferminzgeruch, Kp.₁₁ 61—62°. *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$. F. 155°. — *trans-Hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$. Durch Oxydation des vorigen an der Luft. F. 52°. *Anilid*, $C_{14}H_{19}ON$, F. 151°. *Amid*, $C_8H_{15}ON$. F. 175—176°. — *Säure* $C_8H_{12}O_2$. Aus Butadien u. Crotonsäure. Farblose Krystalle, F. 68°. Bei der Red. (+ Pd) Bldg. der vorigen vom F. 52°. — *Säure* $C_{11}H_{18}O_2$. Aus 1,1,3-Trimethylbutadien u. Crotonsäure. Kp.₁₄ 166—168°. F. 88,5 bis 89°. — *Säure* $C_{10}H_{16}O_2$. Aus 1,3-Dimethylbutadien u. Crotonsäure. Kp.₁₄ 134°, F. 98°. — *Verb.* $C_{10}H_{12}O_6$. Aus Sorbinsäure u. Maleinsäureanhydrid. Aus W. weiße Krystalle, Zers. bei 198° unter Aufschäumen. — Bei der Rk. von Sorbinsäureäthylester u. Maleinsäureanhydrid Bldg. einer krystallinen Verb. vom F. 117—118°. — Beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit frisch dest. Cyclopentadien auf 100° Bldg. eines Rk.-Prod., das durch fraktionierte Dest. in 4 Fraktionen getrennt wurde. Durch Lösen der einzelnen Fraktionen u. Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat u. Na_2CO_3 Isolierung von *cis-Endomethylen-2,5-methyl-6- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehydsemicarbazon*, $C_{10}H_{15}ON_3$, vom F. 158° u. der entsprechenden *trans-Verb.* vom F. 181°. Bei 2-stdg. Erhitzen auf 100° fast ausschließlich Bldg. des *cis-Aldehyds*, nach 4 Stdn. bei 150° Bldg. des *trans-Aldehyds*. Aus dem Semicarbazon der *trans-Verb.* mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom der *freie Aldehyd*, $C_6H_{12}O$ als wasserklares Öl, Kp.₄₅ 80°. — *trans-Endomethylen-2,5-methyl-6-hexahydrobenzaldehyd*, $C_8H_{14}O$. Durch Zerlegung des hydrierten *Semicarbazons* ($C_{10}H_{17}ON_3$, aus dem Semicarbazon der vorst. *trans-Verb.* durch Hydrierung [+ Pd], weiße Krystalle, F. 166,5°). Wasserklares Öl vom Kp.₁₂ 90°, das sich an der Luft schnell oxydiert. *cis-Form*, $C_6H_{14}O$. Analog aus dem hydrierten *Semicarbazon* (F. 174°). Farbloses Öl, Kp.₂₃ 85°. — *trans-Endomethylen-2,5-hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$. Aus dem *trans-Aldehyd* durch Stehenlassen an der Luft. Aus Acetonitril weiße Krystalle, F. 66°. *cis-Säure*, $C_8H_{14}O_2$. Analog aus dem *cis-Aldehyd*. Schwerfl. Öl. Kp.₁₃ 136 bis 137°. — *Pseudoiron*, $C_{13}H_{20}O$ (XI). Durch Kondensation von 2,4,6-Trimethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd mit Aceton. Kp.₂₀ 138°. *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{19}H_{25}N_2Br$. Aus CH_3OH F. 175°. *Thiosemicarbazon*, $C_4H_2N_2S$. F. 191—192°. — *Methyl- β -iron*, (XII). Durch Kondensation von 2,4,6,6-Tetramethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd mit Aceton. Farbloses Prod. *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{20}H_{27}N_2Br$. Aus CH_3OH F. 155 bis 156°. — Oxydation von 1,3-Dimethylbutadien (X) mit $KMnO_4$ nach THIELE (LIEBIGS Ann. 319 [1901]. 226) lieferte *Ameisensäure* u. *Essigsäure*. — *Dimethyl-3,5- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid*, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus X mit Maleinsäureanhydrid in Bzl. Aus Lg. feine, voluminöse Krystalle, F. 56—57°. Permanganat wird sofort entfärbt. — 2-Methyl-2-penten. Durch Hydrierung von X (+ Pd). Wasserhelles Öl, Kp. 64—65°. *Chlornitrosit*, F. 78—79°. *Nitrosat*, F. 105° (Zers.). *Dibromid*. Öl vom Kp.₆₂ 94—95°. Durch Erhitzen des Dibromids mit Chinolin auf 155° Rückbldg. von X, das mit Maleinsäureanhydrid voriges Anhydrid vom F. 56° lieferte. — Zur Charakterisierung des *KW-stoffs* C_6H_{10} von HARRIES aus dem Phosphat des 2-Methyl-2,4-diaminopentans wurde dieser mit Maleinsäureanhydrid behandelt. Bldg. des Anhydrids der 3,5-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (F. 56°). — Der *KW-stoff* C_6H_{10} von SAYTZEW (aus Allylbromid u. Aceton) lieferte mit Maleinsäureanhydrid ebenfalls das Anhydrid vom F. 56°, mit Crotonaldehyd 2,4,6-Trimethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd. — Der *KW-stoff* C_6H_{10} aus Äthylidenaceton u. $CH_3 \cdot MgJ$ lieferte mit Maleinsäureanhydrid gleichfalls das Anhydrid vom F. 56°. — Bei Charakterisierung weiterer Dien-KW-stoffe durch Maleinsäureanhydrid lieferte *Isopren 5-Methyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid* (F. 63—64°), *Piperlylen (1-Methylbutadien)* bildete *6-Methyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid* (aus Lg. F. 62°), *2,3-Dimethylbutadien 4,5-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid* (F. 78 bis 79°). *1,4-Dimethylbutadien* gab mit Maleinsäureanhydrid ein *Anhydrid* $C_{10}H_{12}O_3$, das aus Lg. in Nadeln vom F. 95—96° krystallisierte. Aus 1,1,3-Trimethylbutadien entstand ein Additionsprod. vom F. 49°. — *Verb.* $C_8H_9O_3N$ (XIII). Durch Addition von Maleinsäureanhydrid an N-Methylpyrrol. Farblose Krystalle, F. 98—99°. In den gebräuchlichen Lösungsm. ll., swl. in Pae. u. Lg. (LIEBIGS Ann. 470. 62—103. 14/5. Kiel, Univ.)

POETSCH.

G. Sanna, *Über Campherphoron*. I. *Einwirkung von Hydroxylamin*. Die von verschiedenen Autoren untersuchte Einw. von Hydroxylamin auf Campherphoron hat bis jetzt nicht zu klaren Resultaten geführt. Das einzige in der Literatur erwähnte, gut definierte Prod. ist das *Hydroxylaminodihydrocampherphoron*, das von KOENIGS u. EPPENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 810) zuerst erhalten, aber irrthümlich

als Oxim angesprochen wurde, u. dem HARRIES u. MATFUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 1343) die Konst. I erteilten. WALLACH (LIEBIGS Ann. 331 [1904]. 318) berichtet über ein durch Einw. von Hydroxylamin auf Campherphoron mit einem Überschuß von Kali erhaltenes öliges Oxim, von dem er jedoch keine Konstanten angibt. — Vf. erhält bei der Einw. von Hydroxylamin auf Campherphoron außer der Verb. I von HARRIES auch ein *Hydroxylaminnoxim* u. ein krystallisierendes, gut definiertes *Oxim*. Außerdem wird noch ein anderes Hydroxylaminderiv. beschrieben, das durch Zers. des Hydroxylaminnoxims entsteht. Die Konst. des Hydroxylaminnoxims II wird dadurch bestätigt, daß es sich in alkoh. Lsg. schnell zur Nitrosoverb. oxydiert, indem es eine intensiv azurblaue Farbe annimmt. Außerdem liefert es ein *Benzyliden-* (III) u. ein *Benzoylderiv.* (IV). Während das Hydroxylaminnoxim in krystallisiertem Zustande recht stabil ist, wandelt es sich in äth. Lsg. spontan in eine andere Verb. mit ca. 40° niedrigerem F. um. Es könnte die Bldg. eines Stereoisomeren angenommen werden, da die Verb. 4 Stereoisomere voraussehen läßt, je nach der Stellung der Oxim- u. der Hydroxylamingruppe. Jedoch zeigt die Verb. mehr das Verh. eines Oxims, für das Vf. die Konst. V annimmt. — Das Hydroxylaminnoxim wird durch Red. in eine *Diamin* (VI) überführt. Durch Dest. des Hydrochlorids dieses Diamins wird eine ölige Fl. von bas. Charakter erhalten, der vielleicht die Konst. VII zukommt. Durch die weitere Unters. dieser Basen hofft Vf. zur Darst. eines Isocampherphorons zu gelangen, dessen Existenz von KERP (LIEBIGS Ann. 299 [1898]. 233) behauptet, von WALLACH (LIEBIGS Ann. 331 [1904]. 332) bestritten wurde. Durch Abänderungen der HARRIESschen Rk.-Bedingungen für die Darst. des Hydroxylaminnoxims erhält Vf. ein festes krystallin. *Oxim*, F. 95°, das verschieden von dem Oxim von KERP (l. c.) ist, das dieser als Oxim des Isocampherphorons betrachtet, u. das bei 82° schm. Ob es aber ein Stereoisomeres des KERPschen Isocampherphoronoxims ist, oder ein Oxim des Campherphorons, entscheidet Vf. noch nicht. Außer diesen Verbb. wurde das *Semicarbazon des Hydroxylaminodihydrocampherphorons* dargestellt.



Versuche. *Hydroxylaminodihydrocampherphoron*, nach HARRIES dargestellt (l. c.). Aus PAe. prismat. Krystalle, F. 120°. — *Oxalat*, F. 154°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, aus wss. Methanol prismat. Krystalle, Zers. ohne zu schmelzen bei 190°. Durch Auflösen des Hydroxylaminodihydrocampherphorons in HNO_3 (D. 1,16) u. tropfenweises Zufügen von konz. HNO_3 (D. 1,4) zur abgekühlten Lsg. entsteht ein *Nitroderiv.*, das gegen 50° schmilzt u. sich schnell zers. unter Bldg. eines Öls, das schwach nach Pfefferminz riecht. — *Campherphoronnoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$, durch Einw. einer h. konz. wss. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid auf eine alkoh. Lsg. von Campherphoron u. nachfolgendes Zufügen der berechneten Menge Soda. Aus A. Nadeln, F. 95°. Ll. in A., l. in Ä., swl. in PAe. Wird durch w. verd. H_2SO_4 zers. — *Hydroxylaminnoxim des Campherphorons*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ (II), aus Campherphoron u. freiem Hydroxylamin in Methanol. Aus h. A. Prismen, F. 160°. Das Hydroxylaminnoxim zers. sich beim Aufbewahren in Lsg. Dabei bildet sich ein Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ (V), F. 115°. — *Benzylidenderiv. des Campherphoronhydroxylaminnoxims*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (III), aus II mit Benzaldehyd. Aus Ä. + PAe. durchscheinende Prismen, F. 145°. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ (IV), aus II mit Benzoylchlorid. Aus Essigester kleine Prismen, die sich bei 160° bräunen

u. bei 168° unter Zers. schmelzen. — *Diaminoderiv.*, $C_6H_{20}N_2$ (VI), durch Red. von II mit Na + A., Kp. 108—111°; D. 1,486. L. in verd. Säuren, wird durch Alkali wieder gefällt. (Gazz. chim. Ital. 59. 232—43. April. Cagliari, Univ.) FIEDLER.

Douglas Vernon Nelmar Hardy, *Die Einführung der Triphenylmethylgruppe in Phenole*. II. (I. vgl. BOYD u. HARDY, C. 1928. I. 2612.) Phenole u. Phenoläther lassen sich auf Grund ihres Verh. gegen Triphenylcarbinol in Eg. + H_2SO_4 (Rk. von BAEYER u. VICCIGER) in 3 Gruppen einteilen. Die 1. Gruppe kondensiert sich mit Tr.OH [Tr. im Text = Triphenylmethyl, in Formeln = $(C_6H_5)_3C$]; hierzu gehören *Phenol* u. seine Äther, *o-Kresol* u. seine Äther, *Brenzcatechin*, *Guajacol*, *Veratrol*, *Resorcin* u. sein *Dimethyläther*, *Pyrogallol* u. sein *Trimethyläther*, *Thymol*, α - u. β -*Naphthol*. Die 2. Gruppe bewirkt Red. von Tr.OH zu TrH u. umfaßt *p-Kresol* u. seine Äther, *m*- u. *p-Chlorphenol* u. *Hydrochinondimethyläther*; *o-Chlor*- u. *o-Bromphenol* stehen auf der Grenze der beiden Gruppen. Die 3. Gruppe (*o*- u. *p-Nitrophenol* u. *anisol*, *Pikrinsäure*, *Methylpikrat*, *Trichlorphenol* u. *anisol*, *Tribromphenol*) bleibt unverändert. Zusatz von Stoffen der 1. u. 2. Gruppe zu einer Lsg. von Tr.OH in Eg. + H_2SO_4 bewirkt eine tief braune Färbung, Stoffe der 3. Gruppe ändern die rötlichorange Färbung nicht wesentlich. Die Braunfärbung deutet auf die Bldg. von Zwischenprodd. aus den Ionen des Tr.-Sulfats u. dem undissoziierten Phenol. Die Tr.-Gruppe tritt meist in *p* zu OH oder OCH_3 , gelegentlich auch in *o*. Entgegen SCHORIGIN (C. 1929. I. 386) können auch 2 Tr.-Reste eingeführt werden; dies wurde bei α -Naphthol u. Resorcindimethyläther beobachtet. — Bzgl. des Rk.-Mechanismus läßt sich noch nichts Definitives aussagen.

Versuche. In den meisten Fällen wurden 6 g Tr.OH u. 6 g des zu untersuchenden Phenols oder Phenoläthers in 60 ccm Eg. durch Erwärmen gel. u. mit 10 g H_2SO_4 versetzt. — *4-Äthoxytriphenylmethan*, $C_{27}H_{24}O$. Aus Phenetol. F. 191° (aus Bzl.-A.). Wl. in Eg., A., ll. in Bzl. Mit Eg. + HJ entsteht 4-Oxytetraphenyläthan. — *3,4-Dioxytetraphenylmethan*. Aus Brenzcatechin. Nadeln aus Aceton oder Toluol. F. 262°. — *Guajacol* liefert ein Gemisch von *3-Oxy-4-methoxy*- u. *4-Oxy-3-methoxytetraphenylmethan*, das mit HJ + Eg. in *3,4-Dioxytetraphenylmethan* übergeht. *3,4-Dimethoxytetraphenylmethan*. Aus Veratrol. Prismen aus Eg. F. 170°. — *2,4-Dioxytetraphenylmethan*. Aus Resorcin. Krystalle aus Aceton. F. 268°; beim Eintauchen in ein auf 250° erhitztes Bad schm. es bis ca. 280° nicht. — Aus Resorcindimethyläther entstehen *2,4-Dimethoxytetraphenylmethan* (Krystalle aus Bzl.-A., F. 180°) u. *1,3-Dimethoxy-4,6-bistriphenylmethylbenzol*, $C_{40}H_{38}O_2$ (Krystalle aus Bzl.-A., F. 271°, zll. in Bzl., sonst wl.). — *3,4,5-Trioxytetraphenylmethan*, $C_{25}H_{20}O_3$. Aus Pyrogallol. Prismen mit 2 C_3H_6O aus Aceton. F. 255° (Zers.). Wl. in A., Bzl., ll. in h. Aceton. — *3,4,5-Trimethoxytetraphenylmethan*, $C_{28}H_{26}O_3$. Aus Pyrogalloltrimethyläther. Nadeln aus Eg., F. 178°. — α -*Naphthol* gibt *4-Triphenylmethyl-1-naphthol*, $C_{25}H_{22}O$ (Prismen mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$ aus A., F. 204—204,5°) u. *2,4-Bistriphenylmethyl-1-naphthol*, $C_{48}H_{36}O$ (Pulver aus wss. Aceton, F. 235—236°). — β -*Naphthol* gibt *1-Triphenylmethyl-2-naphthol*, $C_{29}H_{22}O$, Krystalle aus A., F. 228°. — *4-Oxy-2-methyl-5-isopropyltetraphenylmethan*, $C_{20}H_{28}O$. Aus Thymol. Existiert in 2 Formen; krystallisiert aus Methanol in Nadeln, F. 106—107°, die beim Erhitzen über den F. erstarren u. bei 157° wieder schm., beim Umkrystallisieren der hochschm. Form aus Methanol erhält man wieder die niedrigschm. Ll. außer in k. W. — *3-Chlor-4-oxytetraphenylmethan*, $C_{25}H_{16}OCl$. Aus *o-Chlorphenol*, neben TrH. Nadeln aus Ä.-PAc. F. 193,5°. Ll. in A., Bzl., Eg. — *3-Brom-4-oxytetraphenylmethan*, $C_{25}H_{16}OBr$. Aus *o-Bromphenol*, neben TrH. Krystallpulver aus A. F. 186—187°. — Verss. mit *m*- u. *p-Chlorphenol*, *p-Kresol*, *p-Tolylmethyläther*, *p-Tolyläthyläther*, *Methylsalicylat* vgl. Original. — *4-Äthoxy-3-methyltetraphenylmethan*, $C_{25}H_{26}O$. Aus *o-Tolyläthyläther*, Tr.OH u. H_2SO_4 in Eg. oder aus *3-Methyltetraphenylmethan-4-diazoniumsulfat* [aus dem Amin, H_2SO_4 u. Amylnitrit]; F. 106—107° (Zers.). Durch Kochen mit absol. A. Prismen aus Bzl., A. F. 144°. Wl. in A., Eg., ll. in Bzl. — *4-Amino-3-methyltetraphenylmethan*. Aus Tr.OH, *o*-Toluidin, konz. HCl u. Eg. Pulver aus CCl_4 . F. 216—217°. Die Diazoverb. (s. o.) gibt mit $CuCl + HCl$ *4-Chlor-3-methyltetraphenylmethan*, $C_{26}H_{21}Cl$, bräunliche Krystalle aus Eg., F. 160°. — *9,9-Diphenylfluoren*. Aus 9-Phenyl-9-*oxyphenylfluoren* durch Kochen mit HJ + Eg. F. 145° (aus A.). — *Diphenyl-4-oxytriphenylmethan*, $C_{31}H_{24}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Diphenyldiphenylcarbinol u. Phenol in Eg. mit H_2SO_4 oder aus Diphenyldiphenylchlormethan u. sd. Phenol. F. 183° (aus Eg.). — Verss. über die Bldg. von Tr.OH durch Einw. von H_2SO_4 u. von Tr.H durch Einw. von HJ + Eg. auf einige Tetraarylmethanderivv. (s. Original) zeigen, daß die Rk.

von BAEYER u. VILLIGER umkehrbar ist. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1000 bis 1011. Southampton, Univ. Coll.) OSTERTAG.

Oscar L. Brady und Navnitlal Mohanlal Chokshi, *Die Isomerie der Oxime*. 34. Mitt. *Die Dissoziationskonstanten isomerer Oxime und ihr Einfluß auf die Bildung der Isomeren in alkalischer Lösung*. (33. vgl. C. 1928. I. 2404.) Vff. ermitteln die Dissoziationskonstanten der α - u. β -Formen einiger aromat. Oxime durch Best. der Verteilung zwischen W. u. Bzl. bei 25°. Entsprechend den Beobachtungen von BRADY u. GOLDSTEIN (C. 1926. II. 2569) ergibt sich, daß isomere Oxime, die bei der Oximierung des Aldehyds oder Ketons in alkal. Lsg. in ungefähr gleicher Menge entstehen, auch nahezu dieselbe Dissoziationskonstante aufweisen; sind dagegen die Dissoziationskonstanten sehr verschieden, so erhält man überwiegend das Oxim mit der höheren Konstante. — Die ausschließliche Bldg. von β -Oxim bei der Oximierung von aliph. Aldehyden R·CH:O ist wahrscheinlich auf den Unterschied in der Elektronenaffinität zwischen R u. CH₃; zurückzuführen. — Es wurden folgende Dissoziationskonstanten $K_a \times 10^{11}$ bestimmt: α -o-Methoxybenzaldoxim 1,45—1,60; α -m-Nitrobenzaldoxim 6,7—7,1; α -p-Nitrobenzaldoxim 10,93; α -p-Dimethylaminobenzaldoxim 0,55—0,57; Furfuraldoxim 1,33—1,46 (α -Form) bzw. 1,43—1,57 (β -Form); o-Methoxyzimtaldoxim 1,56—1,61 (α -Form) u. 0,44—0,45 (β -Form); p-Nitrobenzophenonoxim 1,21—1,59 (α -Form) u. 3,37 (β -Form), Benzophenonoxim, 0,48—0,53; Acetophenonoxim 0,33. (Journ. chem. Soc., London 1929. 946—51. Mai. London, Ralph Forster Laboratories.) OSTERTAG.

W. Dilthey und Birgit Stallmann, *Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome*. II. *Dibenzylketon*. (I. vgl. C. 1927. II. 810.) Die zweite Methylengruppe im Dibenzylketon ist zwar reaktionsfähig, es werden aber auch mit Piperidin als Kondensator n. Diäthylenkörper im allgemeinen nicht erhalten. Eine Ausnahme macht 5-Nitrosalicylaldehyd, der neben Mono- auch Diarylidenkörper liefert. — Als Endprod. der Kondensationsverss. von Aldehyden mit Dibenzylketon unter dem Einfluß von Piperidin erhält man farblose Piperidinadditionsprodd., indem jeder Äthylenkörper pro Äthylenlücke ein Mol. Piperidin enthält, entsprechend der Formel R·CH(NC₅H₁₀)·

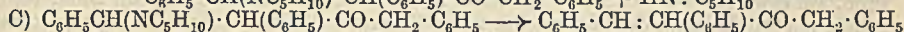
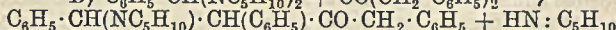
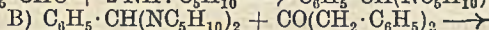
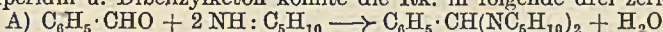
CH(C₆H₅)·CO·CH₂·C₆H₅, wobei R = C₆H₅, CH₃·O·C₆H₄, CH₂O₂·C₆H₃, CH₃, H usw.

ist. Die Prodd. sind langsam l. in k. verd. Säuren u. werden durch NH₃ unverändert wieder abgeschieden. — Die Piperidinverb. sind Gemische; die beiden Isomeren sind als die beiden, auf Grund zweier asymmetr. C-Atome der obigen Formel zu erwartenden Racemate aufzufassen. — Der Mechanismus der Piperidinkondensation ist so, daß zunächst das Piperidin mit dem Aldehyd reagiert; der Piperidinoaldehyd reagiert alsdann mit dem Keton unter Abscheidung von Piperidin u. Bldg. der Piperidinverb. des Äthylenkörpers, der dann durch Säuren unter Abspaltung des zweiten Piperidinmol. den Äthylenkörper selbst ergibt. Danach hat wahrscheinlich die früher (l. c.) beschriebene farblose *Dipiperidinverb. des Dibenzaldiphenacylsulfids* die Formel [C₆H₅·CH(NC₅H₁₀)·CH(CO·C₆H₅)₂S, während die gelbrote Piperidinverb. des Salicylaldehyd-prod. vermutlich ein Salz vorstellt.

Versuche (z. T. mit L. Neuhaus). 1,2,4-Triphenyl-1-piperidino-3-oxobutan C₂₂H₁₈O + C₅H₁₁N, (R = C₆H₅); Bldg. aus 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Dibenzylketon, 1/4 Mol. Piperidin in wenig A.; Nadeln, aus A., F. 147—148°; aus der Mutterlauge erhält man mit PAe. einen isomeren Körper, Nadeln, F. 121—122°. Beide sind l. in konz. H₂SO₄ zunächst farblos, bald Gelbfärbung; teilweise l. in k. verd. Säuren, der nicht l. Teil wird mit konz. H₂SO₄ gelb. — *Pikrat*, C₃₃H₃₂O₈N₄; gelbe Krystalle, F. 132 bis 138° (unscharf). — Entsteht auch aus Benzaldehyd, Dibenzylketon in A. beim Kochen mit wenig Piperidin. — *Benzaldipiperidin* gibt mit Dibenzylketon in A. das Isomere vom F. 121—122°. — Alle beschriebenen Piperidinaddukte geben beim Erwärmen mit Säuren (Umkrystallisieren aus h. Eg.) das *Benzaldibenzylketon*, C₂₂H₁₈O, F. 86°; l. in konz. H₂SO₄ zunächst grünlichgelb; die Farbe wird zusehends dunkler. Läßt sich auf keine Weise mit einem zweiten Mol. Aldehyd kondensieren. — 1-4'-Methoxyphenyl-1-piperidino-2,4-diphenyl-3-oxobutan, C₂₃H₂₀O₂ + C₅H₁₁N, (R = CH₃·O·C₆H₄); Bldg. mit Anisaldehyd; aus Bzl., F. 126°; aus A., das Isomere, Nadeln, F. 156°. — Gibt mit 50%ig. Essigsäure oder Weinsäure ohne Abspaltung von Piperidin eine Lsg., diese mit NH₃ die Piperidinverb.; mit verd. HCl oder H₂SO₄ keine Fällung, wohl aber mit HNO₃. — *Pikrat*, C₃₄H₃₄O₉N₄; grünliche Nadeln, F. 147—148°. — Kondensation von Dibenzylketon mit Anisaldehyd in Ggw. von wenig Piperidin in der Hitze ergab das Prod. vom F. 156°. — Alle Piperidinadditionsprodd. geben mit w. Säuren, z. B. Eg., Piperidin

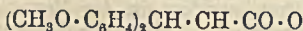
ab unter Bldg. von *Anisaldibenzylketon*, $C_{23}H_{20}O_2$; F. 101—102°; die farblosen Nadeln sind l. in konz. H_2SO_4 orange, wird allmählich dunkelrot; gibt nur beim Erwärmen in einem großen Überschuß von Piperidin die bekannten Additionsprodd. — *1-Piperidino-1-3',4'-methylendioxy-2,4-diphenyl-3-oxobutan*, $C_{26}H_{26}O_3N$ ($R = CH_2O_2 \cdot C_6H_5$), Bldg. aus Piperonal, Dibenzylketon u. Piperidin oder Piperonaldipiperidin in A. + Dibenzylketon; farblose Krystalle, F. 135—150°. Gibt mit Eg. *Piperonylidendibenzylketon*, $C_{23}H_{18}O_3$, F. 122—123°; l. in konz. H_2SO_4 mit rasch nachdunkelnder grünorange Farbe. — *1-Piperidino-1-4'-dimethylaminophenyl-2,4-diphenyl-3-oxobutan*, $C_{29}H_{34}ON_2$, [$R = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4$]; farblose Nadeln, F. 143—155°. — Abspaltung des Piperidins führte zum *p-Dimethylaminobenzaldibenzylketon*, $C_{24}H_{23}ON$; gelbe Nadeln aus Eg. oder A., F. 110°; l. in konz. H_2SO_4 dunkelgelb. — Piperidinadditionsprodd. wurden ebenfalls erhalten aus den 3 Nitrobenzaldehyden oder ihren Dipiperidinoverbb. u. Dibenzylketon. Mit Salicylaldehyd, Nitro- bzw. Bromsalicylaldehyden u. Oxynaphthaldehyd erhält man dagegen unter Mitwrgk. der anderen CH_2 -Gruppe unter W.-Abspaltung, Ringschluß zu Derivv. des *Chromons*. — Mit Zimtaldehyd entsteht kein N-haltiges Zwischenprod., sondern je nach den Versuchsbedingungen *Triphenylcyclohexanon* in seinen beiden Formen. — *Piperonaldipiperidin*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, aus 1 Mol. Piperonal + $2\frac{1}{4}$ Mol. Piperidin; aus PAe., F. 69—71°; feuchtigkeitsempfindlich. — *p-Nitrobenzaldipiperidin*, $C_{17}H_{25}O_2N_3$, aus p-Nitrobenzaldehyd u. Piperidin 1:2; schwach gelbliche Krystalle, aus PAe., F. 86—88°. — *m-Nitrobenzaldipiperidin*, $C_{17}H_{25}O_2N_3$; fast farblose Krystalle, F. 93—95°. — *o-Nitrobenzaldehyd* gibt ein *Piperinderiv.*, gelb, kristallin., F. 73—75°; zerfließt an der Luft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1603—09. 5/6.) BUSCH.

W. Dilthey, *Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome*. III. *Ein Beitrag zur Frage katalytischer Reaktionen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von Benzaldehyd, Piperidin u. Dibenzylketon konnte die Rk. in folgende drei zerlegt werden:

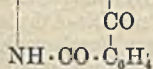


Alle angeführten Zwischenprodd. sind isolierbar, u. es ist hier erstmalig eine als katalyt. aufgefaßte Rk. in allen ihren Zwischenstufen aufgeklärt. In diesem Fall kann man Piperidin nicht gut mehr als Katalysator oder die Rk. als eine katalyt. auffassen. — Vf. bespricht die Bedeutung hiervon für eine große Reihe organ. Rkk. — Unter Erhaltung des Katalysatorbegriffes ist aber wohl mit MITTASCH der *Katalysator* als ein Stoff aufzufassen, der nicht allein eine Reaktionsbeschleunigung herbeiführen kann, sondern auch durch Vermittlung neuer Rk.-Wege eine Rk.-Folge mit mindestens 2 Zwischenprodd. einleiten kann. — Diese Betrachtungsweise führt dazu, das Augenmerk auf solche Körper als Katalysatoren zu lenken, die mit den in Rk. zu bringenden Stoffen labile u. reaktionsfähige Zwischenprodd. zu liefern imstande sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1609—12. 5/6. Bonn, Univ.) BUSCH.

Charles Robert Harington und **William Mc Cartney**, *Synthese eines Isomeren des Thyroxins und von verwandten Verbindungen*. (Vgl. C. 1929. I. 1216.) Verss. zur Darst. von Thyroxin verschiedener Tetrajodthyronine waren erfolglos. Die mit Thyroxin isomere β, β -Bis-[3,5-dijod-4-oxyphenyl]- α -aminopropionsäure, $(HO \cdot C_6H_3J_2)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (I) zeigt ebenso wie das daraus durch Abspaltung von CO_2 hervorgehende Amin keine Spur einer thyroxinartigen Wrgk. Der Blutdruckeffekt desamins ist minimal. Ferner wurden α -Amino- β, β -diphenylpropionsäure u. 3',5'-Dibrom-3,5-dijodthyronin synthetisiert. — *Bis-4-methoxyphenylmethylphthalimidomalonester*, $C_{30}H_{29}O_5N$ = $(CH_2O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot N : C_8H_7O_2$. Aus Bis-4-methoxyphenylchloromethan u. Phthalimidomalonesterkalium in Xylol bei 145°. Prismen aus A., F. 106°. Der Ester gibt nach Anfeuchten mit A. durch Einw. von KOH (1:2) auf dem Wasserbad u. Erhitzen des Rk.-Prod. auf 180—200° (13 mm) das *Anhydrid* der α -o-Carboxybenzamido- β, β -bis-4-methoxyphenylpropionsäure, $C_{25}H_{21}O_6N$ (III), Prismen aus Eg., F. 209—210°, die beim Kochen mit HJ u. Acetanhydrid in α -Amino- β, β -bis-4-oxyphenylpropionsäure, $C_{15}H_{15}O_4N$ = $(HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (II) übergeht. Nadeln aus W., erweicht bei 190—200°, F. 241° (Zers.).



III



Zll. in W., wl. in A. Enthält lufttrocken stets etwas W. — β, β -Bis-3,5-dijod-4-oxyphenyl- α -aminopropionsäure, $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$ (I). Aus II in NH_3 (D. 0,880) u. einer Lsg. von Jod in KJ. Krystallin. Pulver. F. 218° (Zers.). Swl. in

W., A. — β, β -Bis-4-oxyphenyläthylamin, $C_{14}H_{15}O_2N$. Aus II bei 290—315° unter 2 mm. Nadeln aus W., F. 207—208°. Ll. in A., fast unl. in anderen organ. Mitteln. HCl-Salz, F. 275°, sl. in W. Tribenzoylderivat, $C_{35}H_{27}O_5N$. Nadeln aus A., F. 200°. — Durch Jodierung der Base entsteht β, β' -Bis-3,5-dijod-4-oxyphenyläthylamin, $C_{14}H_{11}O_2NJ_4$. Nadeln aus wss. NH_3 , F. 232—233° unter Jodabgabe. Unl. in W., A., ll. in verd. NaOH, wss.-alkoh. HCl u. H_2SO_4 . — Diphenylmethylphthalimidomalonester, $C_{28}H_{25}O_6N$. Aus Diphenylbrommethan u. Phthalimidomalonesterkalium. Prismen aus A., F. 117°. Durch Einw. von KOH u. Erhitzen auf 180—200° im Vakuum Anhydrid der α -o-Carboxybenzamid- β, β -diphenylpropionsäure, $C_{23}H_{17}O_4N$ (analog III), (Prismen aus Essigsäure, F. 214—215°), woraus durch Kochen mit HJ u. Acetanhydrid α -Amino- β, β -diphenylpropionsäure (β, β -Diphenylalanin), $C_{15}H_{15}O_4N$, entsteht. Prismen aus verd. NH_3 durch Essigsäure, F. 236° (Zers.). Wl. in W. u. A. — β, β -Diphenyläthylamin. Durch Erhitzen von β, β -Diphenylalanin mit Diphenylamin auf 200—250°. F. 39—40°. Kp. 15 180°. HCl-Salz, F. 259°. Pikrat, F. 216—217°. — 3',5'-Dibrom-3,5-dijodthyronin, $C_{15}H_{11}O_4NBr_2J_2$. Aus 3,5-Dijodthyronin u. Brom in Eg. Krystalle, F. 244,5°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 892—97. Mai. London u. Edinburgh.) OSTERTAG.

Erw. Schwenk, *Über die Einwirkung von Kohlensäure auf 2-Naphtholnatrium.*

I. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolbe-Schmittschen Synthese. Beim Erhitzen von 2,1-Oxynaphthoesäure (I) unter Druck hatten LESSER, KRANEPUHL u. GAD (C. 1926. I. 1549, vgl. auch FRIES, C. 1926. I. 1551) angeblich 2,3-Oxynaphthoesäure (II) erhalten; weiter ist diese Isomerisierung von I zu II im A. P. 1648839 erwähnt worden. Zur Aufklärung des Rk.-Mechanismus hat Vf. nun die Einw. von CO_2 auf 2-Naphtholnatrium eingehend untersucht u. unter bestimmten Bedingungen das Na-Salz von I in ein Na-Salz von II übergeführt. — Bei der Einw. von CO_2 auf 2-Naphtholnatrium bei gewöhnlicher Temp. (18—20°) ließ sich eine Verb. isolieren, deren Zus. der eines Additionsprod. von CO_2 u. 2-Naphtholnatrium entsprach u. der Vf. in Analogie zu dem von SCHMITT (Journ. prakt. Chem. 31. [1885]. 397) erhaltenen Additionsprod. aus Phenolnatrium die Formel eines 2-naphthylkohlensauren Na erteilte. Wurde dieses Anlagerungsprod. auf etwa 120—130° erhitzt, entstand leicht das Na-Salz von I, dessen Bldg. wahrscheinlich durch Einw. der zunächst aus dem 2-naphthylkohlensauren Na abgespaltenen CO_2 auf das zurückgebildete 2-Naphtholnatrium erfolgte. — Zur Herst. von I wurde nach TIJMSTRA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 1375) erhaltenes 2-Naphtholnatrium bei 18—20° mit CO_2 gesätt., das Additionsprod. in ein Bombenrohr übergeführt u. nach Zuschmelzen 6 Stdn. lang auf 120—130° erhitzt. Aus der wss. Lsg. des Rohrinhalts wurde nach Entfernen von 2-Naphthol mit HCl ein weißer flockiger Nd. gefällt, der mit A. aufgenommen u. dann getrocknet wurde. Nach Verdunsten des A. wurde eine weiße Substanz vom F. 150° (Zers.) erhalten, die sich als 2,1-Oxynaphthoesäure (I) erwies. Nach Umkrystallisieren aus verd. A. faserförmige Nadeln, deren F. allerdings vielleicht infolge teilweiser Zers. beim Umkrystallisieren auf 136—139° heruntergegangen war. — Zur Umwandlung in das Na-Salz von II wurde das sorgfältig vortrocknete Na-Salz von I im Bombenrohr auf 250—260° erhitzt. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Wanderung der COOH-Gruppe nimmt Vf. an, daß das vorliegende Salz unter Abspaltung von CO_2 in 2-Naphtholalkalisalz übergeht u. nachträglich durch neuerliche Einw. der abgespaltenen CO_2 auf dieses das Salz der isomeren Säure entsteht. Einen analogen Vorgang hatte SCHMITT (l. c.) beim Zerfall des Na-Salicylats beobachtet, das in Dinatriumsalicylat, CO_2 u. Phenol gespalten wurde. Die Bldg. von CO_2 konnte dadurch nachgewiesen werden, daß I als Na-Salz im Bombenrohr, das außerdem ein Glasröhrchen mit Na-Phenolat enthielt, auf 260° erhitzt wurde. Dabei war ein Teil des Phenolnatriums in das Na-Salz der Salicylsäure übergegangen. Beim Erhitzen des Na-Salzes von I im Vakuum (8 mm) auf 130—180°, also unter sofortiger Entfernung der CO_2 , wurde im Rückstand der richtige Na-Geh. für 2-Naphtholnatrium gefunden neben einer kleinen Menge von I, die als Di-Na-Salz vor der Zerlegung bewahrt wurde. Der Zerfall des Na-Salzes von I in CO_2 u. 2-Naphtholnatrium wird durch die Annahme verständlich, daß bei den erhöhten Temp. der Umwandlungen das Salz von I nicht die Formel $C_{10}H_6(OH)(COONa)$ hat, sondern in der Form der 2-Naphtholnatrium-1-carbonsäure, $C_{10}H_6(ONa)(COOH)$ reagiert. — Das für die Verss. verwendete Na-Salz von I wurde äußerst sorgfältig mit Na-Äthylat u. P_2O_5 getrocknet. Beim Erhitzen des Salzes im einseitig geschlossenen Bombenrohr unter 8 mm Druck auf 130 u. 180° fand CO_2 -Abspaltung statt, u. die Analyse des Erhitzungsrückstandes ergab den Na-Geh. des 2-Naphtholnatriums. Nebenher ließen sich geringe Mengen I krystallisiert erhalten. II wurde nicht gebildet. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr

auf 280° wurde aus dem Rohrinhalt 2-Naphthol (aus verd. A., F. 120°) u. 2,3-Oxy-naphthoesäure (II) erhalten, die aus verd. A. in gelben Blättchen vom F. 216—217° krystallisierte. — Bei einem Vers. wurde im Bombenrohr zugleich in Glasröhren trockenes Na-Phenolat zugegeben u. auf 260° erhitzt. Die Substanz im inneren Röhrchen enthielt Phenol u. Salicylsäure (F. 158—159°). Aus den Rk.-Prodd. der großen Bombenröhre wurde 2-Naphthol u. II vom F. 216—218° isoliert. Bei Wiederholung dieses Vers. bei 160° hatte sich zwar Salicylsäure gebildet, eine Umlagerung zu II war jedoch nicht eingetreten. — Bei Anwendung von aus W. erhaltenem u. über P₂O₅ getrocknetem Na-Salz von I zersetzte sich dieses viel schwerer unter Abspaltung von CO₂ als das aus A. gewonnene Salz. Die Rk.-Prodd. waren jedoch die gleichen. — Wurde das Di-Na-Salz von I nach sorgfältigem Trocknen im Bombenrohr auf 260° erhitzt, lieferte das Rk.-Prod. I zurück. II war dabei nicht entstanden. — Die Bldg. von 2-Naphthol-6-carbonsäure nach dem D. R. P. 436524 (C. 1927. I. 182) durch Einw. von CO₂ auf 2-Naphtholalkalium ließ vermuten, daß diese Säure ebenfalls über I entstanden war. Beim Erhitzen des K-Salzes von I fand jedoch keine Bldg. einer neuen Säure statt. Bis zu Temp. von 170—200° wurde nicht einmal das K-Salz von II gebildet; erst bei 230° ließen sich sehr geringe Mengen von II nachweisen. Verss., nach dem D. R. P. aus 2-Naphtholalkalium die 2,6-Oxynaphthoesäure zu erhalten, verliefen negativ, es wurden nur geringe Mengen von II gebildet. (Chem.-Ztg. 53. 297—99. 333—36. 27/4.)

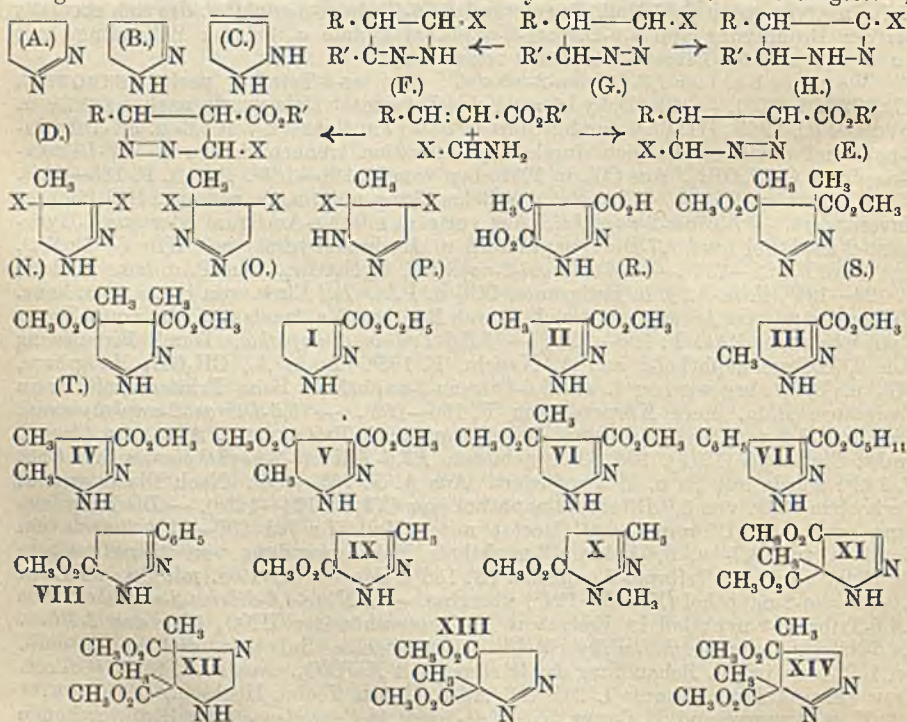
POETSCH.

Miloslav Jakes, Über die Dehydrierung des ar-1,3-Dibrom-2-tetralols mit Brom. Da die Dehydrierung von ar-1,3-Dibrom-2-tetralol mit 2 Moll. Br nur heteronucleare Dibromnaphthole lieferte, hat Vf. versucht, durch Einw. von nur 1 Mol. Br auf Dibromtetralol 3-Brom-2-naphthol zu erhalten. Das Rk.-Prod. enthielt aber neben dem Ausgangsprod. auch nur 3,6- u. 3,7-Dibrom-2-naphthol. Danach verlief die Einführung der 2 Atome Br in ähnlicher Weise, wie sie v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (C. 1921. I. 899) beim nicht substituierten Tetralin beobachteten. Bei Verss., das 1,3-Dibrom-2-naphthol durch Dehydrierung des ar-1,3-Dibrom-2-tetralolacetats herzustellen, lieferte die Rk. dieselben Prodd., wie sie aus der nicht acetylierten Verb. erhalten wurden. Bei Einw. von mehr als 2 Moll. Br entstand 1,3,6-Tribrom-2-naphthol, das sich ebenfalls bei der Bromierung von 3,6-Dibrom-2-naphthol bildete u. bei der Behandlung mit Sn u. HCl das 3,6-Dibrom-2-naphthol regenerierte.

Versuche. ar-1,3-Dibrom-2-tetralol. Aus ar-β-Tetralol nach SCHROETER (C. 1922. I. 559). — Die Dehydrierung des Dibromtetralols wurde nach VESELÝ u. DVOŘÁK (C. 1923. III. 619) durchgeführt u. dabei ein Gemisch von 3,6- u. 3,7-Dibrom-2-naphthol erhalten, die sich durch Krystallisation trennen ließen. — 3,7-Dibrom-2-naphthol, C₁₀H₆OBr₂. Aus CCl₄ in Plättchen vom F. 181—183°. Aus A. F. 185—186°. L. in A., wl. in PAe. u. CCl₄. Bei der Behandlung mit Sn, A. u. konz. HCl blieb es unverändert. — 7-Brom-2-naphthol. Aus vorigem mit Na-Amalgam oder aus 7-Hydrazino-2-naphthol (aus 2,7-Dioxynaphthalin u. Hydrazinhydrat) mit HBr (+ CuBr₂). Aus PAe. F. 132—133°. — 3,6-Dibrom-2-naphthol, C₁₀H₆OBr₂. Aus PAe. feine Nadeln, F. 124—125°, ll. in A., l. in Essigsäure, CCl₄ u. PAe. Bei Einw. von Sn in A. u. konz. HCl unverändertes Ausgangsmaterial. Durch Red. mit Na-Amalgam Bldg. von 6-Brom-2-naphthol, aus PAe. F. 126—127°. — 1,3,6-Tribrom-2-naphthol. Durch Bromierung von 3,6-Dibromnaphthol-2 aus A. Nadeln, F. 133°. L. in A., CH₃OH, Essigsäure, CCl₄ u. Bzl., aber weniger l. als 3,6-Dibrom-2-naphthol. Beim Erhitzen mit Sn in Essigsäure Bldg. eines Körpers vom F. 136—152°. — 3,6-Dibrom-2-naphthylamin. Aus Benzal-β-naphthylamin durch Bromierung nach FRANZEN u. AASLUND (Journ. prakt. Chem. 95 [1917]. 164). Das gebildete 1,3,6-Tribrom-2-naphthylamin (aus Chlf. F. 142°) wurde mit Sn u. HCl reduziert. Aus A. F. 185—186°. Nach Diazotieren u. Verkochen Bldg. von 3,6-Dibrom-2-naphthol (aus CCl₄ F. 124—125°). — Die Dehydrierung von ar-1,3-Dibrom-2-tetralolacetat mit 2 Moll. Br bei 200—210° lieferte ein Gemisch von 3,7- u. 3,6-Dibrom-2-naphthol. Bei Anwendung von überschüssigem Br Bldg. von 1,3,6-Tribrom-2-naphthol (F. 133°), das bei der Red. mit Sn u. HCl in 3,6-Dibrom-2-naphthol (F. 123—124°) überging. — 1-Nitro-4,6-dibrom-2-naphthol. Aus 1,4,6-Tribrom-2-naphthol in Essigsäure mit überschüssiger HNO₃ über das 1-Nitro-1,4,6-tribrom-2-oxonaphthalindihydrid-1,2 (schwache gelbe Substanz, die bei 95° gelb, bei 100° rot wird) u. Behandlung des letzteren mit NaHSO₃. Aus A. F. 150°. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 245—56. April. Brünn, Techn. Hochsch.) POETSCH.

K. v. Auwers und E. Cauer, Über Δ¹- und Δ²-Pyrzoline. Die Strukturchemie läßt 3 Typen von Pyrzolinen erwarten, Δ¹- (A), Δ²- (B) u. Δ³-Pyrzoline (C); wahr-

scheinlich leiten sich die bisher bekannt gewordenen von *B* ab. — Vff. haben die Existenzfähigkeit von Verb. des Typus *A* geprüft. — Im Gegensatz zu BUCHNER (LIEBIGS Ann. 273 [1893]. 214) wiesen SJOLLEMA (LIEBIGS Ann. 279 [1894]. 253) u. V. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 3594) nach, daß die Bldg. von Pyrazolinen nicht nach Schema *D* ($X = H, \text{Alkyl}, \text{CO}_2R$), sondern nach *E* erfolgt, was Vff. bestätigen. Die von PECHMANN auf S. 3595 l. c. gegebenen Formeln sind verkehrt geratet; die in den Arbeiten von BUCHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 [1893]. 256; 27 [1894]. 899) den einzelnen Verb. erteilten Formeln sind im Sinne SJOLLEMAS abzuändern. — Bei Benutzung von Diazomethan ist das Schema *H* ($R' = \text{Alkyl}$) wahrscheinlicher, doch konnte *F* nicht ausgeschlossen werden. — Um festzustellen, ob die Kondensationsprodd. Δ^1 - oder Δ^2 -Pyrazoline sind u. dem Typus *F* oder *H* entsprechen, wurde das spektrochem. Verh. geprüft, da 3-Phenylpyrazoline starke Exaltationen aufweisen, 5-Phenylpyrazoline aber annähernd opt. n. sind. — Um das spektrochem. Verh. von Pyrazolincarbonsäureestern, die dem Schema *H* entsprechen, kennen zu lernen, wurde Verb. I—VII dargestellt. Die Richtigkeit der Formeln wird durch ihre hohen Exaltationen des Brechungs- u. Zerstreuungsvermögens bewiesen, die nur verständlich sind, wenn die Moll. dieser Pyrazoline eine Konjugation besitzen. Daß im Gegensatz dazu die entsprechend gebauten Pyrazolincarbonsäureester opt. fast n. sind, ist in dem verschiedenen spektrochem. Grundcharakter der beiden Körpergruppen begründet. — Die zum Vergleich erforderlichen konjugationsfreien Pyrazolincarbonsäureester vom Schema *F* waren schwerer zugänglich; VIII besitzt infolge der Atomgruppe $N = C \cdot C_6H_5$ starke Exaltationen u. ist für Vergleichszwecke nicht geeignet. — Die Verb. IX—XII ohne Konjugation sind spektrochem. n. u. lassen sich von der ersten Gruppe der Pyrazolincarbonsäureester mit Sicherheit unterscheiden. — Weiter wurde die Frage untersucht, ob die primären Anlagerungsprodd. aus ungesätt. Estern u. Diazoverbb. existenzfähig sind. Bei der Einw. von Diazomethan auf Citraconsäuremethylester entsteht, wie aus den kräftigen Exaltationen in Refraktion u. Dispersion hervorgeht, als Nebenprod. die Verb. N, daraus durch Oxydation R, als Hauptprod. das Δ^1 -Pyrazolin O, wie aus dem Verh. gegen Phenylisocyanat hervorgeht, das sich leicht in das Δ^2 -Pyrazolin P umlagern ließ. — Als zweiter Vertreter der Δ^1 -Pyrazoline wurde Verb. S dargestellt,

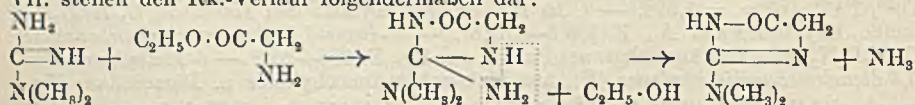


die leicht in das Δ^2 -Pyrazolin *F* umgewandelt werden konnte. — Daß die Δ^1 -Pyrazoline im allgemeinen leichter in N_2 u. Abkömmlinge die des Trimethylens zerfallen werden, als die Δ^2 -Isomeren, ergibt sich aus ihrem Bau.

Versuche. Zur Überführung der Pyrazolinderivv. in die zugehörigen Pyrazole wurden sie in Ä. mit Br behandelt. — *Pyrazolin-3-carbonsäureäthylester*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (I), aus Acrylsäureäthylester + Diazomethan; Prismen, aus absol. Ä., F. 73—74°; t^0 100,2; D_4^{20} 1,076; n_D^{20} = 1,48288. — *Pyrazol-3 (5)-carbonsäureäthylester*, $C_6H_8O_2N_2$; Nadeln aus CH_3OH , F. 157—158°. Gibt bei der Verseifung die Säure vom F. 210—212°. — *Acrylsäuremethylester*, aus β -Chlorpropionsäuremethylester u. Diäthylanilin bei 170°; Kp. 80°. — *Diazoäthan* aus 10 g Nitrosoäthylurethan in 300 ccm sd. absol. Ä. + 25°/10 g. methylalkohol. KOH. — *5-Methylpyrazolin-3-carbonsäuremethylester*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (III); aus Acrylsäuremethylester + Diazoäthan; Kp.₁₂ 138°; Blättchen, aus PAe., F. 42,5 bis 44°; t^0 57,3; D_4^{20} 1,1044; n_D^{20} = 1,49757. — *1-Acetylderiv.*, $C_8H_{12}O_3N_2$; schwach gelbgrün gefärbtes Öl, Kp.₁₂ 140°. — *1-Carboxäthylderiv.*, aus Lg., F. 84—85,5°. — *1-Methylderiv.*, Bldg. mit Na-Methylat u. CH_3J in sd. CH_3OH ; gelbgrün gefärbtes Öl, Kp.₁₂ ca. 105°. — *3-Methylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester*, $C_8H_{10}O_2N_2$ (IX); aus β -Acetylacrylsäuremethylester u. Hydrazin; Kp.₁₂ 117°; leicht zers.; D_4^{20} 1,139; n_D^{20} = 1,476. — *1-Phenylcarbonamid*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$; weiße Blättchen, aus Ä., F. 117,5—118,5°. — *Acetylderiv.*, $C_8H_{12}O_3N_2$, weißes Pulver, aus Ä., F. 52,5—55°. — *1-Carboxäthylverb.*, $C_9H_{14}O_4N_2$; weißes Pulver, aus Ä., F. 53—54,5°. — *Carbäthoxyhydraxon des β -Acetylacrylsäuremethylesters*, $C_9H_{14}O_4N_2$, Nadeln, aus Lg., F. 127—127,5°. — *1,3-Dimethylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester* (X), aus Acetylacrylsäureester + Methylhydrazin; Kp.₁₁ 104°; D_4^{20} 1,152; n_D^{20} = 1,501. — *4-Methylpyrazolin-3-carbonsäuremethylester*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (II), aus Crotonsäuremethylester u. Diazomethan; Kp.₁₃ 139°; rhomb. Tafeln, aus PAe., F. 33—35°; zers. sich an der Luft; t^0 56,6; D_4^{20} 1,1156; n_D^{20} = 1,50105. — *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$; hellgelbes Pulver, aus Lg., F. 89—90°. — *4-Methylpyrazol-3 (5)-carbonsäuremethylester*, F. 170—171°. Die daraus erhaltene Säure schm. bei 218—220°. — *4,5-Dimethylpyrazolin-3-carbonsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_2N_2$ (IV), aus Crotonsäuremethylester + Diazoäthan; Kp.₁₄ 139—140°; D_4^{20} 1,101; n_D^{20} = 1,506. — *1-Phenylcarbonamid*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, weiße Nadeln, aus CH_3OH , F. 111—113°. — *4-Methyl-3 (5)-phenylpyrazol-5 (3)-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2O$; aus Crotonsäuremethylester u. Phenylidiazomethan + Br; hellgraubraunes Pulver, aus verd. Ä., verliert bei 120° W., F. wasserfrei 234—236° (Zers.). — *4-Phenylpyrazolin-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, aus Zimtsäureäthylester u. Diazomethan; weiße Nadeln, aus Lg., F. 100 bis 100,5°. — *4-Phenylpyrazol-3 (5)-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, weiße Blättchen, aus Ä. oder Lg., F. 162—162,5°. — *4-Phenylpyrazolin-3-carbonsäureamylester*, $C_{16}H_{20}O_2N_2$ (VII), aus Zimtsäureamylester u. Diazomethan; weiße Blättchen, aus Ä., F. 109—111°, D_4^{20} 1,095; n_D^{20} = 1,617. — Die von GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 398) aus Benzoylacrylsäure u. Hydrazin erhaltene, für das Hydraxon gehaltene Verb. ist die *3-Phenylpyrazolin-5-carbonsäure*, F. 186°. — *1-Acetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, weiße Nadeln, aus verd. Ä., F. 216—217,5°. — *1-Nitrosoderiv.*, $C_{10}H_8O_3N_3$, lichtbräunliches Pulver, F. 133,5° (Zers.). — *Methylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (VIII); Kp.₁₂ 178°; D_4^{20} 1,179; n_D^{20} = 1,578. — Gibt mit Phenylisocyanat den Harnstoff $C_{18}H_{17}O_3N_3$; weiße Krystalle, aus Ä., F. 136,5—137,5°. — *4-Brom-3,5-phenylpyrazolcarbon säure*, $C_{10}H_7O_2N_2Br$; lichtbräunlichgraues Pulver, aus Eg., F. 256—257°. — *5-Methylpyrazolin-3,4-dicarbon säuredimethylester* (V), aus Maleinsäuredimethylester u. Diazoäthan; Kp.₂ unscharf 145—153°; t^0 68,4; D_4^{20} 1,1628; n_D^{20} = 1,48415. — *5-Methylpyrazol-3,4-dicarbon säure*, $C_6H_{10}O_4N_2$; lichtbräunlichgraues Pulver, aus W., F. wasserfrei 229—230°. — Citraconsäuredimethylester gibt mit Diazomethan bei der Rektifikation 3 Fraktionen: I. Kp.₁₄ 104°; II. Kp.₁₂ 148°; III. Kp.₁₂ 178°. — I war *1-Methyltrimethylen-1,3-dicarbon säuredimethylester*, $C_8H_{12}O_4$; D_4^{20} 1,1126; D_4^{20} 1,112; n_D^{20} = 1,44425; n_H^{20} = 1,44680; n_B^{20} = 1,43515; n^3 = 1,45862 bei 19,5°; n_H^{20} = 1,4466; ber. für $C_8H_{12}O_2 < O_2''$ ber. M_α = 40,07, M_γ — M_ν , 0,99; gef. 41,11 bzw. 1,15. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Lauge u. mit Acetylchlorid im Rohr bei 180° das *Anhydrid der 1-Methyltrimethylen-cis-1,2-dicarbon säure*, Kp.₁₁ 126—127°; D_4^{21} 1,2332; D_4^{20} 1,234; n_D^{20} = 1,46466; n_D^{20} = 1,46756; n_B^{20} = 1,47461 bei 21,2°; n_H^{20} = 1,4681; ber. für $C_8H_6O < O_2''$ M_α = 27,05; M_α — M_ν , 0,41; gef. 28,24 bzw. 0,52. — Gibt beim Stehen an der Luft die Säure, F. 141—142,5°. — Fraktion II. ist *3-Methyl- Δ^1 -pyrazolin-3,4-dicarbon säuredimethylester*, $C_8H_{12}O_4N_2$ (XIII); D_4^{20} 1,200; n_D^{20} = 1,464; geht allmählich, bei 190° stürm. in das

Trimethylenderiv. über. — Reagiert nicht mit Phenylisocyanat, langsam mit Chlorameisensäureester. — 3 (5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure, F. 228°, aus XIII mit Br. — Gibt mit HCl das HCl-Salz des gewöhnlichen Pyrazolins $C_8H_{12}O_4N_2 \cdot HCl$, schneeweißes, sehr hygroskop. Pulver, F. ca. 120°. Daraus mit Pottasche: 5-Methylpyrazolin-4,5-dicarbonensäuredimethylester, $C_8H_{12}O_4N_2$ (XI); Kp.₂₀ 172°; D.²⁰₄ 1,230; $n_{D_0}^{20} = 1,479$. Gibt auch bei der Oxydation die 3 (5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure. — Reagiert mit Phenylisocyanat. — Fraktion III. ist der 4-Methylpyrazolin-3,4-dicarbonensäuredimethylester, $C_8H_{12}O_4N_2$ (VI); weiße Nadeln, F. 58—60; t^0 65,8 bzw. 56,7; D.₄ 1,1980 bzw. 1,1987; $n_{H_0}^{t_0} = 1,48910$ bzw. 1,49065; zers. sich bald an der Luft. — Gibt mit Phenylisocyanat den Harnstoff $C_{15}H_{17}O_5N_3$; weiße Nadeln, aus A., F. 148—149°. — Der Ester gibt mit Br nach der Verseifung 4-Methylpyrazol-3,5-dicarbonensäure, $C_8H_8O_4N_2 \cdot H_2O$ (R), aus W., F. 313°; — 3,4-Dimethyl- Δ^1 -pyrazolin-3,4-dicarbonensäuredimethylester, $C_9H_{14}O_4N_2$ (XIV), aus Pyrocinchonsäuredimethylester (Kp.₁₇ 106°) u. Diazomethan; Kp.₁₁ 149°; schneeweiße M., aus Lg., F. 49—51°; D.²⁰₄ 1,172; $n_{H_0}^{20} = 1,466$. — Reagiert nicht mit Phenylisocyanat. — Wird in das gewöhnliche Pyrazolin durch HCl umgelagert: 4,5-Dimethylpyrazolin-4,5-dicarbonensäuredimethylester, Chlorhydrat, $C_9H_{14}O_4N_2 \cdot HCl$; F. ca. 160°. Die freie Base $C_9H_{14}O_4N_2$ (XII) bildet Nadeln, aus Ä., F. 71—73°; t^0 99,7; D.₄ 1,1242; $n_{H_0}^{t_0} = 1,44966$. — 1-Phenylcarbonamid, $C_{16}H_{10}O_5N_2$, weiße Blättchen, aus A., F. 136—137°. — Bei der Oxydation des oben beschriebenen Δ^1 -Pyrazolinderiv. mit Br entsteht das HBr-Salz des isomeren Pyrazolins $C_9H_{14}O_4N_2 \cdot HBr$; weißes Pulver, F. 180°. — α -Methylzimtsäuremethylester gibt mit Diazomethan eine wasserhelle Verb. $C_{12}H_{14}O_2$, die nach der spektrochem. Unters. der Methylester einer α,β -Dimethylzimtsäure sein mußte; D.^{12,2}₄ 1,0493; D.²⁰₄ 1,051; $n_D = 1,52772$; $n_{H_0} = 1,53376$; $n_B = 1,54708$; $n_V = 1,55969$ bei 22,2°; $n_{H_0}^{20} = 1,5347$; ber. für $C_{12}H_{14}O < O'F_4$ $M_\alpha = 54,82$, $M_V = 1,98$; gef. 55,77 bzw. 2,79. — Die gefundenen Zahlen stimmen in der Größenordnung mit den früher (LIEBIGS Ann. 413 [1916]. 255) für den Äthylester der trans- α,β -Dimethylzimtsäure gefundenen überein. — Die spektrochem. Daten der Verbb. I—XIV sind in 2 Tabellen zusammengestellt. (LIEBIGS Ann. 470. 284—312. 29/5. Marburg, Univ.) BUSCH.

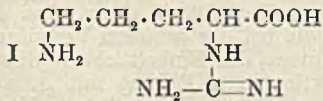
Emil Aberhalden und Hans Sichel, Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Reaktion zwischen Guanidin und Aminosäureestern. III. Mitt. (II. vgl. C. 1928. I. 2259.) Das Studium der Rk. zwischen Guanidin u. α -Aminosäureestern wurde auf weitere α -Aminosäureester ausgedehnt. Eine glatte Rk. fand mit α,α' -Diaminokorksäuredimethylester u. d,l - α -Amino- δ -(benzoylamino)-valeriansäuremethylester statt. Aus dem letzteren ließ sich durch Alkalieinw. das Isoarginin = α -Guanidino- δ -aminovaleriansäure erhalten. Arginase griff die Verb. nicht an. Bei der Einw. auf Histidinmethylester erfolgte NH_3 -Abspaltung. Bei Verwendung von Mono- u. asymm. Dimethylguanidin wurde ebenfalls NH_3 -Abspaltung beobachtet, außerdem trat die JAFFÉsche Rk. auf, was auf Bldg. der entsprechenden Cyamidinderiv. hinweist. Es trat nur ein kleiner Teil der Komponenten in Rk. Die Cyamidinderiv. konnten dagegen nicht isoliert werden. Vff. stellen den Rk.-Verlauf folgendermaßen dar:



Bei Anwendung von *N*-Isoamylguanidin (Dihydrogalein), *N*-Acetylguanidin u. von *N*- α -Naphthylguanidin war zwar keine Rk., wohl aber eine Temp.-Erhöhung zu beobachten, was vielleicht auf Selbstkondensation der Ester zurückzuführen ist, da diese Rk. auch ohne Guanidin allerdings erst bei höherer Temp. erreicht wurde. Ferner wurde die Rk. von Guanidin mit Hippursäureester untersucht, es entstand Hippuryl-Guanidin, mit Acetylglykokoll + Guanidin entstand das Guanidiniumsalz. Beide Prozesse gingen nicht weiter.

Versuche. α,α' -Diaminokorksäuredimethylester + Guanidin. Der Dimethylester wurde durch Veresterung in der 10fachen Menge Methylalkohol mit Salzsäuregas erhalten. Beim Erkalten kristallisierte der größte Teil des Esterchlorhydrates aus. Bei 105° getrocknet geht die Substanz bei 212° (korr.) in Schaum über, zers. bei 270°. Aus dem Chlorhydrat wurde in üblicher Weise der freie Ester dargestellt u. mit Guanidin umgesetzt. Die Temp. stieg dabei von 5 bis auf etwa 70°, unter Entweichen von NH_3 . Das Kondensationsprod. wurde, wie früher beschrieben, isoliert; reagierte

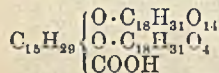
gegen Lackmus neutral, gab JAFFÉ'sche Rk. sehr stark, Ninhydrin- u. Biuretrk. waren negativ. Bei 260° färbte es sich dunkel, schm. bei 305° (korr.) zu einer braunen Fl. Die Analyse deutete auf eine salzartige Verb. von *d,l*-5,5'-Tetramethylen- α,δ -di-(2-imino-4-oxotetrahydroimidazol) mit *d,l*-5- ϵ -Carboxyl- α -aminoamyl-2-imino-4-oxotetrahydroimidazol hin. — *d,l*- α -Amino- δ -benzoylaminovaleriansäuremethylester + Guanidin, der Ester wurde aus dem Benzoylpiperidin über das Benzoylornithin durch Veresterung mit Methylalkohol (+ HCl) erhalten. *Esterchlorhydrat* (aus A. + Ä.), derbe Kristalle, F. 128—30° (korr.), Zers. bei 162° (korr.), sl. in W., l. in A., unl. in Ä. Ester + Guanidin reagieren erst von 15° an miteinander. Rk.-Prod. mit A. aufgenommen, aus dem es beim Einengen allmählich in Würzchen von mkr., wetzsteinartig zugespitzten Blättchen auskristallisierte. Sehr ll. in W., gut l. in A., unl. in Bzl., Ä., PAc., Aceton, Essigester, sehr wl. in Chlf., CCl₄. Aus A. mit Ä. fällbar, dann sehr hygroskop.; wss. Lsgg. reagierten schwach bas. JAFFÉ'sche Rk., Rk. mit Nitroprussid-Na u. reduzierende Wrkgg. weisen die Cyamidkonst. nach. F. 198° (korr.) unter Bldg. hellgelber Fl. — *Pikrat*, hellgelb, sehr schwer l. in W., schwer l. in A. u. Ä., Zers. bei 220° (korr.). — *Isoarginin* (I). Benzoylgruppe wird durch 7-std. Kochen mit der



10-fachen Menge konz. HCl am Rückflüßkühler quantitativ abgespalten. Benzoesäure mit Ä. entfernt, Base nach der Silbersulfatmethode unter Ausschluß von Luft-CO₂ isoliert. Das 5- γ -Aminopropyl-2-imino-4-oxotetrahydroimidazol konnte nicht kristallin. oder pulverig gewonnen werden. Aus dem Sirup ließ sich das *Dipikrat*, C₆H₁₂ON₄ · 2C₆H₅O₇N₃, in schräg abgeschnittenen, wohl ausgebildeten Stäbchen mit verschiedenen Zwillingsbildg. gewinnen. Swl. in W., zwl. in A., unl. in Ä., F. 230° (korr.) unter Zers. Der Ring wurde durch Stehenlassen der wss. Lsg. mit n. NaOH ca. 90 Stdn. lang bei 40° aufgespalten. Mit n. H₂SO₄ neutralisiert, Verb. aus der Lsg. als Pikrat isoliert. — *Pikrat*, C₆H₁₄O₂N₄ · C₆H₅O₇N₃, kugelige Aggregate mkr. Nadelchen oder wohl ausgebildete Stäbchen, von 190° ab sich dunkler färbend, gegen 212° eine erste Zers., bei etwa 305° eine zweite Zers. zeigend. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere Mengen isolieren. Nach Zerlegung des Pikrats mit H₂SO₄ wurde ein Sirup gewonnen, stark bas. Rk., W. u. CO₂ stark anziehend. Zeigte die Rkk. der Guanidinosäuren u. gab einen mit Phosphorwolframsäure im Überschuß unl. Nd. — *N,N*-Dimethylguanidin + Glykokolläthylester, freie Base aus käuflichem Hydrochlorid nach der Silbersulfatmethode. Aus A. + Ä., Nadelchen, gegen 144° fl. unter Gasabgabe, dann fest, schm. bei 172° erneut. Bei der Rk. zwischen Base u. Ester stieg die Temp. von 0 auf 70°. Von 50° ab findet Gasabgabe statt. NH₃ nur in kleinen Mengen beigemischt. Es entstanden nur geringe Mengen Cyamidinverb., die sich anreichern, aber nicht vollkommen von den Beimengungen abtrennen ließ. Hauptteil des Esters u. der Base unverändert zurückgewonnen, außerdem noch etwas CURTIUS'sche Biuretbase u. Glycinanhydrid. — *N*-Methylguanidin + Glykokolläthylester, freie Base analog der des Dimethylguanidins dargestellt. Aus A. u. Ä., sehr hygroskop. Nadelchen, begierig CO₂ anziehend. Die Rk. zwischen Base u. Ester setzte bei 15° ein; Temp. stieg bis auf 60°. Es wurden nur geringe Mengen NH₃ abgespalten. Es entstanden geringe Mengen Cyamidinverb., die nicht rein isoliert werden konnte, u. Glycinanhydrid, dem Biuretbase beigemischt war. Der größte Teil der Base wurde zurückgewonnen. — *N*-Isoamylguanidin (*Dihydrogalein*) + Glykokolläthylester, Isoamylguanidin wurde nach SCHENCK u. KIRCHHOF (C. 1926. II. 2419) dargestellt, über das Pikrolonat gereinigt, das in der Kälte mit konz. HCl zerlegt wurde. Aus dem Hydrochlorid nach der Silbersulfatmethode die freie Base gewonnen (Ausbeute 85%). Die Rk. zwischen Base + Ester begann bei 18°; die Temp. stieg auf 60°. Sehr geringe Abgabe von NH₃. Es entstanden: Biuretbase, wenig Glycinanhydrid, keine Cyanidinverb. Das Isoamylguanidin fast vollkommen zurückgewonnen. — *N*- α -Naphthylguanidin + Glykokolläthylester, Guanidinverb. aus α -Naphthylamininitrat durch Kochen mit Cyanamid in konz. alkoh. Lsg., zersetzen des Nitrates mit NaOH u. Ausäthern der freien Base, F. 131°. Rk. zwischen Base u. Ester beginnt bei 20°; Temp. steigt auf 42°. NH₃ wird nicht abgegeben, auch beim Erhitzen (10 Min. lang) auf 80° nicht. Es entstanden Glycinanhydrid u. Biuretbase. Guanidinbase fast vollkommen zurückgewonnen. — *Acetylguanidin* + Glykokolläthylester, bei der Rk. steigt die Temp. von -10° langsam auf +30° an, keine NH₃-Abgabe. Guanidinbase fast völlig zurückgewonnen. Die Base beschleunigt also nur die Esterselbstkondensation. — *Hippurylguanidin*, C₆H₅ · CO · NH · CH₂ · CO · C(NH) ·

(NH_2). (Mitarbeit von Reich), aus 1 Mol Hippursäureäthylester u. Guanidin. Bei der Rk. stieg die Temp. auf 42° , NH_3 wurde nicht abgespalten. Rk.-Prod. in A. l., unl. in Essigester, Aceton u. anderen organ. Lösungsm. Prod. wurde in kleinen Portionen aus W. umkrystallisiert (Temp. darf $50\text{--}60^\circ$ nicht übersteigen), F. 183° . Ausbeute sehr gering. Biuret- u. Anhydridrk. negativ. — Pikrat, schwer l., zu Krystallbüscheln vereinigte kleine Nadelchen, ohne scharfen F., zers. oberhalb 320° . Außerdem unverändertes Guanidin, Anhydrid u. Hippursäure (?) isoliert. Bei Verwendung von Hippursäuremethylester wurde bei analoger Arbeitsweise keine in W. schwer l. Verb. erhalten. — Guanidoniumsalz des Acetylglycins, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$, bei der Rk. zwischen Acetylglycinäthylester u. Guanidin findet keine NH_3 -Abspaltung statt. Die Temp. steigt von Zimmertemp. sehr rasch auf 60° . Rk.-Gemisch blieb über Nacht bei 0° stehen, Rk.-Prodd. in h. A. schwer l., unl. in Ä., Aceton, Essigester, Bzl., Chlf., spielend l. in k. W. Ausbeute ca. 70% (an Rohprod.), F. $205\text{--}10^\circ$, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 90% ig. A. F. $217\text{--}18^\circ$. JAFFÉsche u. Anhydridrk. negativ. — Pikrat, Nadelchen, bei 330° unter Dunkelfärbung zers. (Ztschr. physiol. Chem. 180. 75—89. 4/1. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) MAHN.

E. Votoček und **F. Valentin**, Über die Rhamnoconvolvulinsäure. Bei der Hydrolyse von Convolvulin mit Barytwasser hatte VOTOČEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 476 u. früher) die Convolvulinsäure erhalten, die bei der weiteren Verseifung d-Glucose, l-Rhamnose u. Rhodose lieferte. Zur Unters. der Einheitlichkeit dieser Glucosidsäure wurde diese zur Reinigung einer fraktionierten Fällung mit Ä. aus alkohol. Lsg. unterworfen u. dabei neben einer klebrigen M. eine krystallisierte Verb. der Zus. $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{O}_{32} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die beim Trocknen bei 100° das Krystallwasser verlor. Bei der Hydrolyse mit 10% ig. Oxalsäure oder H_2SO_4 lieferte die Verb. 1 Mol. einer Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$, die sich bei der Unters. (vgl. nachst. Ref.) als eine Dioxypalmitinsäure erwies, weiter 4 Moll. d-Glucose u. 2 Moll. l-Rhamnose. Zum Unterschied von der früheren Convolvulinsäure, die bei der Hydrolyse außerdem noch Rhodose lieferte, nennt Vf. die Verb. Rhamnoconvolvulinsäure. In dieser Säure sind wahrscheinlich die 6 Moll. der Monosen symm. an die beiden Hydroxylgruppen der Dioxypalmitinsäure gebunden unter Bldg. von 2 Triglycosidradikalen $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_{11}$, von denen jedes je 2 Moll. d-Glucose u. je 1 Mol. l-Rhamnose enthält, so daß die Formel der Säure nebenstehendem Schema entspräche.



Versuche. Zur Herst. der Rhamnoconvolvulinsäure wurde eine alkoh. Lsg. von 4 kg Handelsconvolvulin (MERCK) langsam mit w. Barytwasser bis zur Alkalität der Lsg. versetzt, nach Entfernen des A. das Ba mit H_2SO_4 u. ein Überschuß der letzteren mit PbCO_3 gefällt. Die zum Sirup eingedampfte Lsg. wurde in 96% ig. A. aufgenommen u. mit der fünffachen Menge Ä. versetzt. Nach dreimaligem Wiederholen der Ä.-Fällung schied sich neben einer klebrigen M. Krystalle von Rhamnoconvolvulinsäure, $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{O}_{32} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ab. Aus 96% ig. A. Nadeln, ll. in W., wl. in A. F. (wasserfrei) bei 187° unter Aufschäumen. $[\alpha]_D = -35,31^\circ$. — Zur hydrolyt. Spaltung wurde lufttrockene Rhamnoconvolvulinsäure mit 10% ig. Oxalsäure in wss. Lsg. 20 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt u. nach Entfernen überschüssiger Oxalsäure u. der gebildeten Dioxypalmitinsäure die Zuckerlsg. bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach Vergärung der vorhandenen Glucose ließ sich aus dem Sirup das Rhamnosemethylphenylhydrazon vom F. $135\text{--}146^\circ$ isolieren. Daraus die freie Rhamnose, $[\alpha]_D = +10,1^\circ$. p-Bromphenylhydrazon, F. 167° . Osazon, F. 223° . Die Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 lieferte die analogen Ergebnisse. Rhodose konnte in den Spaltprodd. nicht gefunden werden. — Bei der Best. des molekularen Verhältnisses der Zucker ergab sich, daß bei der vollständigen Hydrolyse der Rhamnoconvolvulinsäure sich ein Gemisch von d-Glucose u. l-Rhamnose im Verhältnis 2:1 bildete. — Bei der Best. des Gesamtzuckergeh. der hydrolysierten Lsg. der Säure nach ALLIEN ergab sich für 2 g Säure ein Geh. von 1,4880 g reduzierender Zucker, was einer Menge von 4 Moll. Glucose u. 2 Moll. Rhamnose auf 1 Mol. Säure entsprach. Ebenso stimmten die Drehungswerte der gemischten Zucker, $[\alpha]_D = +38,64^\circ$, mit dem theoret. Wert einer Mischung von 2 Moll. d-Glucose u. 1 Mol. l-Rhamnose, $[\alpha]_D = +38,7^\circ$ gut überein. — Die Best. der gebildeten Dioxypalmitinsäure durch Titration mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH ergab aus 5 g Rhamnoconvolvulinsäure 1,1320 g (theoret. Wert 1,720 g). — Die Einw. von Amylase, Emulsin, Brennerihefe u. Rhamno-diastase auf die Rhamnoconvolvulinsäure führte zu keiner nennenswerten Hydrolyse. Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1. 47—54. Jan. Prag, Techn. Hochschule.) POETSCH.

E. Votoček und V. Prelog, *Über die 3,12-Dioxyalpmilmitinsäure, einen Bestandteil der Rhamnoconvolvulinsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Zur Identifizierung der bei der Hydrolyse von Rhamnoconvolvulinsäure neben d-Glucose u. l-Rhamnose gebildeten Säure $C_{16}H_{32}O_4$ wurde diese zunächst mit CH_3OH verestert, u. dann weiter nach der Methode von ZERETWITINOW der Geh. an Hydroxylgruppen ermittelt. Danach kommt der Verb. die Konst. einer Dioxyhexadecansäure zu. Die Red. mit HJ in Ggw. von P bei 100° führte zur *Palmitinsäure*. Zur Ermittlung der Stellung der OH-Gruppen wurde die Säure der Oxydation mit CrO_3 unterworfen u. dabei als Spaltprodd. *Essigsäure, Pentadecandion-2,11, CO₂ u. Tetradecanon-10-säure-1* isoliert, die dann durch weitere Spaltung identifiziert wurden. Das ölige *Oxim* der Ketonensäure wurde zu diesem Zwecke der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen u. dann bei $180-200^\circ$ mit HCl verseift. Dabei konnten aus den Rk.-Prodd. *n-Butylamin u. Sebacinsäure* u. weiter *Valeriansäure u. 9-Aminononansäure* isoliert werden. Eine Säure der gleichen Zus. $C_{16}H_{32}O_4$ hatte SPIRGATIS (LIEBIGS Ann. 149 [1869]. 31) aus Turpetin erhalten, die bei 87° schmolz u. bei der Oxydation Sebacinsäure geliefert hatte. Eine Identität mit der 3,12-Dioxyalpmilmitinsäure konnte jedoch nicht mit Bestimmtheit bewiesen werden.

Versuche. Zur Reinigung wurde die 3,12-Dioxyalpmilmitinsäure in den Methyl-ester übergeführt. *3,12-Dioxyalpmilmitinsäuremethyl-ester*, $C_{15}H_{31}O_2COOCH_3$. Aus Ä. Blättchen, F. $81-82^\circ$, unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. $[\alpha]_D = 0,91^\circ$ in CH_3OH . — *3,12-Dioxyalpmilmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_4$. Durch Verseifung des Methyl-esters. Aus Ä. feste, weiße M. vom F. $83-84^\circ$, unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. *Äthylester*. Farblose Krystalle, F. $72-73^\circ$. — *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$. Durch Red. mit rauchender HJ in Ggw. von P bei $100-110^\circ$. Aus verd. A. F. $61,5$ bis 62° . — Zur Spaltung der 3,12-Dioxyalpmilmitinsäure wurde mit einer Mischung von $K_2Cr_2O_7$ u. konz. H_2SO_4 versetzt u. im Wasserdampf dest. Die *Essigsäure* im Oxydationsprod. wurde als *Acetanilid* (F. 114°) nachgewiesen. — *Tetradecanon-10-säure-1*, $C_{14}H_{26}O_3$. Aus verd. A. in weißen Schuppen vom F. 69° , unl. in W., l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. *Oxim*, $C_{14}H_{26}O_3N$. Mit Hydroxylaminhydrochlorid in Na_2CO_3 -Lsg. Zur Umlagerung wurde konz. H_2SO_4 zugesetzt u. auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Spaltung des Umlagerungsprod. wurde dann mit rauchender HCl im geschlossenen Rohr auf $180-200^\circ$ erhitzt, u. das Rk.-Prod. mit Wasserdampf abdest. — *n-Valeriansäure, Ag-Salz*, $C_5H_9O_2Ag$. Aus dem K-Salz die freie Säure vom Kp. $183,6^\circ$. — *n-Butylamin, Chloroplatinat*, $(C_4H_9NH_2)_2PtCl_6$. Kleine Schuppen. — *Sebacinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4$. Aus sd. W. F. 133° . — *9-Aminononansäure, Hydrochlorid*, $C_9H_{20}O_2NCl$. Aus Aceton F. 115° . — *Pentadecandion-2,11*, $C_{15}H_{26}O_2$. Aus PAc. weiße, glänzende Schuppen, F. $63,5-64^\circ$. *Disemicarbazon*, $C_{17}H_{34}O_2N_8$. Aus CH_3OH krystalliner Körper, F. 132 bis 134° . (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie I. 55-64. Jan. Prag, Techn. Hochschule.)

POETSCH.

Rudolf Pummerer, Ludwig Rebmann und Wilhelm Reindel, *Über die Bestimmung des Sättigungszustandes von Polyenen mittels Chlorjods und Benzopersäure.* II. Mitt. über Carotinoide. (I. vgl. C. 1928. I. 2840.) Zwecks genauer Best. der Doppelbindungen in Kautschuk u. Guttapercha haben Vff. die Leistungsfähigkeit des WIJSSchen Chlorjodverf. an verschiedenen Systemen studiert, unter Berücksichtigung der Unters. von BÖESEKEN u. GELBER (C. 1927. I. 2453). — *Carotin* verbraucht, wie schon in der I. Mitt. berichtet, $11,3-11,4$ Moll. JCl. Der Wert wird in 20 Stdn. erreicht u. ändert sich dann nicht mehr. — Beim *Lycopin*, welches nach KARRER u. WIDMER (C. 1928. II. 775) $13 H_2$ aufnimmt, werden durch JCl in 20 Stdn. 12 Doppelbindungen, die 13. erst in 5-6 Tagen abgesätt., u. zwar nur bei mindestens 2,8-fachem Überschuß an Reagens. Weitere Erhöhung von Überschuß oder Rk.-Dauer ist wirkungslos. J-Entw. oder „Zurücklaufen“ der Titrierung (BÖESEKEN) wurden nicht beobachtet. Gegen Benzopersäure bei 0° reagiert Lycopin mit nur $\frac{1}{12}$. — *Xanthophyll* verhält sich völlig analog dem Carotin, d. h. JCl sättigt $\frac{1}{11}$ (ca. 10 in 24 Stdn., den Rest in 7 Tagen), Benzopersäure nur $\frac{1}{8}$ ab. — *Isopren* addiert bei 1,5-fachem Überschuß auch in 1 Woche nur $1,8$ Moll. JCl, bei doppeltem Überschuß nach 1 Tag $1,94$, nach 14 Tagen $1,97$ Moll. Weitere Steigerung wirkungslos. Aus Benzopersäure nimmt Isopren nur $1 O$ auf. — *Bixin* addiert $5 Br_2$, $6 JCl$ (auch bei großem Überschuß u. längerer Dauer nicht mehr), dagegen $9 H_2$. Aus Benzopersäure nimmt es $6 O$ auf. Offenbar setzen die 2 Carboxyle die Aufnahmefähigkeit für elektronegative Addenden stark herab. Mit Rhodan reagieren bei 0° nur $\frac{1}{3}$. — *1,8-Diphényloctatetraen* (KUHN u. WINTERSTEIN, C. 1928. I. 1401. 1404) nimmt nur $3,6 JCl$ auf. Mit Benzopersäure reagieren nur $\frac{1}{5}$. Hier wirken offenbar die C_6H_5 -Kerne hemmend. — *d,l- u. d-Limonen* addierten auffallender-

weise mehr als die berechnete Menge JCl, nämlich 2,2—2,3 Moll. Nach der Ultravioletabsorption schien jedoch eine Verunreinigung vorhanden zu sein. Mit Benzopersäure trat bei ca. 1,6 O Stillstand ein. — Bei der JCl-Titrirung des Carotins treten nicht 3 (wie in der I. Mitt. angegeben), sondern 6 Moll. HHal pro Mol. auf. Rechnet man 2 Moll. HHal auf $\frac{1}{1}$, so verhalten sich $\frac{6}{3}$ anders, dieselben, welche gegen Benzopersäure indifferent sind u. langsamer hydriert werden. Bemerkenswert ist, daß von den $\frac{6}{3}$ des Lycopins von Benzopersäure nur 1 nicht erfaßt wird. — Die Verss. lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei aliphat. KW-stoffen, auch wenn lange konjugierte Ketten vorliegen, mittels JCl bei großem Überschuß u. langer Rk.-Dauer die Zahl der Doppelbindungen erfaßt werden kann, mittels Benzopersäure bei 0° dagegen nicht. — Im Original sind die Absorptionskurven des Carotins, Xanthophylls u. Lycopins angeführt u. zeigen, wie ähnlich die 3 Carotinoide absorbieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1411—18. 5/6.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Bunsuke Suzuki und Tsutomu Maruyama, *Über die Umkehrbarkeit der Enzymwirkung.* (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 10—12. 1928. Sep. — C. 1928. I. 1427.)

GROSZFELD.

Hideo Kimura, *Studien über die fermentative Spaltung der Acetyl-, Formyl- und Benzoylderivate der Aminosäuren.* Niere u. Leber des Kaninchens spalten Hippursäure wenig oder gar nicht, dagegen werden Acetyl- u. Formylderivv. schnell angegriffen. Bei *dl-Leucin* u. *dl-Phenylalanin* verläuft die Spaltung asymm. Die Organe des Schweines zeigen ebenfalls Hydrolyse der Acetyl- u. Formylderivv., doch spalten Leber u. Niere auch *Hippursäure* vollständig. Pankreasextrakt spaltet *Acetyl-* u. *Formyl-dl-phenylalanin* besser als Niere u. Leber, während Hippursäure durch Pankreas fast unzersetzt bleibt. Die Spaltung der Acylderivv. der rac. Aminosäuren verläuft auch hier asymm. Die Organe des Hundes spalten die Acylderivv. gut, Hippursäure wird nur durch Nierenextrakt hydrolysiert. Die Spaltung von *Benzoyl-dl-phenylalanin* kann man nur bei der Hundeniere beobachten. Schweineniere, die Hippursäure viel schneller zerlegt als Hundeniere, zeigt keine Spaltung des Benzoylderiv. Bei der Hundeleber tritt die Spaltung der Acylaminosäuren im Vergleich mit Schweine- u. Kaninchenleber stark zurück, doch wird *Acetyl-dl-leucin* gut hydrolysiert. Die Spaltung der rac. Aminosäuren verläuft wieder asymm. Die in der Natur nicht vorkommenden opt. Antipoden wurden unzersetzt ausgeäthert u. polarimetr. bestimmt. (Journ. Biochemistry 10. 207—23. Jan. (Kioto, Univ. med.-chem. Inst.)

WEIDENHAGEN.

Hideo Kimura, *Weitere Studien über die fermentative Spaltung der Acetyl-, Formyl- und Benzoylderivate der Aminosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Das p_H -Optimum der fermentativen Spaltung liegt bei 6,4—7,2. Die Enzyme sind gegen Säuren u. Alkalien ziemlich widerstandsfähig, da sie erst bei $p_H = 1—2$ u. 12 zerstört werden. Temp. von 65—70° wirken deutlich inaktivierend, 75° vernichtet die Wrkg. Die Spaltung der Acylderivv. wird durch Zusatz von Na-Acetat u. -Formiat nicht beeinflusst, durch Leucinzusatz wird sie stark gehemmt. Die Enzyme werden bei $p_H = 3,4$ durch Tonerde stark adsorbiert, Kaolin, Kieselerde u. Tierkohle wirken bei verschiedenen p_H gar nicht. Aus dem Tonerdeadsorbat können die Enzyme durch Ammoniumphosphat eluiert werden. Die Beeinflussung der Spaltung durch Zusätze erfährt bei den gereinigten Enzymen keine Änderung. — *Acetyl-, Formyl- u. Benzoyl-dl-phenylalanin* werden durch Schweineniere asymm. gespalten. Als Spaltungsprodd. wurden unverändertes Acetyl-, Formyl- u. Benzoyl-d-phenylalanin u. l-Phenylalanin als β -Naphthalinsulfoverb. isoliert. Aus den erhaltenen Ergebnissen läßt sich kein sicherer Schluß ziehen, ob die Acetyl- u. Formylaminosäuren spaltenden Enzyme mit Histoeym (Hippuricase) ident. sind. (Journ. Biochemistry 10. 225—50. Jan. Kioto, Univ. med.-chem. Inst.)

WEIDEN.

Tsutomu Kawai, *Über die Wirkung der proteolytischen Fermente auf die Benzoyl- und Desaminoderivate der Polypeptide. Glycyl-dl-phenylalanin, dl-Leucylglycin, Glycyl-l-phenylalanin u. Glycyl-l-leucin* werden durch *Erepsin* (Glycerinextrakt der Rindsdarmschleimhaut) leicht gespalten, dagegen von *Trypsin* kaum angegriffen. Die Benzoylderivv. wurden durch gereinigtes *Erepsin* nicht gespalten. Mit einer nicht gereinigten *Erepsin*lg. trat Hydrolyse ein. Die Natur des wirksamen Enzyms ist noch nicht sichergestellt. *Trypsin* (GRÜBLER) spaltet die Benzoylverb. u. zwar verläuft die Spaltung bei rac. Verb. asymm. Bei Benzoylglycyl-dl-phenylalanin wurden als

trypt. Spaltungsprodd. Hippursäure u. l-Phenylalanin isoliert, so daß die Peptidbindung als Zerfallsstelle angesehen werden muß. Benzoylglycyl-dl-phenylalanin u. Benzoyl-dl-leucylglycylin werden durch Pankreassaft (PAWLOW-Fistel) deutlich abgebaut. Dagegen werden sie durch gereinigtes Trypsin (nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ) hydrolysiert. Vf. folgert, daß die Benzoylderivv. der Dipeptide durch Trypsin oder ein dem Trypsin sehr nahe verwandtes Ferment gespalten werden. Von Tripeptiden zeigten sich Diglycyl-dl-phenylalanin u. Dileucylglycylin durch Trypsin spaltbar. Benzoyldiglycyl-dl-phenylalanin u. Benzoyltriglycyl-dl-phenylalanin werden durch Erepsin abgebaut. Weiter wurde das Verh. von Trypsin gegen desaminierte Polypeptide untersucht. Die Substanzen wurden durch Einw. von Salzsäure u. Silbernitrit auf die entsprechenden Di- u. Tripeptide dargestellt, kristallisieren aber nur schwer. Sie sind gegen Erepsin sehr widerstandsfähig. Glykolylglycylphenylalanin u. Leukolylleucylglycylin werden durch Trypsin hydrolysiert, während Glykolyl-dl-phenylalanin u. Leukolylglycylin ungespalten bleiben. Die Ergebnisse stehen demnach in Übereinstimmung mit den bei den Benzoylderivv. erhaltenen. (Journ. Biochemistry 10. 277—310. Jan. Kioto, Univ., med.-chem. Inst.) WEIDENHAGEN.

Senji Utzino, *Über die Wirkung der proteolytischen Fermente auf die Benzoyl- und Phthalylderivate der Polypeptide*. I. Mitt. *Über die Wirkung des Darmerepsins und der Hefeprotease auf Phthalylglycylglycylin und Phthalyl-diglycylglycylin*. Hefeprotease vermag beide Phthalylderivv. zu hydrolysieren, während Darmerepsin nur auf das Phthalyl-diglycylglycylin wirkt. Phthalylglycylglycylin wird durch Darmerepsin gar nicht angegriffen. (Journ. Biochemistry 9. 453—63. 1928. Kyoto [Japan], Univ., Med.-chem. Inst.) WEIDENHAGEN.

Senji Utzino, *Über die Wirkung der proteolytischen Fermente auf die Benzoyl- und Phthalylderivate der Polypeptide*. II. Mitt. *Über die Wirkung der Gewebsproteasen auf Benzoyl- und Phthalylglycylglycylin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Rindermuskelpreßsaft u. Kaninchenmuskelmazerationssaft greifen Benzoylglycylglycylin u. Phthalylglycylglycylin nicht an. Beide Dipeptidderivv. werden auch durch Schweineleberpreßsaft, Kaninchenleberbroi u. Kaninchenlebermazerationssaft nicht gespalten, während Glycylglycylin u. Leucylglycylin durch Mazerationssaft hydrolysiert wurden. Benzoyl-diglycylglycylin u. Phthalyl-diglycylglycylin werden nicht gespalten. Mazerationssaft der Schweineiere spaltet Benzoylglycylin, Benzoylglycylglycylin u. Glycylglycylin, dagegen nicht Phthalylglycylglycylin u. Phthalylglycylin. (Journ. Biochemistry 9. 465 bis 481. 1928. Kyoto [Japan], Univ., Med.-chem. Inst.) WEIDENHAGEN.

Senji Utzino, *Über die Wirkung der proteolytischen Fermente auf die Benzoyl- und Phthalylderivate der Polypeptide*. III. Mitt. *Über die Wirkung der Pankreasproteasen auf Benzoyl- und Phthalylglycylglycylin*. (II. vgl. vorst. Ref.) Pankreatin (MERCK), Pankreatinextrakt, Schweinepankreasbrei sowie Pankreaspreßsaft u. ein Glycerinauszug aus Pankreastrockenpräparat griffen deutlich Benzoyl- u. Phthalylglycylglycylin an. Ein durch Enterokinase aus Rinderdarmmucosa aktivierter Glycerinextrakt aus Pankreasbrei hydrolysierte deutlich Benzoylglycylglycylin, während er auf Glycylglycylin wirkungslos war. Im allgemeinen zeigten Pankreasextrakte nach Aktivierung eine verstärkte Spaltung von Benzoyl- u. Phthalylglycylglycylin sowie von *Edestin* u. *Gelatine*. Die Glycylglycylinspaltung war von der Aktivierung unabhängig. Nach der Trennung von Trypsin u. Erepsin nach der Methode von WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK zeigte die Trypsinfraktion die Spaltung der Dipeptidderivv. Es ist wahrscheinlich, daß Benzoyl- u. Phthalylglycylglycylin durch Pankreastrypsin selbst oder durch ein dem Trypsin sehr nahe verwandtes Ferment in der Pankreasdrüse hydrolysiert werden. (Journ. Biochemistry 9. 483—97. 1928. Kyoto [Japan], Univ., Med.-chem. Inst.) WEIDENHAGEN.

Hans v. Euler, Harald Nilsson und Dagmar Runehjelm, *Katalatische Wirkungen einiger eisenhaltiger Verbindungen*. (Vgl. C. 1929. I. 2997.) Vff. sind bestrebt, die beiden folgenden Fragen zu beantworten: 1. An welchen biolog. Verbrennungsvorgängen ist das Eisen spezif. beteiligt? u. 2. In welcher Form, also an welche organ. Komplexe gebunden, übt das Eisen seine spezif. Wrkgg. aus? Eisen ist in den reinsten bisher dargestellten Katalasepräparaten vorhanden. Die Beziehung dieses Eisens zu organ. Atomgruppen des Enzyms ist auf analyt. Wege schwer zu ermitteln. Ausreichender ist es, die Katalase mit Verb. bekannter Konstitution zu vergleichen, die H_2O_2 katalyt. zerlegen. Die Verss. wurden mit *Hämin*, *Pyratin*, *Meso-hämin* u. *Deuterohämin* ausgeführt. Als Substrat diente 0,01-n. H_2O_2 -Lsg., die Vers.-Temp. war 0°. Um die Wirksamkeit des Eisens in verschiedenen Verb. vergleichen zu können,

wurden die Rk.-Konstanten auf gleiche Fe-Mengen bezogen, also Fe Kat. $A = k/\text{Millimol Fe}$. Wenn k im Laufe der Vers.-Reihe stark abnahm, wurde der für die Zeit von 30 Min. ermittelte Wert in die Gleichung eingesetzt. Trotzdem die so für Fe Kat. A erhaltenen Werte deshalb nur Orientierungswerte sind, ist der Vergleich dieser Werte für die systemat. Erforschung der akt. Stickstoff-Eisengruppen von Interesse. Bei *Hämin* war Fe Kat. A 0,06. Bei *Pyrratin* (SCHUMM, C. 1928. II. 1097) Fe Kat. A 0,8 (stark abnehmende Konstanten!). Die katalat. Wrkg. ist also 12- bis 14-mal stärker als die des Hämins. Beim *Mesohämin* wurden Verss. in Phosphatpuffer $pH = 6,74$ u. in Boratpuffer $pH = 8,54$ ausgeführt. In Phosphatlg. war Fe Kat. $A = 1,1$, in Boratlg. = 1,7. *Deuterohämin* wurde in Boratpuffer untersucht. Stark abfallende Konstanten. Fe Kat. $A = 1,0$. Wie aus diesen Messungen hervorgeht, scheint der Porphyrinkomplex in besonderer Weise instande zu sein, das Eisen katalat. wirksam zu machen. Der Porphyrinkomplex ist aber nicht der einzige, dem diese Fähigkeit zukommt. BAUDISCH u. DAVIDSON (Arch. internal Medicine 40 [1927]. 496) haben gezeigt, daß auch das *Ferropentacyanaquonatrium* als H_2O_2 -Spalter fungiert. Im Zusammenhang mit den Verss. über die katalat. Wrkg. des Meso- u. des Deuterohämins betonen die Vff., daß die katalat. Wirksamkeit dieser Verbb. gegen die Annahme zu sprechen scheint, daß im Häminmol. dreiwertiges Fe enthalten ist. — Vff. untersuchen ferner die Wrkg. von Fe-Komplexen auf die katalyt. Oxydation von Phenolphthalin. Die Rk. ist noch gegen Blut in einer Verdünnung von 1: 800 000 empfindlich. Diese Wrkg. wird nicht nur von *Hämoglobin* ausgeübt, sondern auch von *Hämin*, *Mesohämin*, *Deuterohämin* u. *Pyrratin*. Mißt man die Fe-Mengen, die zum Auftreten einer bestimmten Farbstärke nach 100 bzw. 200 Sek. erforderlich sind, u. setzt die Wrkg. des Hämins = 100, so erhält man für die anderen Stoffe folgende Zahlen: Deuterohämin 200, Mesohämin 125 u. Pyrratin 1000. Fe-Ion ist so gut wie ohne Wrkg., sehr stark akt. ist dagegen Cu in alkal. Lsg., also Cupration. Ein gereinigtes Katalasepräparat zeigte gegen Phenolphthalin ebenfalls eine Oxydationswrkg. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 85—92. April. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.)

WILLSTAEDT.

Matsunosuke Kitagawa, *Über die Bedeutung einiger Aktivatoren für die Urease-reaktion*. Die vollständige Entfernung der natürlichen Aktivatoren hat Inaktivierung der Urease im Gefolge. Durch Zusatz von Glykoll, Fibrin, KCN kann die n. Aktivität wiederhergestellt werden. Bei Zusatz von Phosphat tritt teilweise Regeneration ein. Schon geringe Zusätze von Katalysatoren, wie sie im Substrat u. im dest. W. vorhanden sind, vermindern die Enzymaktivität durch Bldg. inakt. Komplexe. Werden in solchen Fällen Aktivatoren zugegeben, so bilden diese mit den Hemmungskörpern undissoziierte Verbb. u. rufen dadurch wieder n. Enzymaktivität hervor. (Journ. Biochemistry 9. 347—52 1928. Kyushu, Univ., Biochem. Lab.) WEIDENHG.

Matsunosuke Kitagawa, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Ureaseinaktivierung durch einige Schwermetallsalze*. Die Inaktivierung der Urease durch ein Schwermetallion steigt mit wachsendem pH des Mediums. Ein weniger schädliches Schwermetall wie Zink wirkt nur im alkal. Ast von pH etwa 6,0 an, aber ein schädlicheres Metall wie Kupfer oder Quecksilber wirkt sowohl im alkal. u. schwach sauren Teil hemmend. Diese Tatsache ähnelt sehr dem pH -Einfluß auf die Vereinigung von Eiweiß mit einem Schwermetall (KODOMA). Die früher vom Vf. beobachtete Hemmung der Urease durch unbekannt Substanzen im destillierten H_2O , die ebenfalls bei wachsendem pH verstärkt wurde, wird auf die Verunreinigung mit Spuren von Schwermetallionen zurückgeführt. — Freies Jod wirkt stärker schädigend auf Urease als KJ. Bei KJ steigt die Inaktivierung des Enzyms im Gegensatz zum Schwermetallion im sauren Gebiet. (Journ. Biochemistry 10. 197—205. Jan. Fukuoka, Kyushu Imp. Univ., Biochem. Lab.)

WEIDENHAGEN.

R. Fosse und E. Brunel, *Über das Ferment, das Allantoinsäure durch Hydratation von Allantoin produziert. Seine Gegenwart im Tierreich*. Allantoin wird durch fein zerstoßene Sojasamen u. solche verschiedener Phaseolusarten bei Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ fast quantitativ, ohne Salzzusatz erheblich weniger in Allantoinsäure übergeführt. Froschextrakt gibt dieselbe Hydrolyse, ebenso zahlreiche Fische, Crustaceen, Echinodermen u. *Ophiura texturata*. Die entstandene Allantoinsäure gibt die typ. Farbrk. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1067—69. 15/4.)

ENGEL.

Hermann Pfeiffer, *Physiologie und Pathologie des Peptidasehaushalts. Der gegenwärtige Stand der Forschung*. Zusammenfassung der Ergebnisse der Arbeiten der eignen Schule u. der Arbeiten anderer Autoren über die Physiologie u. Pathologie

des Peptidasenhaushaltes, der vor allem an der Glycyltryptophanase studiert wurde. (Wiener Arch. für innere Medizin 15. 209—48. 1928. Graz, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. d. Univ. Sep.) MAHN.

E₂. Pflanzenchemie.

A. Chaston Chapman, *Das ätherische Öl des Hopfens*. (Vgl. C. 1928. II. 582.) Aus dem Hopfenöl wurden 3 neue Körper isoliert: *Luparon*, C₁₃H₂₂O, Kp.₃ 75°; *Luparenol*, C₁₅H₂₄O, Kp.₃ 127° u. *Luparol*, C₁₆H₂₆O₂, Kp.₂ 123°. (Journ. Inst. Brewing 35. 247 bis 255. Mai.) KOLBACH.

Charles Pontillon, *Über die Anwesenheit von Harzen bei Sterigmatocystis nigra V. Tgh.* Chem. u. histochem. Nachweis von Resinsubstanzen, wodurch früher gefundene Anomalien bei den Unterss. über die Fette der Pflanze sich erklären. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 413—15. 28/1.) OPPENHEIMER.

Rinjro Sasaki, *Über einige Stickstoffbestandteile in den Blättern von Kuzu (der japanischen Arrow-root-Pflanze, Pueraria hirsuta, Matsum).* Aus dem alkal. Alkohol-extrakt der Probe wurde durch Neutralisieren mit HCl ein Protein mit 14,2% N isoliert. N-Verteilung: *Arginin-N* 8,80, *Cystin-N* 0,14, *Histidin-N* 4,63, *Lysin-N* 2,00, *Monoaminsäuren-N* 48,14% des Gesamt-N. Vom Filtrat der Proteinfällung wurden ferner *Adenin*, F. des AuCl₃-Salzes 117—188°, *Asparagin*, *Glutaminsäure*, *Buttersäure* u. ein krystallin. N-haltiger Stoff, F. 185—187°, unbekannter Art erhalten. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 1—5. 1928. Sep.) GROSZFELD.

Le Roy S. Weatherby und **Eugene W. Waterman**, *Vitamin-B-Gehalt bei Avocados*. An Hand von Fütterungsverss. bei Albinoratten wurde festgestellt, daß das frische Mark von Avocados $\frac{1}{12}$ des Vitamins B enthält, das sich in der FLEISCHMANN-schen Trockenhefe findet. (Ind. engin. Chem. 20. 968—70. 1928. Los Angeles, Chem. Lab. Univ. Southern California.) HIRSCH-KAUFFMANN.

T. Okano *Über das Pflanzensekretin in japanischem Gemüse*. Im Salzsäure-extrakt japan. Gemüse sind zwei Substanzen enthalten, von denen die eine auf die Bewegung des überlebenden Kaninchendarmes anregend, die andere hemmend wirkt. Sie sind in W. u. A. l., in Ä. schwer löslich. Die eine oder andere der beiden Substanzen ist in jedem Gemüse nachweisbar. Die erste ist mit dem Pflanzensekretin ident., die zweite hat pharmakolog. ähnliche Eigg. wie das Adrenalin. (Folia endocrinologica Japonica 4. 57—58. 20/10. 1928. Kyoto, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

E. W. Lindstrom und **Fisk Gerhardt**, *Vererbung von chemischen Kennzeichen bei Mais*. Vererbungsverss. an einer Kreuzung von Evergreen Sweet mit Illinois High Fat- (Weißzahn-)Mais. Die Kohlenhydratcharaktere, Gesamtzucker, Dextrin u. Stärke zeigten konstante Beziehungen nach MENDEL. Im Fettgeh. wurde in der F₂-Generation ein Rückschlag, höherer Fettgeh. bei den Süßkornabkömmlingen, beobachtet. Der N-Geh. zeigte nur geringe Unterschiede in den elterlichen u. späteren Generationen. Die Proteinbildg. hängt überwiegend von den Kohlenhydratbeziehungen ab. Der Pentosegeh. ist anscheinend von der Verteilung der übrigen Kohlenhydrate u. ihrer Vererbung unabhängig. (Iowa State College Journ. Science 2. 9—18. Okt. 1927. Iowa, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

T. Popovici-Lupa, *Saugkraftuntersuchungen an Weinreben*. Vf. bestimmt die Saugkraft von frisch geschnittenen Rebentrieben in Zuckerlsgg. in Konz. von 0—200% in Stufen von 10%. Es wurden 80 Sorten untersucht. Je höher die Konz. ist, um so früher welken die Reben. Die höchste Saugkraft haben die Sorten der *Vitis vinifera* (200%) u. die niedrigste die des *Vitis kupestris* (60%). Arten u. Sorten mit hoher Saugkraft sind widerstandsfähig gegen Trockenheit u. Kalk. Die Saugkraft wird anscheinend nach der Mutterpflanze vererbt. Starkwüchsige u. ertragreiche Sorten haben hohe Saugkraft. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 4. 310—13. 15/5. Wien Lehrkanzel f. Obst- u. Gartenbau.) TRÉNEL.

A. Tschernuchin, *Prozeß der Bildung des ätherischen Öls im Coriander*. Auf Grund chem. Unterss. u. Best. der physikal. Konstanten des *Corianderöls* von Pflanzen in verschiedenen (4) Lebensaltern gibt Vf. folgendes Bild der chem. Veränderungen des Öls im Verlaufe des Reifens der Pflanze. Zuerst werden durch die Pflanze im äth. Öl. Verbb. mit Carboxylgruppe synthetisiert. Dann gehen diese Verbb. in Aldehydverbb. u. vielleicht auch in Ketone vom Typ CH₃COR über. Dann fangen die Carboxylverbb. an abzunehmen u. verschwinden allmählich ganz. Gleichzeitig aber lassen sich im Öl bedeutende Mengen von Alkoholen, im speziellen Coriandrol,

sowie KW-stoffe, hauptsächlich cycl. Terpene feststellen. Also findet in der Pflanze bei der Synthese des äth. Öls ein ununterbrochener Red.-Prozeß statt. Die Richtung dieses primären Prozesses wird kompliziert durch sekundäre Prozesse, wie: 1. Umgruppierungen bei der Bldg. sek. Alkohole aus Aldehyden; 2. Verätherung nach Maßgabe der Ansammlung von Alkoholen; 3. Dehydratation von Alkoholen u. Schließen der Ringe bei der Bldg. von cycl. KW-stoffen. Die Unterss. der Carboxylverb. des äth. Öls des unreifen Corianders zeigten, daß sie eine Ähnlichkeit mit Citral u. Citronellal haben, hauptsächlich durch ihre Fähigkeit, mit NaHSO_3 Verb. zu geben, die durch Na_2CO_3 oder durch NaOH nicht zersetzt werden. Die Anwesenheit von Doppelbindungen ist durch Bromwasser nachgewiesen worden. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Malsoboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 12. 34—36. Woronesh.) GOINKIS.

Th. Weevers und **H. D. van Oort**, *Die Funktion der Alkaloide in den Blättern von Cinchona succirubra Pavon.* Durch Verss. an zu verschiedenen Zeiten von der Pflanze entnommenen Blatthälften u. Alkaloidbest. darin wurde gefunden, daß die Blattalkaloide bei der stets in den Blättern stattfindenden Dissimilation entstehen u. ihre Menge besonders dann zunimmt, wenn die Dissimilationsvorgänge überwiegen, u. eine Abführung zum Stamme hin unmöglich ist. Daraus, daß bei den an der Pflanze befestigten Blättern die Alkaloidmenge nach dem Ausgewachsensein nicht zu-, sondern sogar etwas abnimmt, ist zu schließen, daß eine Überführung zum Stamme hin stattfindet, womit eine Umsetzung in Chinin u. Nebenalkaloide verbunden sein kann. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37. 992—98. 22/12. 1928.) G.D.

H. Wünschendorff und **Ch. Killian**, *Weitere Beobachtungen über den Stoffwechsel von Ustilina vulgaris L.* (Vgl. C. 1928. II. 2372.) Die Menge des produzierten Ammoniaks (NH_3 -Gas + NH_3 -Salze) wächst mit dem Pilzgewicht, umgekehrt nimmt die Acidität der Nährslg. ab. Das Verhältnis von fixiertem N zum Trockengewicht des Pilzes beträgt konstant 6,5—6,6% bei guter Entw. des Pilzes, wenn die Nährslg. 1% Pepton enthält. Hat sie 0,3% oder 3% Pepton, so bleibt das Mycelium schlecht entwickelt u. die Proportion: fixierter N zu Pilztrockengewicht variiert. — Trotz längerer Entw.-Zeit (24 Tage statt 15 Stdn.) ist bei 0,3% Pepton der Abbau desselben weniger weit. Die Kulturen geben schwache Biuretrk. u. die Rkk. des Cystins. Bei 3% Pepton ist die Entw. noch viel langsamer. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1124—26. 22/4.) ENGEL.

A. A. Day, **W. M. Gibbs** und **Ruth Westlund**, *Wirkung von Glucose auf den Harnstoffabbau durch B. proteus.* Kulturen von *B. proteus vulgaris* in zuckerfreier Bouillon, zuckerhaltiger, harnstoffhaltiger u. zucker- + harnstoffhaltiger Bouillon wurden auf Azidität bzw. Alkalinität, pH , % Ammoniak-N u. % Zucker untersucht u. verglichen. — Zuckerfreie Bouillon gab die Werte 1,8 cem Alkali; $\text{pH} = 7,3$ —8,3; NH_3 -Produktion von 36 mg. Zuckerhaltige Bouillon: 3,0 cem Säure; $\text{pH} = 7,2$ —5,3; $\text{NH}_3 = 8,9$ mg. Harnstoffbouillon: 6,7 cem Alkali, $\text{pH} = 7,3$ —9,2; $\text{NH}_3 = 179,3$ mg. Glucose-Harnstoff: 1,5 cem Alkali; $\text{pH} = 7,2$ —8,0; $\text{NH}_3 = 219,4$ mg. Die Beschleunigung des Harnstoffabbaus ist besonders bemerkenswert angesichts der Tatsache der Eiweiß-sparenden Tätigkeit der Glucose. In der Glucosebouillon fiel der Zucker von 0,999% auf 0,604%, in der Glucose-Harnstoff-Bouillon von 0,971% auf 0,058%. Der Harnstoff beschleunigt die Zerstörung des Zuckers. — Bei der Zucker-Harnstoff-Bouillon bewirkt die annähernd neutrale Rk. große Mikroorganismen-tätigkeit. — Die Harnstoffspaltung wird durch eine endocelluläre Urease bewirkt. (Proc. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 578—80. 1928. Sep.) ENGEL.

S. Miyamura, *Über den Einfluß des Schilddrüsenhormons auf die Indolbildung des Bacillus Coli Communis.* Werden Colibacillen in Peptonlsgg. gezüchtet, denen Schilddrüsenextrakt oder Thyroxin oder KJ zugesetzt ist, so ist die Indolbildung in allen 3 Fällen stärker als in Peptonlsgg. ohne Zusatz. Die Begünstigung der Indolbildung ist am ausgesprochensten bei Zugabe von Schilddrüsenextrakt, am geringsten bei KJ. (Folia endocrinologica Japonica 4. 93—94. 20/3. Kyoto, I. med. Klin. d. Univ.) WAD.

L. Gènevois und **P. Genaud**, *Über die Intensität des Stoffwechsels bei den Hefezellen.* Unters. des O_2 -Verbrauchs u. der Gärung von Hefezellen unter verschiedenen Lebensbedingungen mit dem Ergebnis, daß Gärung u. Atmung nicht immer parallel gehen. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1127—29. 26/4. Bordeaux.) OPP.

Antonio Gualdi, *Über gerichtete enzymatische Dismutation durch die Ketonaldehydmutase vom B. subtilis.* Die Umlagerung der α -Ketoaldehydhydrate zu α -Oxysäuren verläuft bei Verwendung von Phenylglyoxalhydrat stets asymm., bei Methylglyoxalhydrat je nach dem Enzymmaterial, symm. oder asymm. Bei Umlagerung von Phenyl-

glyoxalhydrat entsteht in den meisten Fällen d (—)-Mandelsäure; nur in zwei Fällen (vgl. MAYER, C. 1926. II. 2925 u. NEUBERG u. SIMON, C. 1927. II. 2612) wurde l (+)-Mandelsäure erhalten. Vi. zeigt, daß durch *Bac. subtilis* aus Phenylglyoxalhydrat fast 100% Mandelsäure gebildet werden, von der 84% in der linksdrehenden Form vorliegen. Hierzu wurden 10 g keimfreies CaCO₃ u. 14,2 g Trockensubstanz von *B. subtilis* in 950 ccm Leitungswasser suspendiert, bis zur Sättigung CO₂ eingeleitet u. dann 1 g Phenylglyoxalhydrat zugefügt. (Biochem. Ztschr. 205. 318—21. 13/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

HESSE.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Die Isolierung von Methylglyoxal bei der Milchsäuregärung*. Vff. haben bei der Vergärung des *Hexosediphosphats* durch das *B. Delbrücki Methylglyoxal* in einer Ausbeute bis 100%, im Durchschnitt aus 6 Bilanzverss. 83,2% des aus dem Hexosephosphorsäureester abgespaltenen Zuckers als Methylglyoxal isoliert. Dadurch ist der eindeutige Beweis erbracht, daß die Stufe des Methylglyoxals beim Abbau des Zuckers durch Erreger der Milchsäuregärung durchlaufen wird u. zugleich der Prozeß der Milchsäuregärung nahezu restlos aufgeklärt. Die Isolierung gelang durch Anhäufung dieses Intermediäprod. unter Bedingungen, die die weitere Verarbeitung unmöglich machen. — Das Methylglyoxal wird erhalten bei Einw. kleiner Mengen von Aceton- oder Alkohol-Äther-Trockenpräparaten der Bakterien auf den Hexosediphosphorsäureester. Die besten Resultate erzielt man bei Verwendung eines wss. Auszuges der genannten Bakterienzubereitungen. Der Rückstand der Bakterienmasse verursacht keine oder nur geringfügige Entstehung von Methylglyoxal. Er enthält noch reichlich komplette Ketonaldehymutase, denn zugefügtes Methylglyoxal wird glatt dismutiert u. im Einklange damit Hexosediphosphat quantitativ zu Milchsäure vergoren. Durch Extraktion der Alkoholätherpräparate der Bakterien gelingt die Differenzierung der komplexen Zymase so vollkommen, daß in den methylglyoxalbildenden Auszügen nur spärlich Methylglyoxal umwandelnde Ketonaldehymutase zur Entfaltung kommt. Das beruht auf dem Mangel der wss. Auszüge an Co-Ferment, denn Zusatz von funktionstüchtigem Co-Ferment (aus Hefe) ruft die Dismutierbarkeit des Methylglyoxals in den Extrakten wieder hervor. — Die Dephosphorylierung des Hexosediphosphats in den Extrakten erfolgt je nach den Konzentrationsbedingungen zu 15—26%. Dabei entsteht außer in Methylglyoxal übergehendem Zucker auch Hexosemonophosphat. Dieses, wie auch das unveränderte Hexosediphosphat kann durch Fällung mit Äthylalkohol isoliert werden. Die Analyse des gefällten Phosphorsäureestergemisches ergibt im Zusammenhang mit der Phosphatbilanz, daß 10—20% des angewendeten Diphosphorsäureesters vollkommen gespalten u. 5,6—11,6% des Ausgangsmaterials partiell dephosphoryliert werden. — Die Isolierung des Methylglyoxals aus den Reaktionsgemischen geschieht 1. durch Fällung als 2,4-Bisdinitrophenylhydrizon u. 2. als *Dioxim*. — Bei zahlreichen anderen Zellarten u. deren Zubereitungen kann nach demselben Prinzip Methylglyoxal als Prod. der Glykolyse nachgewiesen werden. Die weitere Umwandlung des Methylglyoxals zu Milchsäure unter dem Einfluß der Ketonaldehymutase ist als omnizellulärer Prozeß bereits in früheren Arbeiten (seit 1913) gekennzeichnet worden. Die Zerreißen der 6-C-Kette unter Bldg. von 2 Moll. Methylglyoxal stellt somit den Inbegriff der Glykolyse dar, so daß das Methylglyoxal bildende Agens als „Glykolase“ bezeichnet wird; es ist von den anderen Partialfermenten der komplexen Zymase deutlich unterschieden. (Biochem. Ztschr. 207. 232—62. 27/3. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

KOBEL.

Masakazu Yamada, *Über den Ursprung der Aldehyde in Gärungserzeugnissen*. III. (II. vgl. C. 1928. II. 2479.) Vi. fand, daß beträchtliche Mengen von Aldehyden aus dem Destillationsrückstand von Saké, Soya-Sauce, Bier usw. durch Dest. im Dampfstrom gebildet werden, um so mehr, je höher die D. des Extraktes ist. Die Aldehyde bestehen aus Acet-, Valeraldehyd u. einem furfurolartigem Aldehyd. Die Rk. von JORISSEN auf Furfurol war bereits bei pasteurisiertem oder bei ½ Stde. auf 40° erhitztem Saké positiv. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 18—21. Jan.-Febr. 1928. Sep.) GROSZFIELD.

Masakazu Yamada, *Über den Ursprung der Aldehyde in Gärungserzeugnissen*. IV. *Der Acetaldehyd in Saké*. (III. vgl. vorst. Ref.) Während man bisher als Ursache für die Zunahme des Acetaldehyds bei der Aufbewahrung von Saké Hefe u. oxydierende Enzyme annahm, fand Vi., daß das Holz von *Cryptomeria*, aus dem die Lagerbehälter für Saké bestehen, auf A. stark oxydierend wirkt. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 4. 22—24. 1928. Sep.)

GROSZFIELD.

E₄. Tierchemie.

Gulbrand Lunde, *Über die Krystallart des Calciumcarbonats in Otolithen von Gadus morrhua*. Chem. Analyse von Otolithen des Dorsches (*Gadus morrhua*) ergibt 76,39% CaCO_3 , 11,44% CaO , 11,49% H_2O + organ. Substanz (N-haltig), 0,68% andere Bestandteile. Die gepulverten Otolithen reagieren mit W. stark alkal. Pulverdiagramme zeigen nur die Linien des *Aragonits*. (Biochem. Ztschr. 206. 436—39. 9/3. Oslo, Univ.) KRÜGER.

J. B. Collip und R. Sandin, *Die Isolierung von Methylhydantoin aus einem Extrakt aus Ochsenhoden*. Der Extrakt aus Prostatastrüben von Ochsen enthält eine den Blutdruck steigernde Substanz, deren Wrkg. durch *Cocain* nicht wie bei anderen Extraktstoffen aufgehoben wird. Bei der Herst. dieses Stoffes werden oft Krystalle ausgeschieden, die sich nach mehrfacher Umkrystallisierung durch die Analyse der Ag-Verb. als β -Methylhydantoin identifizieren ließen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22. Sect. 5. 185—86. 1928. Edmonton, Alberta Univ., Dept. of Biochem.) F. MÜ.

Bruno Rewald, *Über den normalen Lipoidgehalt einiger Organe*. II. Mitt. über *Lipoide*. (I. vgl. C. 1928. II. 1683.) Am stärksten lipoidhaltig sind die Geschlechtsorgane. Mit Ausnahme der Nebennieren unterscheiden sich die übrigen Organe nur wenig von dem Lipoid-Durchschnittsgeh. des Gesamtkörpers. (Biochem. Ztschr. 202. 99—105. 10/11. 1928. Hamburg.) OPPENHEIMER.

A. Guerber, *Endocytäre Hämoglobinkrystalle*. In anscheinend lebensfrischen Erythroblasten, d. h. jungen kernhaltigen Blutkörperchen von Schweine- u. Rinderembryonen, kommt es zur Auskrystallisation u. Wiederauflösung des Blutfarbstoffs. An den Erythroblasten gerade jener Blutarten, deren Hämoglobin sonst leicht auskrystallisiert, wie beim Hunde, Meerschweinchen, Menschen, treten endocytäre Krystallisationen nicht auf. Es ist möglich, daß es sich bei dieser Krystallisation um eine reversible Entmischung des kolloidalen Gefüges des Blutkörperchenprotoplasmas handelt u. daß das Hämoglobin nicht ein deutoplasm., sondern protoplasm. Bestandteil des Erythrocyten ist. Die angebliche Nichtkrystallisierbarkeit des Schweine- u. Rinderhämoglobins ist durch dialysierbare Bestandteile bedingt, die offenbar im embryonalen Blute fehlen. Im embryonalen Hunde- u. Menschenblut scheinen dagegen solche, die Krystallisation hemmende Substanzen in besonders reichem Maße vorzukommen. Die in den kernhaltigen roten Blutkörperchen der Amphibien u. Vögel durch Piperidin ausgelöste Vakuolenbildg. (VAN ACKERN, Diss. Würzburg 1894) ließ sich an den Erythroblasten der Säugerembryonen nicht hervorrufen. (Sitzungsber. Ges. Beförder. ges. Naturwiss. 62. 293—99. 1927. Marburg, Pharmakol. Inst. Sep.) GUGGENHEIM.

E₅. Tierphysiologie.

R. Courrier, R. Kehl und R. Raynaud, *Neutralisation des Follikelhormons beim graviden, aber kastrierten Tier*. Meerschweinchen können in der 2. Hälfte der Gravidität des Eierstocks beraubt werden. Die Vaginalschleimhaut bleibt in Ruhe, was nicht der Fall sein könnte, wenn das Corpus luteum des Ovars in der Norm das Ovarhormon (*Folliculin*) neutralisieren würde. Im Gegensatz zum n. graviden Tier antwortet aber die Vaginalschleimhaut des kastrierten, graviden Meerschweinchens auf eine Folliculininjektion mit einer typ. Gestationsrk. Der Neutralisationsmechanismus für das Folliculin, dessen Anwesenheit beim trächtigen Tiere außer allem Zweifel steht, das aber die typ. Vaginalveränderungen während der Gravidität doch nicht zum Erscheinen bringen kann, muß durch irgendeinen anderen Faktor bedingt sein. Vielleicht liegt dieser in der Placenta. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1103—05. 26/4. Alger, Labor. d'histol. Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

L. Hédon, *Erhaltung des Sekretins in der Duodeno-Jejunal-Schleimhaut eines seit fünfzehn Monaten pankreaslosen Hundes*. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1000 bis 1001. 19/4.) OPPENHEIMER.

Hsi-Chun Chang und Teh-Pei Feng, *Weitere Untersuchungen über die Schilddrüse und den Haarwuchs*. (Vgl. CHANG, Amer. Journ. Physiol. 77 [1926]. 562.) Verss. an Albinoratten. Unterernährung verzögert das Haarwachstum. Bei Zugabe von Schilddrüsenextrakt zu einer unzureichenden Kostmenge (Milch, Weizenmehl, Gemüse) kann das Haar mit nahezu n. Geschwindigkeit wachsen. Zuviel Schilddrüsenextrakt ist schädlich; optimale tägliche Dosis 0,6—0,7 g Thyreoidin. Die Schilddrüsensekretion ist wahrscheinlich der wichtigste Faktor bei der Regulierung des Haarwachstums,

u. der Unterschied zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit bei n. Tieren beruht auf der individuellen Verschiedenheit des Niveaus der Schilddrüsensekretion. *J. Thyrosin* oder *Tryptophan* kann Thyreoidin nicht ersetzen. Das Geschlecht hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Haarwuchses, wohl aber (bei jungen Tieren) das Alter. (Chinese Journ. Physiol. 3. 57—68. Jan. Peping, Peking Union Medicinal Coll.) KRÜ.

M. Nikolajew, *Über die Wirkung des Pituitrins und Insulins auf die Sekretion und Gefäße der isolierten Nebenniere*. In Verdünnungen bis zu $1:5 \cdot 10^8$ steigert Pituitrin die Adrenalinsekretion. Ebenso wirkt Insulin, aber langsamer u. nur bis zu $1:10^8$. Die Rk. der Nebennierengefäße war beim Insulin absol. inkonstant, nach Pituitrin wurde Erweiterung, später Verengung u. Rückkehr zur Norm beobachtet. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 140. 225—36. März. Leningrad, pharmak. Labor. d. milit.-med. Akad.)

OPPENHEIMER.

E. Howard Miller, *Zur Entwicklung der Nebenniere der Maus*. Bei zwei Wochen alten Mäusen entwickelt sich in der Nebenniere zwischen der Rinde u. dem Mark eine Zone adrenalinfreier Zellen, die von der Rinde scharf getrennt sind, mit den Zellen des Marks sich allmählich vermischen. Diese adrenalinfreie Zellschicht verschwindet bei beginnender Geschlechtsreife. (Science 69. 406—07. 12/4. Univ. of Pennsylvania.)

WADEHN.

Leland C. Wyman, *Untersuchungen über Nebenniereninsuffizienz*. II. *Die relative Bedeutung von Rinde und Mark für die Empfindlichkeit von Ratten ohne Nebennieren gegenüber Histamin*. (I. vgl. C. 1929. I. 405.) Bei n. Albinoratten beträgt bei intraperitonealer Zufuhr die tödliche Dosis von saurem *Histaminphosphat* mehr als 0,1 g pro 100 g Körpergewicht. — Einseitige Entfernung der Nebennieren oder sonstige Operation ändert daran nichts. Dagegen ist die minimal tödliche Dosis für *Histamin* nach doppelseitiger Entfernung der Nebennieren 7 mg pro 100 g Körpergewicht. Die Tiere leben danach nur noch weniger als 1 Stde. — Diese erhöhte Empfindlichkeit gegen Histamin erhält sich 5 Monate lang nach der Operation. — Tiere ohne Nebennieren, die größere Mengen accessor. Rindengewebe haben oder denen es transplantiert wurde, sind ebenso überempfindlich gegen Histamin. Dagegen schützen vor sonst tödlichen Dosen accessor. chromaffines Gewebe u. kleine Mengen von *Adrenalin*. — Es scheint also, daß die erhöhte Histaminempfindlichkeit nach Nebennierenexstirpation bedingt ist durch das Fehlen der Marksubstanz, nicht des Rindengewebes, u. es folgt daraus weiter, daß die erhöhte Histaminempfindlichkeit nicht als Maß für Nebennieren-Rindeninsuffizienz angesehen werden kann. (Amer. Journ. Physiol. 87. 29—41. 1/11. 1928. Boston Univ. School of Med. and Evans Memorial.)

F. MÜLLER.

Pierre Gley und N. Kisthinos, *Über die Existenz einer vom Insulin trennbaren, Blutdrucksenkenden Substanz in den Pankreasextrakten*. Neue Beweise für die früher (vgl. C. 1929. I. 769) ausgesprochene Meinung. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 971—72. 19/4.)

OPPENHEIMER.

Erwin Kolta und Johann Pogány, *Untersuchungen über die Resorption des Insulins an Hand einer neuartigen Darmfistel*. Es gelang Vff., bei Kaninchen einen Blinddarmabschnitt u. den Wurmfortsatz bei völliger Intaktheit ihrer Schleimhaut u. ihrer Gefäßverb. derart zu isolieren, daß weder Verdauungssäfte, noch Nahrungsbestandteile hineingelangen können. Nach Einführung von *Insulin* in diese Darmpartien war keine Wrkg. zu beobachten. Unabhängig vom Pepsin u. vom Trypsin genügen demnach die Eigg. der Darmschleimhaut bzw. des Darmsaftes, die Wrkg. des per os gegebenen Insulins zu verhindern. (Klin. Wehschr. 8. 937. 14/5. Budapest, Univ.)

FRANK.

F. Rathery, R. Kourilsky und Yv. Laurent, *Der Einfluß des Insulins auf die Glucoseabsorption normaler roter Blutkörperchen*. (Vgl. C. 1929. I. 99.) Insulin steigert die Absorption durch Blutkörperchen nicht, einerlei, ob es sich um die n. Plasma-glucose oder dem Plasma bzw. äquilibrierten Salzlsgg. zugesetzte Glucose handelt. Die erhaltenen Resultate sind so schwankend, daß eine gesetzmäßige Beziehung jedenfalls nicht abgeleitet werden kann. Die Ziffern liegen zumeist innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 726—28. 15/3. Paris, Labor. de pathol. experim. de la Fac. de méd.)

OPPENHEIMER.

F. Rathery, R. Kourilsky und S. Gibert, *Der Einfluß des Insulins auf die Blutkörperchenabsorption der Glucose bei diabetischen Hunden*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. mit Plasma des pankreaslosen Hundes in vitro mit u. ohne Insulinzusatz, ferner Verss. in vivo, bei denen die kranken Tiere Insulin unter wechselnden Bedingungen erhielten, zeigen, daß Insulin einen Einfluß auf die Glucosefixation durch rote Blut-

körperchen bei diabet. Organismus nicht zu besitzen scheint. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 728—31. 15/3. Paris, Labor. du pathol. expérim. de la Fac. de méd.) OPP.

Reinwein, *Außergewöhnliche Insulinschädigungen des Kreislaufs und ihre Folgen für den Kohlenhydratstoffwechsel*. Auf Grund klin. Beobachtungen wird darauf hingewiesen, daß bei der Insulinbehandlung herzkranker Diabetiker die Wrkg. des Insulins auf den Wasserhaushalt nicht unberücksichtigt bleiben darf. Es besteht sonst die Gefahr einer Verschlechterung oder gar Erzeugung einer Kreislaufinsuffizienz. Tritt diese ein, so wird die Wirksamkeit des Insulins stark vermindert, der Kohlenhydrat-haushalt durch große Insulingaben verschlechtert. (Dtsch. med. Wechschr. 55. 951—53. 7/6. Heidelberg, Univ.) FRANK.

S. Miyamura, *Über die Beziehung zwischen Außentemperatur und Schilddrüse oder Insulin in bezug auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Der Glykogengeh. von Ratten, die 5 Tage bei 30—33°, u. von Ratten, die 12 Tage bei 8—10° gehalten worden waren, wurde bestimmt. In neuen Serien wurden die Versuchstiere, die bei den genannten Tempp. lebten, mit Schilddrüsensubstanz gefüttert bzw. ihnen Insulin injiziert. Die durch Kaltewrkg. hervorgerufene Verminderung des Leber- u. Muskelglykogens wird durch Fütterung mit Schilddrüse beschleunigt, durch Schilddrüsenexstirpation oder Insulininjektion verzögert. Die durch Wärme hervorgerufene Vermehrung des Glykogens erfährt durch Schilddrüsenexstirpation oder Insulininjektion eine Beschleunigung, durch Fütterung mit Schilddrüse eine Verzögerung. (Folia endocrinologica Japonica 4. 94—95. 20/3. Kyoto, I. med. Klin. d. Univ.) WADEHN.

N. Uyeno, *Über den Einfluß des Insulins auf den Serumeiweißgehalt und die Wechselbeziehung zwischen Insulin und Schilddrüse*. Wird Insulin ($\frac{1}{3}$ Einheit auf 1 kg Körpergewicht) mehrere Tage lang einmal täglich Kaninchen injiziert, so nimmt das Serumglobulin ab, während der Albumingeh. unverändert bleibt. Diese Abnahme des Globulingeh. nach Insulin tritt bei schilddrüsenlosen Tieren rascher u. stärker, bei mit Schilddrüsensubstanz gefütterten Tieren aber gar nicht ein. (Folia endocrinologica Japonica 4. 65—66. 20/11. 1928. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

M. Mizokami, *Über den Einfluß von Insulin auf den Eiweißstoffwechsel bei Morbus Basedowii und Hyperthyreose und die beim Studium desselben gemachten klinischen Beobachtungen*. Die Insulinbehandlung, die sich auf 5—20 Tage erstreckte, bewirkte bei 5 von 6 Fällen von Morbus Basedow u. Hyperthyreose mit Glykosurie eine Herabsetzung des erhöhten N-Stoffwechsels, wodurch sich die Gesamt-N-, NH₃- u. Kreatininausscheidung deutlich verminderte. Das Körpergewicht nimmt bei langer Insulinbehandlung zu. (Folia endocrinologica Japonica 3. 16—17. 1927. Kyoto, Univ., I. Med. Klin.) WADEHN.

M. Mizokami, *Über den Einfluß des Insulin-Traubenzuckers auf den Eiweißstoffwechsel bei Typhus abdominalis*. Bei Kranken mit Typhus abdominalis sowie an Tieren, die Typhusvaccine erhielten, wird die Änderung der N-, NH₃-, Harnstoff- u. Kreatin-Kreatininausscheidung im Harn verfolgt u. festgestellt, daß unter Darreichung von Insulin-Dextrose die ungünstige N-Ausscheidung sich bessert. (Folia endocrinologica Japonica 3. 31—33. 1927. Kioto, I. med. Klin. d. Kais. Univ.) OPPENHEIMER.

K. Aoki, *Die entgegengesetzte Wirkung von Insulin und Adrenalin auf den Stickstoffstoffwechsel*. Folia endocrinologica Japonica 3. 9—10. 1927. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

K. Aoki, *Der Einfluß von Insulin auf den Stickstoffstoffwechsel bei der Phlorrhizin-glykosurie*. Ein deutlicher Einfluß des Insulins auf die Gesamt-N-, NH₃-, Kreatinin- u. Kreatinausscheidung beim mit Phlorrhizin vergifteten Hunde war nicht festzustellen. (Folia endocrinologica Japonica 3. 11—12. 1927. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WAD.

G. Cluzet, *Viscosität, elektrische Leitfähigkeit und photometrischer Index des angestäuerten Blutserums*. Unabhängig von der Art der verwendeten Säure (HCl, H₂SO₄, Essigsäure oder Oxalsäure) nimmt die Viscosität, Lichtabsorption u. -diffusion des Serums bis zu pH rund 5,5 zu, um bei weitersinkender Wasserstoffzahl ebenfalls abzunehmen. Nur die elektr. Leitfähigkeit zeigt kein Maximum, sondern nimmt ständig mit zunehmendem Säuregrad zu. Der Unterschied zwischen der Viscositäts- u. Leitfähigkeitskurve ist bemerkenswert, weil er aussagt, daß die Änderung der Ionenkonz. für die Änderung der Viscosität keine Bedeutung hat, was in Widerspruch zu der Hydratationstheorie von PAULI steht (vgl. auch C. 1926. I. 3483). (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1039—41. 19/4. Lyon, Labor de physique-méd. de l'Univ.) OPP.

Ludvig Hektoen und Kamil Schulhof, *Ist die Antigenwirkung des Hämoglobins durch das Globin bedingt?* Durch Injektion von Hämoglobin wird eine Antigenbildg. hervorgerufen. Es wird nach HOLDER u. HILL (vgl. C. 1927. I. 2428) Globin dargestellt, das nur eine geringe Menge Hämoglobin enthält. Die Präcipitink. des antigenen Serums war mit reinem Schafhämoglobin bei Konz. 1:50000, bei der Globinlsg. mit geringem Hämoglobingeh. 1:120000. Die Farbstoffgruppe des Hämoglobins scheint also für die Antigen hervorrufoende Wrkg. belanglos zu sein. (Journ. Infectious Diseases 41. 476—78. 1927. Chicago, JOHN MC CORMICK-Inst. for Infect. Diseases. Sep.) MEIER.

Alfred Pettersson, *Über die Einwirkung von Aceton auf die β -Lysine*. Vf. wandte das Verf. von PIETTRE u. VILA zur Fällung von Serumeiweiß mit Aceton an u. fand, daß der in W. l. Nd. noch die baktericide Wrkg. des β -Lysins des Serums besitzt. Die wirksame Substanz ist durch Erwärmung inaktivierbar u. kann durch frische Lsg. wieder aktiviert werden. Das Verf. von PIETTRE u. VILA besteht in der Behandlung von auf 0° gekühltem Serum mit 2½ größerem Vol. von gekühltem Aceton. Der Nd. wird mit k. Aceton wiederholt gewaschen, dieser dann durch Waschen mit k. Ä. u. dieser im Luftstrom entfernt. Man erhält ein lockeres, in W. ll. Pulver. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 61. 1—3. 23/3. Stockholm, Karolin. Inst.) SCHNITZER.

Georg Bock, *Gibt es eine Ursolanaphylaxie*. In Tierexperimenten konnte nicht erwiesen werden, daß der Mechanismus des Ursolasthmas mit dem Mechanismus der Anaphylaxie identifiziert werden kann. Der Zusammenhang zwischen Anaphylaxie u. Asthma ist noch vollständig ungeklärt, man darf aus der Ähnlichkeit zweier Erscheinungen nicht auf ihre Identität schließen. (Münch. med. Wchschr. 76. 915—16. 31/5. Berlin-Dahlem, Forschungsinst. f. Hygiene u. Immunitätslehre.) FRANK.

C. von Noorden, *Altes und Neues über Kostformen bei Diabetes*. Übersichtsreferat. (Therapie d. Gegenwart 70. 241—44. Juni. Frankfurt a. M., C. v. NOORDEN Klinik.) FRANK.

Alfred Gottschalk, *Über den Chemismus der Verwertung von Ersatzkohlenhydraten durch den diabetischen Organismus*. Vf. konnte feststellen, daß das Tetra- α -glucosan, der wesentliche Bestandteil der Salabrose, (Chem. Werke, Grenzach) von untergäriger u. obergäriger Hefe glatt vergoren wird, u. zwar mit einer größeren Anfangsgeschwindigkeit als Gleichgewichtsglucose. Die große Reaktionsfähigkeit dieses Zuckersäureanhydrids kommt auch darin zum Ausdruck, daß dieser Körper zur Selbstoxydation neigt. Um festzustellen, ob das Tetra- α -glucosan von den Fermenten des Magen-Darmkanals oder den Gewebsfermenten angegriffen wird, wurde der Einfluß von Speichel, Magensaft, Duodenalsaft, Leberpreßsaft u. Muskelpreßsaft auf zugefügtes Tetra- α -glucosan in vitro im Brutschrank bei 37° studiert. Nach 3-std. Aufenthalt im Brutschrank wurde frische obergärige Hefe zugefügt u. eine etwaige CO₂-Entw. im Eudiometerrohr bei 37° beobachtet. Es ergab sich, daß keines der oben genannten Substrate das Tetra- α -glucosan zu α -Glucosan aufspaltet. Es kommt demnach ein Abbau des Tetra- α -glucosans durch Depolymerisation zu α -Glucosan u. durch weitere Spaltung u. Oxydation zu CO₂ u. H₂O nicht in Frage. Das Tetra- α -glucosan wird anscheinend zunächst in Glykogen übergeführt u. erst dieses Glykogen in den Stoffwechsel einbezogen, worin sich ein gemeinsames Prinzip in der Verwertung der verschiedenen Anhydrozucker u. Polyanhydrozucker durch den diabet. Organismus dokumentiert. Es konnte ferner festgestellt werden, daß das viele Enzyme enthaltende Fermentgemisch Takadiastase kein Tetra- α -glucosan aufspaltendes Enzym enthält. (Dtsch. Arch. klin. Med. 164. 87—95. Mai. Stettin, Städt. Krankenh.) FRANK.

H. Reinwein, *Über die Verwertbarkeit des d-Sorbit in der Behandlung des Diabetes mellitus*. Klin. Verss. Bei Verabreichung von d-Sorbit trat auch nach längerer Verabreichung eine Verschlechterung der Kohlenhydrattoleranz nicht ein. Von dem zugeführten Präparat wurden nur geringe Mengen d-Sorbit mit dem Harn wieder ausgeschieden. Nach einmaligen großen Gaben können dispept. Beschwerden auftreten, die aber durch Einschränkung der Mengen u. Verteilung über den Tag vermieden werden können. Der Anstieg des respirator. Quotienten u. die Möglichkeit, hypoglykäm. Symptome zu beseitigen, spricht für die Verwertung des Präparates im Organismus. Es ist möglich, daß das Sorbit allmählich im Körper zu Lävulose umgewandelt wird. Eine antikotogene Wrkg. kommt dem Sorbit nicht zu, sein Wert in der Therapie der Diabetes besteht darin, daß er ein angenehmes Hilfsmittel ist, ein gewisses Bindungsvermögen besitzt u. als Calorienträger nutzbar gemacht werden

kann, ohne daß dadurch eine Schädigung der Toleranz eintritt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 164. 61—72. Mai. Würzburg, Medizin. Klinik.) FRANK.

Ernst Wiechmann und Julius Elzas, *Über die Ausscheidung von kupferoxyd-reduzierenden Substanzen im Harn von Hypertonikern, zugleich ein Beitrag zur Frage der Ausscheidung solcher Substanzen im Harn von Stoffwechselgesunden*. Sowohl nüchtern, als auch nach Zufuhr von 100 g Traubenzucker wurden vom Stoffwechselgesunden CuO-reduzierende Substanzen mit dem Harn ausgeschieden. Diese Ausscheidung ist beim Hypertoniker nicht geändert. Man darf aber annehmen, daß beim Hypertoniker mit seinem meist höherliegenden Blutzuckerniveau häufig eine herabgesetzte Permeabilität der Nieren für Glucose besteht. Anführung eines Falles von Hypertension u. latentem Diabetes, bei dem durch Zufuhr von 100 g Traubenzucker der Diabetes manifest wurde. (Dtsch. Arch. klin. Med. 164. 50—60. Mai. Köln, Univ.) FRANK.

I. Abelin, *Ernährungsfragen*. Verss. an Ratten. Die Tiere wurden auf eine Kost gesetzt, welche größtenteils aus frisch gefälltem Casein bestand, daneben erhielten sie etwas Milch u. Brot als Kohlenhydratquelle. Die so vorbehandelten Tiere reagierten auf Schilddrüsenzufuhr mit keiner so hohen Gaswechselsteigerung wie Kontrolltiere, die bei Brot-Milch-Futter die gleichen Schilddrüsenmengen erhielten. Das allgemeine Verh. der Caseintiere war deutlich besser, die Schilddrüsenanreicherung mußte ziemlich lange fortgesetzt werden, bis Nebenwrkgg., begleitet von übermäßigen Stoffwechselsteigerungen, eintraten. Die verbreitete Vorstellung, daß eiweißreiche Nahrung, besonders reich an tier. Eiweiß, die Schilddrüsenwrkg. verstärkt, ist demnach unzutreffend. Unzweifelhaft gibt es Eiweißkörper, welche die experimentelle Hypothyreose verstärken u. abnorme Abmagerung erzeugen, in erster Linie die Proteine des Fleisches. Daß es umgekehrt auch Eiweißkörper gibt, welche die Schilddrüsenwrkg. hemmen, geht aus den Fütterungsverss. mit Casein hervor. Na₂HPO₄, bei Basedow empfohlen, ergab im Tiervers. zusammen mit Schilddrüse intensive u. rasch eintretende Stoffwechselsteigerung. Hier scheint der ungünstige Einfluß des Phosphats auf den Zuckerstoffwechsel zum Ausdruck zu kommen, indem dadurch die Schilddrüsenwrkg. noch weiter erhöht wird. Das Ca, hauptsächlich in Form organ. Salze, zeigte dagegen eine nachweisbar antagonist. Wrkg. gegenüber dem Thyroideahormon, besonders das CaCO₃. Bei Zugabe von CaCO₃ zur Nahrung stieg der Grundumsatz um rund 16% gegenüber rund 35% bei Fütterung mit gleichen Schilddrüsenmengen ohne CaCO₃. In manchen Fällen konnte mit diesem Zusatz trotz Schilddrüsenverfütterung Glykogen in der Leber gefunden werden. Bei Darreichung von Vitaminen in Form von Lebertran, Orangensaft, frischen Gemüsesorten neben Milch u. Brot, vermochte die Leber der Tiere trotz Eingabe größerer Mengen von Thyroideasubstanz Glykogen zu bilden. Besonders durch das B-Vitamin in Form frischer Brauereihefe konnte die Leber trotz unverminderter Schilddrüsenzufuhr etwa die Hälfte der n. Glykogenmengen stapeln, C- u. D-Vitamin (Vigantol) wirkten schwächer, am besten bewährte sich neben dem Vitamin B ein Gemisch der übrigen Vitamine. Bei Fettzulage zur Nahrung oder bei Fettverfütterung nach Hungern waren die Mengen des Leber- u. Muskelglykogens gegenüber der Norm stark erhöht. Nicht alle Fettarten wirken gleich günstig, am besten Eigelbfett in Form von rohem Eigelb, auch Pflanzenöle wirken sehr gut. Die Vitamine waren bei der Glykogenanreicherung mit beteiligt, stellten aber nicht den maßgebenden Faktor dar, denn ein vitaminfreies, 12 Stdn. lang unter Luftdurchlassung erhitztes Olivenöl vermochte ebenfalls die Glykogenbildungskraft der Leber u. des Muskels zu erhöhen. Weniger günstig fielen die Verss. mit Butter aus, unzweifelhaft spielt die Natur der Fettart eine große Rolle, was besonders bei der Therapie der Diabetes zu berücksichtigen ist. Auch bei mit großen Schilddrüsenmengen vorbehandelten Ratten war nach Fettzufuhr eine Zunahme des Muskelglykogens zu beobachten. Die Menge des gebildeten Glykogens u. damit ein großer Teil des gesamten Kohlehydratumsatzes ist nicht nur von der Art u. der Quantität des dargereichten Kohlehydrats, sondern auch von der augenblicklichen Lage des Fettstoffwechsels abhängig. Der Zusammenhang Fett: Kohlenhydrat ist nicht ein einseitiger (Schutz vor Ketonurie), sondern ein gegenseitiger. (Klin. Wchschr. 8. 1009—12. 28/5.) FRANK.

L. Randoïn und R. Lecoq, *Das Nahrungsgleichgewicht als wesentlicher Faktor für die Ausnutzung der Lactose*. (Vgl. auch C. 1928. I. 2268.) Mit einem Nahrungsgemisch aus 6 Teilen Casein, 5 Fibrin, 5 Ovalbumin, 5 Butterfett, 66 Lactose, 4 Salzgemisch, 8 Agar-Agar, 2 Papier kann auch bei Zusatz von Hefe der Ausbruch einer Neuritis bei Tauben nicht verhindert werden. Erst bei Herabsetzung des Lactose-

geh. der Diät auf 35% u. Angleichung des Nahrungsgemisches an die Zusammensetzung der Kuhmilch (Casein, Fibrin, Ovalbumin, Butter, Agar-Agar je 8 Teile, Schweinefett 18, im übrigen wie oben) wird bei Bierhefezusatz die Polyncuritis verhindert. Es kommt also nicht allein auf die Ggw. von *Vitamin B* u. calor. ausreichende Menge, sondern auch auf die richtige Zus. einer Nahrung an. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1188—90. 29/4.)

OPPENHEIMER.

Leopold Moll, *Das Keksmehl, eine Zusatznahrung zur Säuglingsmilch*. Bei Verwendung von gewöhnlichem Mehl zur Bereitung der wss. Mehlmischungen für Säuglinge läßt sich der Geh. an Mehl nur auf 3—4% steigern, sonst wird die Mehlabkochung kleistrig u. erstarrt beim Abkühlen gallertartig. Wird aber als Mehlnzusatz ein aus gebackenem Keks hergestelltes feinpulverisiertes Mehl verwendet, so kann man eine weit höhere Konz. (10—15% u. mehr) erreichen, ohne daß die Milchabkochung nicht mehr trinkbar ist. Es werden eine Anzahl Zubereitungsmethoden u. Anwendungsformen aufgeführt. (Wien. klin. Wchschr. 42. 878—80. 23/5. Wien, Reichsanstalt f. Mutter- u. Säuglingsfürsorge.)

FRANK.

F. Goebel, *Einfluß des aktivierten Ergosterins auf die Entwicklung junger Tiere*. Auch bei einer Diät, die in bezug auf Vitamin D vollkommen ist, gedeihen junge Ratten, die einen Zusatz von bestrahltem Ergosterin erhalten, besser als entsprechende Kontrolltiere. Das Körpergewicht thyreopriver Tiere steigt mit Ergosterin in der Nahrung besser an, als bei thyreopriven, aber ohne Zusatz ernährten Tiere; selbstverständlich erreichen auch die Ergosterintiere nicht den Gewichtsstand der Tiere, die ihre Schilddrüse behalten haben. Unbeeinflusst von Ergosterin bleiben die Ratten, denen der Thymus entfernt wurde. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1155—56. 26/4. Warschau, Inst. de pathol. génér. et exper. de l'Univ.)

OPPENHEIMER.

W. Stoeltzner, *Die bestrahlte Milch, die Vigantol*. Bestrahlte Milch leistet antirachit. ungefähr dasselbe wie Behandlung mit Lebertran, die Dosierung des antirachit. Prinzips in bestrahlter Milch ist nicht genau möglich, eine Versorgung der Kinder auf dem platten Lande damit kaum durchführbar, zudem ist die Milch durch die Bestrahlung bedeutend verteuert. *Vigantol* ist von höchster Wirksamkeit u. genauester Dosierbarkeit, dabei billig u. seine Verabreichung überall möglich. Bei richtiger Dosierung ist auch das *Vigantol* unschädlich, die bei Verabreichung zu großer Dosen beobachteten abnormen Verkalkungen u. parenchimatösen Degenerationen kommen dann nicht zur Entw. (Münch. med. Wchschr. 76. 920. 31/5. Königsberg, Univ.)

FRANK.

Agostino Castelli, *Der Einfluß der Überhitzung auf den Nährwert der Hülsenfrüchte*. Die mit gespanntem Dampf behandelten Hülsenfrüchte sind sowohl bei einer Überhitzung unter normalem Druck u. 3 Stdn. Dauer, als auch bei einer solchen unter 0,75 oder 1,5 at (im Autoklaven) u. 2,5 Stdn. Dauer, nur unvollkommene Nahrung. Die damit gefütterten Tiere enden an experimentellem Beri-beri (polineuritis gallinarum). Der Ablauf der Krankheit ist viel schneller bei den Tauben, welche mit unter Druck von 1,5 at überhitztem Getreide ernährt wurden. Wenn bei beginnendem Beri-beri die Nahrung von poliertem Reis durch überhitztes Getreide (behandelt bei 1,5 at u. 2,5 Stdn.) ersetzt wird, beobachtet man anfänglich erhöhten Appetit für das neue Futter, allgemeine leichte Besserung u. Gewichtszunahme. Nach längerer Zeit enden jedoch die Tiere unter den charakt. Syndromen des Beri-beri. Umgekehrt, wenn man bei beginnendem Beri-beri vom überhitzten Getreide zum polierten Reis übergeht, beobachtet man eine schnelle Verschlimmerung der Krankheit u. viel kürzere Lebensdauer. Im Endeffekt ist die Wrkg. von mit Wasserdampf bei 127° auf die Dauer von 2,5 Stdn. überhitztem Getreide nicht schlechter, als jene von poliertem Reis u. die Syndrome, welche durch die eine, wie durch die andere Nahrung entstehen, sind einander gleich. Diese Befunde werden durch zahlreiche Tabellen belegt. (Biochimica e Terapia speriment 15. 425—40. 31/12. 1928. Cagliari, Univ.)

REICH.

S. Matsumura, G. Kakinuma, K. Kawashima, K. Tanikawa, S. Ochiai, R. Miyata, K. Fujisaki, R. Kanao, K. Noguchi, K. Aoki, T. Sato, K. Ito und M. Suzuki, *Die Ätiologie der Beri-beri-Krankheit*. Bei Fütterung von Tauben mit poliertem Reis tritt Beri-beri nach einer Inkubation von 2 bis 7 Wochen auf. Die Krankheit zeigt sich in zwei Formen: dem paralyt., nicht spast., u. dem spast.-paralyt. Typ. Der letzte Typ wird durch Vitamin B-Zufuhr leicht geheilt, während der erste trotz Vitaminszufuhr häufig zum Tode führt. Dies u. andere Beobachtungen, z. B. daß die Schwere der Beri-beri unter gleichen Umständen jährlich variiert, daß sie in Bezirken u. Häusern variiert, führten die Vff. zu der Auffassung, daß außer dem

Vitaminmangel ein epidem. Faktor bei dem Zustandekommen eine Rolle spielt. Aus dem Kot wurde ein Bakterium isoliert, das sich kulturell u. in bezug der Zuckerverwertung von Bakt. Coli commune nicht unterscheidet, das aber mit dem Blut beriberikranker Hühner Agglutination- u. Komplementbindungsrrk. gibt. Das Bakterium, das mit einem spezif. Serum reagiert, wird bei beriberikranken Menschen in ca. 74% der Fälle, bei Gesunden in ca. 1% der Fälle gefunden. Das Serum der Beriberikranken agglutiniert das Bakterium ebenso wie das Blut kranker Hühner. Durch Infektion mit dem Bakterium kann man sowohl die Krankheitssymptome wie die Agglutination des Bakteriums hervorrufen. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 1325—27. 20/4. Japan, Chiba, Dep. of Hygiene, Government Univ.) MEIER.

H. v. Hoesslin, *Über Verdauung und Ausnützung roher und gekochter Organe*. III. *Die Ausnützung der Organe im Darmkanal*. (II. vgl. C. 1929. II. 448.) Verss. am Hund, der in der aufgenommenen Nahrung stets annähernd die gleiche N-Menge u. durch wechselnde Zugabe von Fett, die sich nach dem jeweiligen Fettgeh. des Organes richtete, auch die gleich große Calorienzahl erhielt, anfangs 400, später 450, wobei das Tier sich auf seinem Gewicht erhielt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Organe gekocht, in der zweiten roh gegeben. Die Kotmengen waren in der 1. Versuchsreihe nach Fleischfütterung gering, auch nach Lunge u. Leber nicht groß, dagegen nach Niere u. Bries deutlich vermehrt, besonders groß waren sie nach Zufuhr von Hirn. Die N-Verluste waren am geringsten bei Fleisch, wechselnd bei Leber u. groß bei Nierenzufuhr. Am größten war der relative wie absol. Verlust nach Verfütterung von Hirn mit 16,1% der aufgenommenen N-Menge. Da die Fettaufnahme in den einzelnen Perioden stets gleich groß war, besitzen die Lipide des Gehirns eine ausgesprochen schlechte Verdaulichkeit, bzw. Resorbierbarkeit. Hier ist die Bilanz stark negativ u. der durch den Kot entstandene Verlust wird im Urin nicht eingespart. Die Versuchsreihen mit gekochten Organen zeigten keinen prinzipiellen Unterschied, auch hier gute Ausnutzung des Fleisches mit erheblicher N-Retention u. geringem N-Geh. des Stuhls, positive Bilanz bei Verfütterung von Lunge. Nach Hirn war die N-Ausscheidung im Urin verhältnismäßig hoch, der N-Verlust im Stuhl beträgt 14,6% der aufgenommenen Menge. Die Frage der leichteren oder schwereren Verdaulichkeit wird durch diese Verss. nicht gelöst. Die allgemein als schwerverdaulich bezeichnete Leber wird im Magen-Darmkanal ebensogut ausgenutzt wie Fleisch u. eher noch besser als die für leicht geltende Bries. Auch das meist als wenig bekömmlich empfundene Herz wird ungefähr ebenso ausgenutzt wie das Fleisch der Extremitätenmuskeln. Aber auch bei ihm ist wie bei den übrigen Organen die im Urin erscheinende N-Menge erheblich größer als die des Fleisches, man kann annehmen, daß ihm einzelne Bestandteile des Muskelfleisches fehlen, die besonders leicht zum Ansatz verwertet werden. (Dtsch. Arch. klin. Med. 164. 122—26. Mai. Berlin.) FRANK.

Otto Rosenthal, *Untersuchungen über Milchsäuregärung von Warmblütergeweben*. I. Mitt. *Die Bedingungen zum Zustandekommen der Extragärung des Lebergewebes*. In Fortsetzung der Unters. über Gewebsstoffwechsel von O. ROSENTHAL u. A. LASNITZKI (C. 1928. II. 792) werden die Bedingungen für das Zustandekommen einer Extragärung (Zunahme der Gärung bei nachträglicher Erstickung nach vorangegangener Aerobiose) des Rattenlebergewebes ermittelt. — Die Extragärung ist Milchsäuregärung, u. ihr Substrat sind zelleigene Kohlenhydrate. Der Vf. nimmt an, daß während der Aerobiose durch Hydrolyse des Glykogens ein Zwischenzucker von großer Rk.-Fähigkeit intracellulär angereichert wird u. dieser nach Ersticken des Gewebes mit großer Geschwindigkeit zerfällt. — Für das Zustandekommen der Extragärung ist das Ernährtsein der Tiere notwendig, aber nicht hinreichend. Bei Hungerratten findet sich dieses Phänomen niemals. — In einem Teil der untersuchten Fälle erwies sich die Aerobiose deshalb als unwirksam, weil die Bedingungen für die Extragärung schon vorher gegeben waren; bei anderen Verss., wo die Gärung nicht größer war als bei Hungerratten, blieb es ungewiß, ob der Ausfall durch einen zu geringen Kohlenhydratgeh. dieser Lebern oder durch das Fehlen eines anderen für die Extragärung nötigen Faktors bedingt war. — Bei fötaler Leber findet sich keine Extragärung; das für ihr Zustandekommen erforderliche Mindestalter der Versuchstiere wurde noch nicht bestimmt. — Die maximale Wrkg. der aeroben Versuchsperiode auf die Intensität der Gärung nach nachträglichem Ersticken ist nach 15 Min. fast erreicht. Ausdehnung der Aerobiose über 30 Min. ändert an der Gärintensität nichts mehr oder verringert sie. — Für die Wirksamkeit der Aerobiose ist offenbar Körpertemp. (37,5°) notwendig, denn bei 0 u. 20° war sie unwirksam. — Die Extragärung kommt nicht zustande,

wenn während der aeroben Versuchsperiode K- u. Ca-freie Ringerlsg. als Medium benutzt wurde. Die Gärung an sich wird durch Verwendung einer derartigen Kochsalz-Bicarbonatlsg. nur um etwa 10% vermindert. — Ersatz der Ringerlsg. durch frisches, homologes Serum ändert an dem Effekt der Aerobiose insofern nichts, als die Intensität der Gärung nach nachträglicherem Ersticken in beiden Medien sich als gleich erweist. Für die prozentuale Extragärung ergeben sich bei in Serum durchgeführten Vers. geringere Werte als in Ringerlsg., weil die Gärung des gleich erstickten Gewebes im Serum stets größer ist als in Ringerlsg. Das Wesen dieses Serumeffektes ist noch unentschieden. — Die Wirksamkeit der Aerobiose zeigt keine Abhängigkeit von der Intensität des aeroben Stoffwechsels. (Biochem. Ztschr. 207. 263—97. Berlin, 13/4. Univ. Inst. für Krebsforschung, Charité.) KOBEL.

D. Nachmansohn, *Über den Zerfall der Kreatinphosphorsäure im Zusammenhang mit der Tätigkeit des Muskels*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 1101.) Es wird der Zusammenhang des Zerfalls der Kreatinphosphorsäure mit der Spannungsleistung des Muskels unter verschiedenen Bedingungen quantitativ untersucht. Dafür wird jedesmal der isometr. Koeffizient für Einzelzuckungen k_m (kg Spannung \times cm Muskellänge: mg H_3PO_4 abgespalten) u. der isometr. Zeitkoeffizient k_z (kg Spannung \times cm Muskellänge \times Sekunden Tetanus: mg H_3PO_4 abgespalten) bestimmt. Für den n. Muskel ist k_z durchschnittlich für einen 2 Sek.-Tetanus 15, für 5 Sek. 32 u. für 10 Sek. 50, d. h. bei einem 2 Sek.-Tetanus beträgt der Phosphagenzerfall im Verhältnis zur geleisteten Arbeit etwa das Doppelte, bei einem 10 Sek.-Tetanus fast nur noch die Hälfte von dem bei 5 Sek., die anaerobe Resynthese ist für Tetanie verschiedener Dauer etwa der zerfallenen Menge proportional, ca. 30% derselben. — Im Gegensatz zu dem Befund an n. Muskeln sind die k_z -Werte für den curaresierten Muskel erheblich höher u. fast unabhängig von der Zahl u. Dauer der Tetani. Für einen 5 Sek.-Tetanus beträgt k_z 70, die Spaltung der Kreatinphosphorsäure also die Hälfte bis ein Drittel des Zerfalls im n. Muskel bei gleicher Reizdauer. — Durch Einlegen der Muskeln in phosphathaltige Ringerlsg. wird eine Synthese der Kreatinphosphorsäure über den Geh. im ruhenden Muskel herbeigeführt u. so bis 95% des vorhandenen Kreatins verestert. — In isometr. Einzelzuckungen zerfällt bei gleicher Spannungsleistung bei tiefer Temp. bedeutend weniger Phosphagen als bei höherer. (Biochem. Ztschr. 208. 237—56. 30/4. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biologie.) KOBEL.

Kikuo Toda, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Acetylcholin kontraktur des Froschmuskels*. Frühere Angaben ließen sich bestätigen, daß selbst bei langandauernder Einw. von Kontraktur erregenden Konz. von Acetylcholin die Reizschwellen am Gastrocnemius des Frosches nicht verändert wurden. Weitere Vers. ergaben, daß außer Acetylcholin u. K-Salzen, auch NaOH, HCl u. Coffein zuerst u. am schnellsten an der Neutralregion (Tonusfasern nach ZONDEK-SOMMERKAMP) einwirkten. Allerdings war die Einw. bei diesen Substanzen — ausgenommen Acetylcholin — nicht nur auf die Neutralregion beschränkt. Die Kontraktur der Tonusfasern verläuft, wie ZONDEK zeigte, ohne Bldg. von Milchsäure. Die gleichen Substanzen, die zuerst an der Neutralregion angriffen, potenzierten sich in ihrer Wrkg., so daß unterschwellige Konz. der einzelnen Verb. Kontraktur erregten. Außer am Gastrocnemius wurden auch am Sartorius u. M. rectus abdominis die gleichen Ergebnisse erzielt. Vers. ergaben, daß Temp.-Erhöhung die Acetylcholinwrkg. verstärkte, während Narkotica, z. B. 6%ig. A., die Acetylcholinwrkg. abschwächten. Es gelang nicht, die TIEGELSche Kontraktur am isolierten Muskel durch Atropin oder Novocain in Konz., die die Acetylcholin kontraktur völlig aufhoben, zu beseitigen, so daß nach dem Vf. die TIEGELSche Kontraktur nicht, wie nach der Vorstellung von HESZ, durch eine acetylcholinartige Substanz hervorgerufen wird. Ferner ließ sich noch zeigen, daß durch Einleiten von O_2 , N_2 , CO_2 oder auch durch einfache Bewegung der RINGERSchen Lsgg., die die verschiedenen Substanzen enthielten, die wirksame Konz.-Schwelle herabsetzten ließ. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 137. 71—95. Nov. 1928. Greifswald, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Shuiku Sasaki und Oshio Kei, *Biologische Wirkung ultravioletter Strahlen auf die Seidenraupe (Bombyx mori)*. Die Durchlässigkeit der Cuticula der Raupe war durchweg gleich der beim Huhn oder bei der Albinoratte u. erlaubte den Durchgang von Strahlen mit über 2950 Å für 2 Min. Der Gesundheitszustand der Raupen wurde bei verminderter Sterblichkeit ebenso wie Larvengewicht, Cocon- u. Seidenmenge gehoben, allerdings bei zu langer Bestrahlung geschädigt. Sogenannte „Opék“-Larven mit durchsichtiger Haut nahmen einige Tage nach der Bestrahlung violette Flecken an. Bei

Puppen u. Eiern wurden keine Schäden beobachtet. (Bull. agricul. chem. Soc. Japan 4. 5—6. 1928. Kyushu Imp. Univ. Sep.)

GROSFELD.

János Vasárhelyi, *Experimente mit Thallium an stillenden Ratten*. Thalliumacetat (in Dosen von 0,2—0,4 zuweilen 0,5 mg) per os stillenden Ratten 2 Wochen nach dem Wurf zugeführt, zeigt am Muttertier keinerlei Vergiftungserscheinungen, dagegen an den jungen Ratten, die auffällig charakterist. kahl werden. (Magyar orvosi Archivum N. F. 29. 84—88. Hódmezővásárhely. „Erzsébet“-Krankenhaus.)

SPETER.

W. F. Taylor und J. E. Winter, *Studien über Resorption und Ausscheidung von Magnesium*. Es wird die Ausscheidung von Mg untersucht an Mensch u. Hund nach oralen Gaben von MgCl₂, ferner wird an fiebernden Hunden nach oralen u. subcutanen MgCl₂-Gaben der Temp.-Abfall im Zusammenhang mit dem Mg-Geh. des Blutes verfolgt; Anstieg des Mg im Blut um 2 mg-% entspricht eine Temp.-Senkung von ca. 1° F. Unters. des Mg-Spiegels im Kaninchenblut im Stadium leichter u. tiefer Narkose nach subcutaner Injektion einer letalen Dosis. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 435—39. April. Louisville [Kentucky], Univ., Dept. of Physiol. and Pharmacol.)

KOLL.

Walter J. Dilling, *Die Wirkung intravenöser Injektionen von kolloidalem Blei auf das Kreislaufsystem*. Unters. über die Wrkg. von Pb⁺⁺-Ion auf das Froschherz nach subcutanen oder intraperitonealen Injektionen. Schwächung von Vorhof- u. Ventrikelsystole, Herzblock, Herzstillstand in Diastole infolge direkter Kontraktilitätschädigung des Muskels. — Unters. über die Wrkg. von dissoziierten u. nichtdissoziierten Pb-Verbb. nach intravenösen Injektionen auf Blutdruck, Atmung u. Herz-tätigkeit der Katze. Einige Verbb. machen vorübergehende Blutdrucksenkung infolge Herzschädigung, andere der untersuchten Verbb. haben keine Wrkg. auf den Kreislauf. Untersucht wurden folgende Verbb.: Pb(OH)₂-Komplex mit Fructose, Mannit, Lactose, Pb-Aminoacetat, Pb-Brenzcatechinkomplex, asparaginsäures Pb, PbF₂, Pb-Phosphat, Pb-Selenid, sowie Präparat „S 7“, dessen Zus. nicht genannt ist. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 449—62. April. Liverpool, Univ., Dept. of Pharmacology.)

KOLL.

—, *Kupfer ist gut für den menschlichen Organismus!* Populäres Referat über die Widerlegung der Annahme, daß Cu Leberkrankheiten, besonders *Hämochromatose*, hervorruft. Hinweis auf die Arbeiten von FLINN u. GLAHN, nach denen der Cu-Geh. der Leber von Arbeitern aus Kupferminen nicht abnorm vermehrt ist. Auch Tiere wurden durch langdauernde Fütterung mit kleinen Mengen Cu nicht geschädigt. (Canadian Mining Journ. 50. 461—62. 17/5.)

SCHNITZER.

K. Waltner, *Über die Wirkung einiger Metalle*. Systemat. Unters. des Wachstums, der Knochenentw., der Blutzus. u. der Fertilität von Ratten, denen wechselnde Mengen von Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, W, Bi als metall. Pulver zur Nahrung beigelegt wurde. Die Wrkgg. sind recht verschieden u. vor allem sehr abhängig von der Menge. Mg, Ni erzeugen Osteoporose. Über wesentliche Blutveränderungen wird vor allem beim Co berichtet. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 123—28. April. Szeged, Univ.-Kinderklin.)

OPPENHEIMER.

U. G. Bijlsma, *Isopropylalkohol*. Vf. publiziert ein Gutachten über die Wrkgg. des Isopropylalkohols als Ersatz für A. Es wurde durch eine Reihe neuer Verss. erweitert. Um einen Vergleich mit A. zu gewinnen, wurden Kaninchen per os verschiedene Dosen beider Alkohole in starker Verdünnung gegeben u. an einer Anzahl von Reflexen nach MAGNUS die Narkosetiefe bestimmt. Die Tiere bekamen erst Isopropylalkohol, nach 3 Tagen A. Die Wrkg. des Isopropylalkohols ist auf Voll. 1,8 — auf Gewicht 1,84 — u. auf molekulare Konz. berechnet 2,4-mal so groß wie die des A. Diese Resultate stimmen mit Ergebnissen von ROST u. BRAUN an Kaulquappen, Meerschweinchen (intrapertoneal) u. an Hunden (per os) ziemlich gut überein. Blutdruck u. Herz werden wenig beeinflusst. Die Reizwrkg. der Alkohole wurde durch Eintropfen in Kaninchenaugen studiert. Ein Unterschied wurde nicht beobachtet. Bei Verabreichung größerer Dosen sterben die Tiere durch Lähmung des Atemzentrums. Die Resorption beider Alkohole ist aus dem Magendarmkanal etwas besser als aus dem Unterhautzellgewebe (Verss. an Mäusen). Nach Eingabe von 40 ccm 79°/oig. Isopropylalkohol bei einem Hunde war im Urin keine Ameisensäure nachzuweisen, so daß der Abbau des Isopropylalkohols nicht über den Methylalkohol verläuft. Ebenso war keine Kumulation in der Narkosewrkg. bei Meerschweinchen zu beobachten, was ebenfalls gegen die Bldg. von Methylalkohol spricht, da letzterer stark kumuliert.

Die örtliche Vergiftung des Isopropylalkohols ist etwa gleich der des A., die allgemeine Vergiftung etwas größer. Die Wrkgg. beider Alkohole stimmen also qualitativ überein, unterscheiden sich aber in quantitativer Hinsicht. Nach dem Vf. bestehen also keine Bedenken zur Verwendung des Isopropylalkohols für Mundwasser, Heilmittel zu äußerlichem Gebrauch u. für Kosmetica. (Arch. Internationales Pharmacodynamie et Thérapie 34. 204—13. 1928. Utrecht, Holland, Central-Lab. v. d. Volksgezondh. Sep.) MAHN.

J. V. Supniewski, *Studien über die pharmakodynamische Wirkung einiger sympathikotonischer Verbindungen*. Prüfung der folgenden Verbb. an den bekanntsten für die Erkennung einer Sympathicuswrkg. geeigneten Testobjekten: α -Amino- β -oxäthyl-p-oxybenzol, p-Oxyaminoacetophenon, α -Diäthylamino- β -oxäthyl-p-oxybenzol u. Diäthylamino-p-oxyacetophenon. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1147. 26/4. Warschau, pharmak. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

William R. Marshall, *α -Lobelin als Atmungserreger*. Die Wrkg. des α -Lobelins auf das Atemzentrum ist fast stets begleitet von einem mehr oder weniger schweren Brechreiz u. wahrscheinlich von einer Vagusreizung. Die brechenerregende u. außerdem blutdrucksenkende Wrkg. des α -Lobelins ziehen seiner klin. Anwendung Grenzen. (Arch. internal Medicine 42. 180—88. 1928. Montreal. Sep.) FREUND.

Maurice Villaret, L. Justin-Besançon und G. Vexenat, *Wirkung von Digitalin, Campher, Chinidin, Cinchonidin und Hydrastin auf die Bronchialmuskulatur*. Digitalin u. das Na-Salz der Camphersulfonsäure bewirken schwache Kontraktion. Die beiden Alkaloide der Chininreihe entspannen den Bronchialmuskel. In Ggw. von Digitalin kann aber Chinidin nicht mehr zu einer Entspannung führen u. Cinchonidin führt in Ggw. an sich unwirksamer $BaCl_2$ -Mengen zu einer deutlichen Kontraktion. Ohne Einfluß bleibt Hydrastin — trotz gegenteiliger Literaturangaben für Hydrastinin. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1027—28. 19/4.) OPPENHEIMER.

M. Cahen, *Vergleich der Giftigkeit des krystallisierten Oubains und des g-Strophanthins am Hund mit der Methode von Hatcher-Magnus*. Nachweis der Identität des Ouabains u. g-Strophanthins auf physiolog. Wege. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1124—26. 26/4. Paris, Labor. de pharmacol. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

Hans Hlissnikowski, *Über das Schlafmittel Neodorm*. Neodorm stellt ein mildwirkendes Einschlafmittel dar, das wegen seiner relativen Unschädlichkeit ein großes Indicationsgebiet besitzt. (Med. Klinik 25. 877. 31/5. Prag, Univ.) FRANK.

D. Broun, *Wasserlöslichkeit der Alkyläthylbarbitursäuren und die Oberflächenaktivität ihrer wässrigen Lösung in Beziehung gesetzt zu ihren narkotischen Fähigkeiten bei Fischen*. (Vgl. C. 1929. I. 1369.) Bei Butyläthylbarbitursäure nimmt die Oberflächenspannung der Lsg. in dem Ausmaß zu, wie mit steigenden Verdd. die narkot. Kräfte abnehmen. Bei Betrachtung einer Reihe von Barbitursäurederiv. (Butyl-, n-Amyl-, Hexyl-, Heptyl-) haben die Konz. mit gleicher narkot. Wirkungsstärke auch gleiche Oberflächenspannung. Bei den geradlinigen Alkylderiv. ist die W.-Löslichkeit umgekehrt proportional der narkot. Kraft. (Butyläthylverb. ist 10-mal so gut l. u. 9-mal so schwach wirksam wie die Hexyläthylverb.) Bei den Verbb. mit verzweigten Ketten wächst die narkot. Wrkg. schneller als die W.-Löslichkeit sich vermindert. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 703—05. 15/3. Paris, Labor. de pharmacol. de la Fac. de méd.) OPPENHEIMER.

W. Blumenthal, *Über Luminal löslich*. Das in hochkonz. Lsg. in zum Gebrauch fertigen Ampullen in den Handel kommende Luminal löslich (I. G. F a r b e n) stellt eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes dar. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Luminallsg. mäßig wasserempfindlich ist u. daß mit etwas größeren Mengen W. das reine Luminal ausfällt. Die zur Injektion verwandte Spritze muß demnach möglichst trocken sein. (Med. Klinik 25. 912. 7/6. Koblenz, Krankenh. „Evangel. Stift.“) FRANK.

C. H. Thienes, *Antagonismus von Cocain gegenüber Nicotinwirkung*. Behandlung des isolierten Darmstreifens (Dünndarm von Katze, Dickdarm von Katze, Hund, Kaninchen u. Meerschweinchen) mit Cocain (1:10000 ca. 3 Minuten) verhindert die erregende u. lähmende Nicotinwrkg. (1:50000—1:250000), nicht die lähmende Wrkg. des Atropins. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 591. 1928. Univ. of Oregon, Dep. of Pharmacol. Sep.) MEIER.

Harry Gold, *Über Morphingewöhnung: Toleranz gegenüber der erregenden Wirkung des Morphins*. Vf. gelingt es, an Katzen, bei denen Erregungssymptome unter Morphinwrkg. im Vordergrund stehen, eine Gewöhnung für die erregende Morphinwrkg. nach-

zuweisen, u. zwar für die höheren Zentren eher als für die des Rückenmarkes. Bei Absetzen des Morphins treten leichte Abstinenzerscheinungen auf. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 355—62. April. New York City, Dept. of Pharmacol., Cornell Univ.) KOLL.

R. L. Stehle und Wesley Bourne, *Die Wirkungen von Morphin und Äther auf die Nierenfunktion*. Die Urinmenge am Hund wird unter Äther u. Morphinwrkg. u. unter gleichzeitiger Wrkg. beider Substanzen bestimmt. In Ä.-Narkose ist die Ausscheidung von Urin häufig vollkommen aufgehoben, immer stark herabgesetzt. Morphin hat ebenso geringe hemmende Wrkg., dabei ist in Ä.-Narkose die Konz.-Fähigkeit für Cl⁻ u. Harnstoff gering, nach Morphin meist hoch. Bei Anwendung beider Substanzen ist unter vorausgehender Morphingabe in Ä.-Narkose die Wrkg. des Ä. nicht vorhanden. (Arch. internal Medicine 42. 248—55. 1928. Montreal, Mc GILL-Univ., Dep. of Pharmacol. Sep.) MEIER.

Kurt Salomon, *Chinolysin, ein intramuskulär zu injizierendes Chininpräparat*. *Chinolysin* (Herst. Dr. ERNST SILTEN, Berlin), eine intramuskulär zu injizierende Chinin-Phenylidimethylpyrazolonkomplexverb., bewährte sich bei Behandlung von Bronchopneumonien u. bei Grippepneumonien. (Med. Welt 3. 750—51. 25/5. Berlin-Lankwitz, Krankenh.) FRANK.

J. E. Winter und H. G. Barbour, *Einfluß von Magnesiumsalzen auf die Giftigkeit und antipyretische Wirkung der Salicylate*. MgCl₂ verstärkt die Antipyrese von Na-Salicylat u. von Aspirin. Subcutan angewandt ergibt die Mischung besonders im Anfang der Wrkg. das Bild eines ausgesprochenen Synergismus. Die Giftigkeit der Salicylate erschien durch Mg-Salze im Mäuseversuch vermindert. Per os u. bei Verwendung von MgO an Stelle MgCl₂, war die Potenzierung der Effekte nicht eindeutig. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 587—90. 1928. Louisville, Kentucky, Univ. Sep.) FREUND.

H. G. Barbour und J. E. Winter, *Antipyretische Wirkung von Magnesiumchlorid für sich und in Kombination mit Pyramidon*. MgCl₂ erweist sich bei Kaninchen, die auf Heu-Infus-Injektion fiebern, als echtes Antipyretikum. In Kombination mit Pyramidon lassen sich Temperaturgefälle mit Dosen erzielen, die für die Komponenten jeweils für sich unwirksam waren. Es liegt also ein Synergismus vor. Die Giftigkeit der MgCl₂-Pyramidonmischung 3:2 erwies sich im Mäuseversuch als etwas geringer, als die bekannte Toxizität der Komponenten. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine 25. 582—87. 1928. Louisville, Kentucky, Univ. Sep.) FREUND.

G. Baermann und E. Smits, *Über Plasmochin*. II. Mitt. *Plasmochin. pur.* erwies sich als ausgezeichnetes Mittel bei Malaria tertiana. Bei Dosen von etwa 20 × 80 mg pro Tag auf ein Körpergewicht von 50 kg treten nur ganz vereinzelte Rezidive auf. Dosen von mehr als 1 mg pro kg bergen Intoxikationsgefahren. Gegenüber Perniziosa sind Dosen bis zu 120 mg täglich ungenügend wirksam. *Plasmochin. composit.* ist bei Perniziosa bei einer Dosierung von 60 mg Plasmochin u. 150 mg Chinin, etwa 20 × gegeben, ein sehr wirkungsvolles Mittel. Vereinzelte Tertiana- u. Tropicafälle sind gegen Plasmochin refraktär. In der jetzigen Form ist Plasmochin für Massenbehandlungen noch ungeeignet. Schwere, zum Teil tödliche Vergiftungserscheinungen, die bis heute noch nicht mit Sicherheit vermeidbar sind, beeinträchtigen seinen Wert noch erheblich u. mahnen zu äußerster Vorsicht. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hygiene 33. 24—37. Jan. Petoemboeken, Sumatra.) FRANK.

L. Popper, *Ein neues Quecksilberdiuretikum „Novurit“*. *Novurit-Chinoin* besteht aus einer 10%₀g. Lsg. des Na-Salzes der Trimethylcyclopentancarbonsäureallylaminomethoxyquecksilberacetatcarbonsäure (C₁₀H₂₈O₆NHgNa) mit einem Geh. von 38,8%₀ Hg. Außerdem enthält die Lsg. 5%₀ Theophyllin. Das Novurit erwies sich als ein Mittel von relativ geringer Toxizität, das dem *Salyrgan* ebenbürtig u. teilweise sogar überlegen ist. (Med. Klinik 25. 912—13. 7/6. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

P. J. Hanzlik, A. L. Bloomfield, A. B. Stockton und D. A. Wood, *Diurese durch wasserlösliches Wismut*. *Wismut-Natriumtartrat* bei Patienten ohne und mit Ödemen. Die intramuskuläre Injektion von Wismutnatriumtartrat in Mengen von 0,03 g ruft beim gesunden u. dekompensierten Herzkranken mit Ödemen beträchtliche Diurese hervor. Die Ausscheidung der vermehrten Harnmenge geht der Ausscheidung des Bi parallel u. dauert häufig mehrere Tage an. Bei cardialem Ödem ist die Wrkg. des Wismuttartrats der des Theophyllins u. des Mercaphens überlegen. Die ausgeschiedene Menge Bi ist beim Gesunden in einigen Tagen ca. 50%₀ der eingeführten,

beim Ödematösen meist geringer. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 1413—16. 27/4. San Francisco, STANFORD-Univ., Dep. of Pharmacol.) MEIER.

Carl Moncorps, *Untersuchungen über die Pharmakologie und Pharmakodynamik von Salben und salbeninkorporierten Medikamenten*. I. Mitt. *Über das Wasserbindungsvermögen von Salben*. Groß angelegter Vers., die Kenntnisse über Herst. u. physikal.-chem. Vorgänge bei der Salbenzubereitung u. -anwendung aus der reinen Empirie heraus in rationelle, theoret. begründete Bahnen zu lenken. Das W.-Bindungsvermögen der Salben beruht auf einem Emulgierungsvorgang, bei dem eine dritte Substanz außer W. u. Fett, der Emulgator, eine die Emulsionsform bestimmende Rolle spielt. Als Emulgatoren wurden untersucht: *anorgan. Elektrolyte, Seifen*, fein verteilte feste Körper, wie *Zn-Staub, PbO, Ton, Kieselerde, Zn(OH)₂, Gummi arabic., Gelatine, Hämoglobin, Pepsin, Stärke, Tragant, Agar, Leim, Kolophonium, Mastix, Guttapercha, Lecithin, Cholesterin, Metacholesterin, Phytosterin, Koprosterin, Wachs, Saponine, A., Chlf., Benzin, Toluol, Aceton, Terpentin, Pepton, Dextrin, Rohrzucker, Spermatinöl, Casein, Glycerin, S, Campheröl*, u. vor allem festgestellt, ob sie zu einer *Ö_d-W.-Emulsion*, also einer Emulsion, in der W. die geschlossene u. Öl die disperse Phase ist, führen oder zu einer *W_d-Ö.-Emulsion*, bei der umgekehrt W. in Öl emulgiert ist. Der Emulsionstyp der verschiedenen Salbengrundlagen wird festgestellt, nachdem gefunden war, daß sowohl die Art der Salbenherst., wie auch das Konz.-Verhältnis von W. u. Öl für den Typ von Bedeutung ist. *Adeps lanae, Lanolin, Eucerin, Unguentum molle, Unguentum leniens, Pasta zinci molle (Unna), Unguentum neutrale* gehören bzw. geben mit W. verarbeitet u. unter Einhaltung bestimmter Konz.-Bedingungen Salben vom *W_d-Ö.-Emulsionstypus*. *Unguentum Caseini, Pasta cerata, „Milkuderm“* u. „*Physiol C*“ rechnen mehr zum andern Typ. Bei Ung. molle wird dann gezeigt, wie zunehmende W.-Menge den Typus von *W_d-Ö.* über eine Doppemulsion (bei der in der dispersen Phase noch einmal die geschlossene Phase dispergiert ist) u. ein Stadium, in dem kein W. aufgenommen wird, zum Typus *Ö_d-W.* überführt u. welchen Einfluß diese Veränderung auf Konsistenz, Dispersität u. Beständigkeit hat. Die Kühlwrkg. ist abhängig von der Verdunstungsmöglichkeit, nicht von der Menge des inkorporierten W. Weitere Beobachtungen beziehen sich auf den Einfluß der besprochenen physikal.-chem. Faktoren auf den therapeut. Effekt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 25—49. April. München, Klin. f. Haut- u. Geschl.-Krankh. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Carl Moncorps, *Untersuchungen über die Pharmakologie und Pharmakodynamik von Salben und salbeninkorporierten Medikamenten*. II. Mitt. *Über die Resorption und Pharmakodynamik der salbeninkorporierten Salicylsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Abgabefähigkeit der salicylsäurehaltigen Salben in vitro sagt nichts über die Adsorption u. Resorption am lebenden Objekt unter den bei der Therapie gegebenen Bedingungen aus. Applikationsart u. Salbengrundlage sind für den keratolyt. Effekt wie für die Salicylsäureresorption ausschlaggebend. Beim Salbenverband schwankt je nach Verwendung von Schweinefett, Vaseline, Lanolin, Eucerin u. a. m. die Salicylsäureausscheidung zwischen 0,29 u. 11,82% der aufgetragenen Menge. Zu einer keratolyt. Wrkg. sind bei Eucerin 0,5—1%, bei Vaseline 5%, bei Pasta zinci (als Beispiele) 15% Salicylsäure nötig. Wieder andere Bedingungen für Resorption, Ausscheidung usw. werden gefunden, wenn die betr. Salbe in die Haut eingerieben wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 50—65. April.) OPPENHEIMER.

Carl Moncorps, *Untersuchungen über die Pharmakologie und Pharmakodynamik von Salben und salbeninkorporierten Medikamenten*. III. Mitt. *Untersuchungen über die Resorption und Pharmakodynamik des salbeninkorporierten elementaren Schwefels*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch für die S-Resorption von der Haut aus ergeben sich quantitative u. zeitliche Unterschiede für die verschiedenen Salbengrundlagen. Während der Resorption wird der S reduziert. Am Applikationsort u. im Blut ließ sich H₂S nachweisen. Die Red. ist wahrscheinlich an das System: Cystein-Cystin bzw. Glutathiol-Glutathionid gebunden. Vergleichende Unterss. über die Intensität u. Lokalisation der Sulfhydrilrk. an n. u. mit S behandelter Haut erlauben weitere Schlüsse bzgl. der therapeut. Wrkg. bzw. deren theoret. Deutung. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 67—86. April.) OPPENHEIMER.

Carl Moncorps, *Untersuchungen über die Pharmakologie und Pharmakodynamik der Salben und salbeninkorporierten Medikamente*. IV. Mitt. *Über die Beeinflussung des Schwefelhaushalts beim Menschen nach Schwefelsalbenanwendung*. (Vgl. vorst. Ref.) S nimmt im Serum nach Anwendung von 10% Sulfur.-praecipit.-Salben zu.

Unterschiede je nach Salbengrundlage. Auch der Gesamt-N wird nach percutaner Schwefelzufuhr erhöht gefunden. Im Harn ist sowohl der Sulfat-S wie der Gesamt-S vermehrt. Gesetzmäßige Beeinflussung des Grundumsatzes durch den durch die Haut resorbierten S konnte nicht festgestellt werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 141. 87—104. April.)

OPPENHEIMER.

Paul I. Smith, *Gewöhnliche, in Seifen verwendete Antiseptica. Der Wert von Phenol- und Quecksilberseifen als Antiseptica.* Theoret. Erörterung der Wrkg. von Desinfektionsmitteln in Seifen. Phenol- u. Hg-Zusätze sind zu empfehlen, letztere haben den Vorzug, daß sie die Seife weniger angreifen. Auf Grund der desinfizierenden Bigg. äther. Öle spricht Vf. vielen stark parfümierten Seifen eine größere antisept. Wrkg. zu als manchen medicin. Seifen. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 147 bis 148. April.)

ELLMER.

Anton Tryb, *Wertvolles Magnesiumpräparat in der Dermatologie. Polysan* ist ein von J. BECKA hergestelltes kolloidales Mg(OH)₂-Präparat, welches sowohl lokal, als auch intravenös anwendbar ist. Lokal angewandt erwies es sich als eins der besten Mittel in der Therapie der Ulcera cruris u. des Erysipels, intravenös zeigte es sehr gute Wrkg. bei Lupus erythematodes. (Arch. Dermat. Syphilis 157. 358—59. 10/4. Brünn, Dermatolog. Klinik.)

FRANK.

Seymour J. Cohen, *Die Pharmakologie und Toxikologie einiger neuer organischer Quecksilberverbindungen.* Die untersuchten Verbb. sind Mercurithioglykolsäuren, die durch folgende KW-stoffradikale substituiert sind: Methyl, Äthyl, Butyl, Toly, Benzyl, Phenyl, Naphthyl. Die ersten 3 Derivv. sind als K- oder Na-Salze l. in W., die letzten 4 wl. Die Darst. der Verbb. wird an anderer Stelle publiziert von SHER, KHARASCH u. MC CLUSKEY. Sie zeigen für Tuberkelbazillen in der Kultur größere bakterizide Wrkg. als HgCl₂. Ihre Giftigkeit im Tiervers. macht sie für Therapie ungeeignet. Die Dosis letalis minim. wird bestimmt u. die Giftwrkg. genauer pharmakolog. untersucht. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 343—50. April. Chicago, Municipal Tuberculosis Sanitarium.)

KOLL.

M. Semerau-Siemianowski, Clémentine Rachon und Marie Mancewicz, *Einfluß des Jods auf die Capillargefäße beim Menschen.* Capillarmikroskop. war nach intravenöser, intraarterieller, wie peroraler NaJ-Zufuhr Zunahme der Blutströmungsgeschwindigkeit zu erkennen. (Compt. rend. Soc. Biologie 100. 1156—58. 26/4. Warschau, Hopit. Saint Lazare Serv. des mal. intern.)

OPPENHEIMER.

Ralph H. Major und C. J. Weber, *Die Wirkung von Methylguanidin auf den Blutdruck von nebennierenexstirpierten Hunden.* Vf. untersucht die Blutdruckwrkg. von Methylguanidinsulfat an Hunden in Äthernarkose. 0,03—0,05 g machen fast immer Blutdrucksteigerung. Adrenalininjektion nach Methylguanidinsulfat führt nicht zum Ansteigen des Blutdrucks. Daß für die Blutdruckwrkg. des Methylguanidins die Mitwrkg. der Nebenniere (Adrenalinausschüttung) nicht unbedingt nötig ist, zeigt das unveränderte Verh. des Blutdrucks am nebennierenexstirpierten Hunde. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 351—54. April. Univ. of Kansas, Dept. of Internal Medicine.)

KOLL.

F. R. Curtis, *Die Wirkung einiger tertiärer, mit Ephedrin verwandter Amine.* Vf. untersucht durch Alkylierung des 1-Ephedrins gewonnene opt.-akt. (l-) tertiäre Amine. Geprüft wurden Methyl-, Äthyl-, Oxäthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butylephedrin u. rac. Diäthylnorephedrin im Blutdruckvers. an der Katze mit Halsmarkdurchschneidung unterhalb d. Medulla oblongata, an der glatten Muskulatur des Katzen- u. Kaninchenuterus u. an der Bronchialmuskulatur der Katze. Die Blutdruckwrkg. aller untersuchten Amine ist schwächer als die des Ephedrins, ihre Wrkg. bei aufeinanderfolgenden Injektionen nimmt ab. Größere Mengen der Amine (10 mg) senken vorübergehend den Blutdruck, ebenfalls erzeugt nachfolgende Ephedrininjektion Blutdrucksenkung. Die kontraktionsserregende Wrkg. dieser Amine auf den Uterus ist stärker als die des Ephedrins, nach vorhergehenden Gaben dieser Amine ist die Ephedrinwrkg. abgeschwächt. Die Verss. über die Bronchialwrkg. wurden an der Katze mit zerstörtem Gehirn, Medulla u. Halsmark ausgeführt. Die bronchokonstriktor. Wrkg. von Pepton oder Pilocarpin wurde durch Methyl- u. Äthylephedrin u. Diäthylnorephedrin mit demselben Erfolg aufgehoben wie durch Ephedrin. Die anderen untersuchten Amine hatten keine bronchiale Wrkg. Bedeutung haben diese Substanzen besonders für die Asthmatherapie, da sie weniger auf Kreislauf u. vegetatives Nervensystem wirken als Ephedrin. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 321—32. April. London, Departm. of Physiology, Kings College.)

KOLL.

F. R. Curtis, *Die sympathonimetische Wirkung des Ephedrins*. Vf. zeigt, daß, entgegen Behauptungen von anderer Seite, die auf das Streifenpräparat des Uterus erregende Wrkg. des *Ephedrins* durch angemessene *Ergotaminkonz.* unterdrückt werden kann. *Ephedrin* erzeugt immer Uteruskontraktion, nie Erschlaffung. Verweilen des Präparates in *Ephedrinlg.* macht gegen gleiche Konz. unempfindlich, erst Steigerung der *Ephedrinkonz.* führt zu abgeschwächter Kontraktion. Es folgen theoret. Erwägungen über chem. Konst. u. pharmakolog. Wrkg. des *Ephedrins* u. verwandter Amine. Zum Schluß einige Verss. über *Adrenalinwrkg.* nach *Ephedrin*-gabe am Uteruspräparat u. im Blutdruckvers. an der Katze. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 333—41. April. London, Departm. of Physiology, King's College.) KOLL.

Josef Poras, *Behandlung des Heufiebers mit Salvamin*. *Salvamin*, das Laktone der Gallussäure, erwies sich als vollkommen ungiftiges Mittel, das, während der Heufieberzeit appliziert, die Patienten fast ausnahmslos beschwerdefrei machte. (Med. Welt 3. 752—53. 25/5. Wien.) FRANK.

E. Starkenstein, *Pharmakotherapie der Seekrankheit*. (Vgl. C. 1928. II. 692.) Als geeignetes Mittel zur Bekämpfung der Seekrankheit sowie der Luft- u. Eisenbahnkrankheit erwies sich eine Kombination des *camphersauren l-Scopolamins* mit dem *camphersauren l-Hyoscyamin*. Das Präparat wird unter dem Namen *Vasano* (Herst. SCHERING-KAHLBAUM) in Form von Tabletten, Suppositorien u. Ampullen in den Handel gebracht. (Med. Klinik 1927. 20 Seiten. Prag, Deutsche Univ. Sep.) FRANK.

—, *Vergiftung durch Thalliumacetat*. Durch einen Berechnungsfehler bekamen 3 Knaben eine zu große Dosis von *Thalliumacetat* zur Enthaarung; sie starben innerhalb kurzer Zeit. Die Dosis soll 8 mg pro kg Körpergewicht nicht übersteigen u. muß aus der Best. des Patientengewichts errechnet werden. Tödliche Dosis ca. 1 g. (Journ. State Medicine 37. 263. Mai.) MEIER.

Robert A. Kehoe und Frederick Thamann, *Die Ausscheidung des Bleis*. Die Ausscheidung von Pb in Stuhl u. Urin wird bei Arbeitern, die mit Pb in Berührung kommen, bei Arbeitern ohne Beschäftigung mit Pb u. Medizinstudenten bestimmt. Es findet sich bei den Medizinstudenten u. den Arbeitern ohne Beschäftigung mit Pb in fast allen Fällen Pb im Urin u. Kot (nur 2 (5) Fälle ergaben negatives Resultat). Die Menge beträgt bei Medizinstudenten im Durchschnitt im Kot 0,08‰, im Urin 0,08‰ der Asche Pb, bei Arbeitern, die nicht oder wenig mit Pb in Berührung kommen, im Kot 0,1‰, im Urin 0,13‰ der Asche Pb. Bei Arbeitern, die dauernder Beschäftigung mit Pb ausgesetzt sind, finden sich höhere Werte: im Kot 0,65‰, im Urin 0,22‰ der Asche Pb. Method. Angaben über die Verarbeitung der organ. Substanz zur Pb-Best. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 1418—21. 27/4. Cincinnati, Univ. of Cincinnati, EICHBERG-Lab. of Physiol.) MEIER.

Ernst Paulsen, *Phytin bei Lungentuberkulose*. Mit der organ. Pflanzenphosphorverb. *Phytin* (Ciba, Basel) konnte Vf. bei vielen Fällen von Lungentuberkulose eine Erhöhung des Gesamtkräftezustandes erzielen. (Med. Welt 3. 733. 18/5. Wien.) FRANK.

H. G. Zelter, *Mineralstoffwechseltherapie der Tuberkulose mit Silicol und Tricalcol*. Mit den SiO_2 in kolloidaler Form enthaltenden *Silicol-Tabletten* (Herst. Lecinwerk Dr. ERNST LAVES, Hannover) u. mit den Ca-Eiweißphosphat in kolloidaler Form enthaltenden *Tricalcoltabletten* waren bei initialer u. fibröser Form der Tuberkulose gute Heilerfolge zu erzielen. (Med. Welt 3. 732—33. 18/5. Oberfrohne b. Chemnitz.) FRANK.

Heinrich Zimmer, *Über den Einfluß des biologisch-aktiven Eisenpräparates „Siderac“ auf den Lungengaswechsel des Menschen*. In Stoffwechselverss. konnte nachgewiesen werden, daß dem *Siderac* eine besondere biolog. Aktivität zukommt, im Gegensatz zu der von NONNENBRUCH gefundenen Wirkungslosigkeit gewöhnlichen inakt. Fe auf den Lungengaswechsel. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 482. 22/3. Magdeburg-Sudenburg, Krankenanstalt.) FRANK.

Paul Trendelenburg, *Die Hormone*. Bd. 1. Berlin: J. Springer 1929. 1. Keimdrüsen, Hypophyse, Nebennieren. (XI, 351 S.) 8°. M. 28.—; Lw. M. 29.60.

F. Pharmazie. Desinfektion.

—, 1. *Spezialitäten und Geheimmittel*. *Aceloid* (HERM. SÜHLFLEISCH, Chem.-pharm. Fabrik, Berlin-Zehlendorf 6): Acetylsalicylsäure von höchster chem. Reinheit in Tablettenform (0,5 g). — *Alipogal* (Schweiz. Milchg. A. G., Hochdorf

(Kanton Luzern), f. Deutschland: RUDOLF BAYER u. Co., Berlin S 59): fettfreie Trockenmilch als Heilmahrung für durchfallerkranke Säuglinge nach Prof. Dr. FEER-Zürich. — *Antaku* (HEINRICH ZIMMERMANN, Fabr. hygien. Artikel, Spandau): weiche knetbare M. in Stöpselform, von einem sehr dünnen Gummihäutchen u. sehr feinem Seidengewebe umhüllt. Zur Abdichtung des Gehörgangs gegen Lärm. — *Antiviscosin* (*Blutreinigende Kräuter*) (Löwen-Apotheke, Sepdelenwerk ALEXANDER MÜLLER, Bad Kreuznach): Tee-Mischung aus Sennesblättern, Faulbaumrinde, Anis u. Fenchel. Gegen Blutverdickung, Hämorrhoiden u. Beschwerden d. Wechseljahre. — *Asthmatin* (Löwen-Apotheke, LEO KEMPE, Mainz): Asthmaräucherpulver in Speciesform. Es enthält Stramonium u. Lobeliablätter, KNO_3 u. andere gegen Asthma wirkende Substanzen. — *Azur-Präparate* (Progreda G. m. b. H., Chem.-pharm. Fabr. Köln a. Rh.): *Azur-Pastillen* bestehen aus span. Lakritzensaft ohne Zusatz; *Azur-Badezusatz* hauptsächlich aus Riviera-Terpentin. Für *Azur-Balsam* zum Einreiben u. zur Massage bei Gelenk-, Glieder- u. Muskelschmerzen ist keine Zus. angegeben. *Azur-Inhalationsöl*: Mischung von „Saft“ (! Ref.) der Riviera-Koniferen, Eucalyptus, Menthol usw. — *Bitufer* (Apoth. u. Odenwaldlabor. Dr. J. KIESGEN, Michelstadt/Odenwald): Heil- u. Wundpulver aus Acid. boric., Ferrobolin, ZnO , Kal. oxychinolino-sulfur., Liq. Alumin. acet., Bals. peruv., Menthol, Pix bitumin., Adeps Lanac, Vaseline, Terr. silicic., Magn. carbon. Talcum. Auch gegen Hautjucken, Nesselsucht usw. Früher *Bolufer* genannt. — *Chinolysin* „Silbe“ (Dr. ERNST SILTEN, Berlin NW 6): gebrauchsfertige sterile Lsg. von 1,0 Chininhydrochlorid u. 0,5 Antipyrin je 2 ccm-Ampulle. — *Citragan* (MAX QUEISNER, Chem.-Fabr., Berlin-Charlottenburg) (vgl. C. 1929. I. 2664): 0,0001-molare Lsg. eines Doppelsalzes Argentum-Natrium citricum, angeblich $\text{C}_{225}\text{H}_{227}\text{O}_{268}\text{Na}_{76}\text{Ag}$ (!), mit 0,27 mg Ag/ccm. — *Citragan-Styli* (Herst. ders.): fettfreie resorbierbare gelatinöse Stäbchen von 6 cm Länge u. 0,5 cm Durchmesser. Pro ccm 1,27 mg Ag. — *Ecalen* (Löwen-Apotheke, Sepdelenwerk ALEXANDER MÜLLER, Bad Kreuznach): Hühneraugenpflaster mit 50% Salicylsäure in einer Fettmischung. — *Straußsche Ekzemsalbe* (*Unguentum Strauszi contra exzema*) (C. STEPHAN A. G., Chem.-pharm. Werke, Dresden A 19): ZnO , Vaseline, Menthol, Adeps Lanae, Bals. peruv., Oxygenium (?), d. h. vielleicht ZnO_2 . — *Emenagon* (Progreda G. m. b. H., Chem.-pharm. Fabr., Köln a. Rh.): Extr. Pareirac bras. 2,0; Extr. Petroselini 0,4; Croc. elect. 0,8; Extr. Cascar. sagr., Fol. Sennae pulv. ana 1,0; Myrrh. pulv. 1,6; Ferr. lactic. 3,0; add. Sacch. m. f. pilul. Nr. XXXX. Überzogene Pillen von 0,4 g. Gegen Menstruationsstörungen, prophylakt. gegen Amenorrhoe, Dysmenorrhoe u. deren Folgeerscheinungen. — *Falan-Salbe* (Dr. A. BRETTSCHEIDERSche Apotheke, Berlin N 24): Mittel gegen Beingeschwür. Enthält ZnO u. verseiftes galiz. Rohnaphtalan. — *Fellosot* (Apoth. z. weißen Adler, ALEX OPPEL, Königsberg i. Pr.): Ersatz für den (strychninhaltigen) engl. Fellow-Sirup. — *Förenöl-Balsam* (Kolloid.-chem. G. m. b. H., Frankfurt a. M.): enthält ca. 30% äth. Fichten-, Föhren-, Tannen- u. Wacholderbeereöle, ca. 30% Pflanzenöle wie Ricinus-, Erdnuß-, Olivenöl, ca. 40% neutrale Bindesubstanz. Zur allgemeinen Hautpflege u. zu Einreibungen bei Muskel-erkältungen, Ischias, Rheuma usw. — *Gallenstein-Tabletten* Apotheker L. v. Wolskis (Caguso Ges. f. chem.-pharm. Präpp. m. b. H., Dresden N 6): enthalten Natr. phosph., Choleinsäure, Li-Salicylat, Phenolphthalein. — *Grippe-Tabletten*, *Apotheker L. v. Wolskis* (Herst. ders.) sollen eine Triphenyl-Pyraz. salic.-Verb. enthalten. Auch gegen Kopfschmerzen u. rheumat. Erkrankungen. — *Haemorisin* (Lupusan G. m. b. H., Altona [Elbe]): Salbe gegen entzündete Hämorrhoiden. Enthält anscheinend essigsäure Tonerde. — *Henneastbo* (HEINRICH NEUMANN, Fabr. pharm. Zuckerwaren, Meiningen): Bonbons gegen Asthma. — *Henegrippe* (Herst. ders.): Bonbons gegen Grippe. Wie vorst. Präparat nicht näher deklariert. — *Heparliten* (Hirsch-Apotheke Dr. FRESENIUS, Frankfurt a. M.): neuer Name für Heparlitol (C. 1927. II. 1592). — *Herbin-Stodin* (H. O. ALBERT WEBER, Chem.-pharm. Fabrik, Magdeburg): Gemisch von 35% Dimethylaminophenazon, 50% Acid. phenylcinchonin., 10% Phenacetin; 5% Coffein in Tabletten zu 0,4 g bzw. Kapseln zu 0,5 g. Gegen Schmerzen aller Art. — *Hexylresorcin* „Silbe“ (Dr. ERNST SILTEN, Fabr. chem.-pharm. Präpp., Berlin NW 6): 25%ig. Lsg. von Hexylresorcin in Olivenöl. Leimkapseln mit je 0,15 wirksamer Substanz. Harn-desinficiens; z. B. bei Nierenbeckenentzündung, Blasenkatarrh usw. — *Hornisol-Suppositorien* (Schwan-Apotheke CURT HORNEMANN, Stargard/Pommern): enthalten p-Aminobenzoesäureäthylester, Bismut. subgallic., Bismut. oxyjodogallic.,

ZnO, Balsam. peruv., Extr. Hamamel., Ol. Cacao, Cera flava. Gegen Hamorrhoiden, Analfissuren usw. — *Hozaria-Salbe* (Rodgau-Apotheke FR. HOTZ, Jügesheim b. Offenbach a. M./Hessen): Campher, Perubalsam u. Mischung äth. Öle in nicht deklariertem Salbengrundlage. Gegen Katarrhe d. Atmungsorgane, Husten, Keuchhusten, Lungenentzündung. — *Hustolin* (F. W. WIRTZ u. Co., Chem. Fabr., Elberfeld); auch *Sirupus Bromoformii compositus germanicus* (*Sirupus Codeini bromoformiiatus*) genannt, enthält Aconit, Bromoform, Codein u. Tolubalsam. Gegen Keuchhusten. — *Ipebromin* (Apoth. u. Odenwaldlabor. Dr. J. KIESGEN, Michelstadt i. Odenwald): Mischung von Rad. Ipecac. 0,02; Äthylmorphinmuriat. 0,01; Camphor. monobrom. 0,1; Bromoform gtt. III, Extr. Aconiti 0,005; Extr. Belladonnae 0,005; Terpinhydr., Natr. thymico-benzoic. q. s. Keratinisierte u. schokoladenbraun überzogene Tabletten. Gegen Bronchialkatarrh, Reiz- u. Keuchhusten usw. — *Jodo-fluorin* (Alpine Chem. A. G., Kufstein-Schafftenau, bzw. R. SCHERING, Berlin N 4; Dr. WILH. REICHENBURG-Nürnberg): bräunlich gelbes, schwach nach J riechendes Pulver (Gemisch verschiedener J-, Cl- u. F-Salze). In 1%ig. oder schwächerer Lsg. zu Wundspülungen, in der Gynäkologie, Stomatologie usw. Die Lsg. wird *Halogenlsg.* genannt. — *Jodstift Jodixod* (ROBERT GELLA, Chem. Labor., Karlsruhe i. Bad.): besteht aus 60% A., 7% J., 37% KJ, Rest Na-Seifen. — *Kajodem* (Einhorn-Apotheke Dr. JOH. URBAHN, Elberfeld): Emulsion aus medicin. Lebertran 40%, Ferrum lactophosphor. 0,75%, Calcium phospholact. 1,75%, Ferr. jodat. 0,2%₀. Aromatisiert u. versüßt. Wird als Kalk-Jodeisen-Tran bezeichnet. — *Karfort-Tabletten* (CARL AUGUST TANCRÉ, Naumburg a. S.): enthalten Succ. Liquir. 29,0; Extr. Malti bisdepur. 8,5; Gummi arab. 12,5; Sacch. alb. 30,0; Ol. Menth. pip. 1,2; Menthol recryst. 0,2; NH₄Cl 2,0; Amyl. Oryz. ad 100,0. Bei Erkältungskrankheiten usw. — *Lazierpillen Waaning* (vgl. C. 1929. I. 1964): bestehen aus Extr. Aloes 9,25; Fol. Sennae 2,0; Herb. Rutae, Herb. Centaur., Rhiz. Galangae ana 0,5; Fret. Anisi, Rhiz. Zedoariae; Caryophyllae, Sapon. medic. ana 0,25. — *Lebergemittel Prötzel* (Chem. Lab. MAX PRÖTZEL, Trudering b. München), früher *Distonal S*: hauptsächlich CCl₄. — *Leciderol* (Apoth. z. weißen Adler, ALEX OPPEL, Königsberg i. Pr.): arom. Fe-Tinktur (0,2% Fe) mit Lecithin. — *Lenal* (Dr. CARL SCHNEIDER, Darmstadt): Tabletten (0,5 g) mit je Acid. acetylosalicyl., Phenacetin. ana 0,12; Dimethylaminophenazin., Acid. diäthylbarbitur. ana 0,1; 1,3-Dimethylxanthin, Trimethylxanthin ana 0,03. Analgeticum bei Dysmenorrhoe, Ischias, Rheuma usw. Auch gegen seel. Verstimmungen, Erregungszustände. — *Lepal-Sirup* (Glück-Auf-Apotheke, JOH. HANSEN, Dortmund-Brambauer): besteht aus Extr. Ledi palustr., Extr. Thymi, Extr. Pimpinellae, Extr. Castanaeae, NaBr, Sirup. Althaeae, Sirup. Balsam. Tolut, Sirup. Foeniculi, Sir. simpl., Elixir e Succo Liquirit. Gegen Keuchhusten u. Bronchialkatarrh. — *Linicomp* (Pharm. Centralab. Apoth. MAX H. F. WITTRÖCK, Hamburg 19): Einreibung gegen Rheuma aus Liniment. ammon. Spez. Vor. 78%; Chlf. 10%; Methylsalicyl. 6%; Camphor. 5%; Ol. Sinap. aeth. artif. 1%. — *Lyptoment* (Apoth. u. Odenwaldlabor. Dr. J. KIESGEN, Michelstadt i. Odenwald): Mittel zum Gurgeln u. Inhalieren b. Halsentzündungen usw. aus Ol. Terebinth., Ol. Eucalypti, Ol. Anisi, Ol. Pini pumil., Thymol, Acid. sulfosalicyl., Menthol, B(OH)₃, Kal. oxychinolino-sulfur., Tet. Salviae fort., Tet. Chamomillae. — *Nerventinktur* (FRIEDR. REINISCH, Dresden-Blasewitz): ist nicht deklariert. Bei Melancholie, Kopfschmerzen, Schlaflosigkeit usw. — *Nerventropfen „Bonal“ Dr. Bergmanns* (Bonus-Werk, Fabr. pharm. Präpp., Dresden A 16). Destillat aus Rad. Valerian., Fol. Menth. pip., Cort. Cinn., Rad. Gent., Rhiz. Zingib., Caryophyll. Bei Migräne usw., zum Einreiben schmerzender Stellen. — *Nikofrei-Mundwasser* (FRIEDR. REINISCH, Dresden-Blasewitz): Mittel zum Abgewöhnen des Rauchens. Zus. nicht bekanntgegeben. — *Opsan* („Efta“ Labor. f. pharm.-chem. Präpp., Güstrow i. Mecklenburg): Mittel gegen Keuchhusten, Bronchialkatarrh usw. aus Auszügen aus Herba Thymi u. Serpylli, ferner K-sulfogajaool., Bromoform u. NaBr. — *Brausendes Piperazin-Salz* (Dr. A. BRETTSCHEIDERSche Apotheke, Berlin N 24): gegen Gicht, Gelenkerkrankungen usw. Zus. nicht angegeben. — *Rambromal* (Apoth. z. weißen Adler, ALEX OPPEL, Königsberg) ist Ersatz f. das französ. Präparat „Rami Sirup“, enthält also Bromoform. — *Reactivin* (HANS POTRATZ G. m. b. H., Hamburg): Nerventonicum, das angeblich die Vitamine A, B u. D, Sperminbase, Kolabestandteile in Südwein (bzw. in Rotwein = *Reactivin D* für Diabetiker), enthalten soll. — *Reform-Tee „Anni“* (Bonus-Werk, Fabr. pharm. Präpp., Dresden A 16): Herba Galeopsisidis ochroleucaae. — *Remetussin* (Einhorn-Apo-

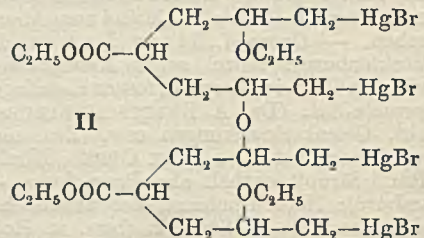
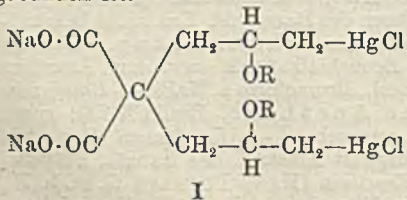
theke, Dr. JOHS. URBAHN, Elberfeld): Stiekhustenmittel. Enthält neben Extr. Thymi ein Chininsalz. — *Rhinitleit* (KRIPKE, Dr. SPEIER u. Co., Chem. Fabr., Berlin SO 36): neuer Name f. das Schnupfpulver Rhinogleit. — *Sklerosol Dr. Kobbe* (F. BLUMHOFFER Nachf., Köln): 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. von kolloidaler SiO₂. Gegen Arteriosklerose, Tuberkulose, Rheuma, Gicht usw. — *Stannokoll* (Dr. O. F. SCHULZ u. Co., Ges. f. chem. Untern. m. b. H., Berlin NW 87): enthält mehrere Sn-Verbb. Gegen Furunkulose u. andere Staphylokokkenerkrankungen. — *Sulfoliva-Salbe* u. *Sulfoliva-Schweefelmilch* (Hochschul-Apotheke, Berlin NW 87): enthalten frisch gefällten kolloidalen S in feinsten Verteilung. — *Teepilz Mo-Gü* (Mo-Gü-Herst. Apoth. M. BERGOLD, München) kommt als Reinkultur u. als Teepilz-extrakt Mo-Gü in den Handel. An Stelle von chinesis. Tee können auch Erdbeer- u. Brombeerblätter sowie Lindenblüten für die Nährfl. verwendet werden. Besonders empfohlen wird eine Mischung aus Huflattich, Lindenblüten, Schafgarbe, Waldmeister u. Pfefferminze. — *Varicosan-Salbe* (MAX KERMES, Fabr. medicin. Verbandsstoffe, Hainichen i. Sa.): besteht aus Ichthyolammon., Sulfur colloid., Extr. Hamamel. aquos. spiss., Anästhesin solubile, ZnO, Bismut. subnit., Camphor. trit., Balsam. peruv., Ol. Jecor. Aselli, Lanolin, Ol. Vaseline, Vaseline. flav. Bei Wundgeschwüren aller Art, Geschwüren nach Diathermieverbrennungen, Ekzemen, äußeren Hämorrhiden usw. — *Vasocalmin* (Dr. A. BRETTSCHEIDERS Chem. Apotheke, Berlin N 24): Mittel zur Behandlung vasoneurot. Störungen. Ampullen zu 10 ccm mit einer aus Dihydrobromchinin, CaCl₂ u. CaBr₂ bestehenden Doppelverb. zur intravenösen Injektion. Zur innerlichen Anwendung Vasocalmin-Mixtur aus Ca-Valerianat, CaBr₂, zusammengesetzter Chinatinktur u. Baldrianflüextrakt. Auch bei Ohrensauen u. Otosklerose anzuwenden. — *Verodor* (LEHMANN u. BOHNE, Berlin SW 68): Mittel zur Verhütung der Transpiration an bestimmten Körperstellen. Zus. nicht angegeben. — *Xaxoid* (HERM. SÜHLFLEISCH, Chem.-pharm. Fabr., Berlin-Zehlendorf 6): Acetylsalicylsäure in D. A.-B. VI. Qualität. Tabletten zu 0,5 g.

2. *Neue Arzneimittel. Avertin-flüssig* (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Leverkusen): enthält in 1 ccm Amylenhydrat 1 g Avertin gelöst. (Apoth.-Ztg. 44. Nr. 35. Beil. Neue Arzneimittel etc. Heft 8, Lfg. 1.) HARMES.

Josef Augustin, *Titandioxyd als Ersatz für Zinkoxyd*. Es entspricht in Deck- u. Färbekraft ca. der doppelten Menge ZnO, vor dem es die mildere Wrkg. voraus hat. Empfohlen wird *Degea-TiO₂* der Auer-Gesellschaft, Berlin. Hauptanwendung zu Pudern, Schminken u. feinen Zahnpasten. Rezepte u. Arbeitsvorschriften. Zum Mattieren feiner pilierter Seifen ist es in Mengen von 2–3% geeignet. (Seifensieder-Ztg. 56. Parfümeur 3. 43–44. 9/5. München.) H. HELLER.

Cheney Chemical Co., Ohio, übert. von: Merle B. Cheney, Ohio, *Anästhetisches Gas*. Man mischt eine kleine Menge fl. Ä. mit C₂H₄-Gas u. setzt dieses Gemisch unter sehr hohen Druck. Das Gemisch, das jetzt vollständig gasförmig ist, u. weniger als ein Drittel Ä. bezogen auf das Vol. des C₂H₄ enthält, wird in geeigneten Behältern untergebracht. (A. P. 1 712 250 vom 29/10. 1925, ausg. 7/5. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung komplexer organischer Quecksilberverbindungen*. Durch Einw. von Hg-Salzen auf Carbonsäuren bzw. deren Ester der allgemeinen Zus. -R-R- oder -R-B-R-, wobei R organ. Radikale, die wasserlöslich machende Gruppen wie -CO₂H, -SO₃H, -NH₂ tragen, B einen mindestens 2-wertigen Rest bedeutet, der 2 Atomkomplexe brückenartig verbindet, entstehen Verb., in denen das Hg einerseits an R, andererseits an andere Reste wie Halogen gebunden ist.

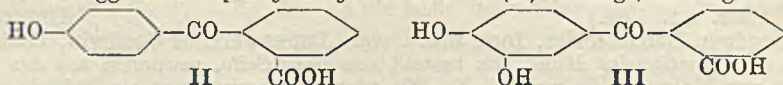


(R = H, Alkyl)

Z. B. wird eine Lsg. von *Diallylmalonsäureäthylester* in CH₃OH mit Hg-Acetat (2 Moll.) versetzt u. nach einigen Std. nach Verdünnen mit W. der komplexe Hg-Ester

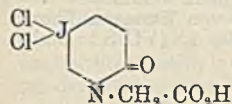
durch Zusatz von NaCl als Dichlor-Hg-Ester gefällt, der nach Umkrystallisieren aus Essigester durch Verseifen mit 2 Moll. NaOH das in W. mit fast neutraler Rk. 1. *Na-Salz* der *Zus. I* übergeht; weißes, in W. l. Pulver, aus der wss. Lsg. durch Zusatz von Mineralsäure ausfällbar. — *Diallylessigsäureäthylester* wird in 75%_{ig}. A. mit Hg-Acetat 10 Min. am W.-Bad erwärmt, die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle mittels W. in Lsg. gebracht u. durch Zusatz von konz. KBr-Lsg. die Verb. der *Zus. II* gefällt; weißes, in Essigester, Bzl. wl. Pulver. — Auf Zugabe von SnCl₂ zu einer Lsg. der verseiften Verb. entsteht eine zunächst rote, dann grün u. dunkelbraune Färbung unter Ausscheidung von Hg. — Die Prodd. sollen als *Heilmittel* Verwendung finden. (*Oe. P. 112 624* vom 12/2. 1923, ausg. 25/3. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Heilmitteln*. Aromat. Basen, wie *3-Phenylidihydrochinazolin (I)* werden in Salze hydroxylierter Diarylketocarbonsäuren der allgemeinen Zus. R·CO·R'·CO₂H übergeführt. — Z. B. werden äth. Lsgg. von **I** u. *p-Oxybenzoyl-o-benzoesäure (II)* vereinigt; die ausgeschiedene



Verb. schm. bei 187—190°. — Salz aus **I** u. *2,4-Dioxybenzoyl-2'-benzoesäure (III)*, Krystalle aus A., F. 119°. — Salz aus **I** u. *4-Oxynaphthoyl-2-benzoesäure* durch Verschmelzen der Komponenten erhalten, Krystalle aus A., F. 120°. — In gleicher Weise lassen sich die Salze von *Hydrastinin*, *Chinin* u. ähnlichen Basen herstellen. Die Verb. besitzen gegenüber den bekannten *Tannaten* der Basen den Vorzug der Geschmackslosigkeit u. können unter Zusatz von Aromastoffen in verd. alkoh. Lsg. verabreicht werden. (*E. P. 298 240* vom 5/10. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. D. Prior. 6/10. 1927.) ALTPETER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.,



Herstellung von N-Glycyl-2-oxopyridin-5-jodidchlorid. Bei der Einw. von Cl-Gas auf *N-Glycyl-2-oxo-5-jodpyridin* in Chlf.-Suspension unter Eiskühlung u. Rühren wird ein Cl-Additionsprod. nebenstehender Zus. erhalten, gelbe Krystalle, wl. in A., Aceton, F. 112°. — Die Verb. soll als *Desinfektionsmittel* oder in der *Therapie* Verwendung finden.

(Hierzu vgl. auch das Ref. nach F. P. 621989; C. 1927. II. 1089.) (*Schwz. P. 125 207* vom 16/9. 1926, ausg. 2/4. 1928. Oe. Prior. 17/10. 1925.) ALTPETER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.,

Herstellung asymmetrischer Arsenverbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe. Zu dem Ref. nach F. P. 613691; C. 1927. II. 1082 ist folgendes nachzutragen: *2,4'-Dioxy-3'-amino-5,1'-arsenbenzolpyridin* (vgl. die Formel IV) entsteht auch durch gemeinsame Red. von *2-Oxypyridin-5-dichlorarsin* u. *3-Amino-4-oxymethyl-1-arsinsäure*. — Bei der Prüfung an mit *Trypanosoma Nagana* infizierten Mäusen zeigt *Salvarsan* den Index 1: 9, die *symm. Arsenverb.* aus *2-Oxypyridin-5-arsinsäure* den Index 1: 25, Verb. IV den Index 1: 75. (*Schwz. P. 130 573* vom 29/3. 1926, ausg. 16/2. 1926. D. Prior. 11/4. 1925. *Holl. P. 19 133* vom 1/4. 1926, ausg. 15/12. 1928. D. Prior. 11/4. 1925.) ALTP.

James Dickson und Alexander Dickson, Berwickshire-Scotland, *Tierheilmittel*. Das Mittel besteht aus *Lebertran* u. *Terpentinöl* im Verhältnis von 5: 1, ferner *Eucalyptusöl* (0,25%_{ig}). (*E. P. 309 315* vom 17/4. 1928, ausg. 2/5. 1929.) SCHÜTZ.

Hans Hoffmüller von Kornatzki, Ziegenhagen, Post Reetz, Kr. Arnswalde, *Herstellung einer transparenten, hellen und dem Naturberstein ähnlichen Seife für Heilzwecke*. (*D. R. P. 472 440* Kl. 23 e vom 27/8. 1925, ausg. 28/2. 1929. — C. 1928. I. 1070. 2733 [Oe. P. 108 162].) SCHOTTLÄNDER.

Crystal Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Sidney Picker**, New York, *Gesichtspuder*, dad. gek., daß die einzelnen Puderteilchen mit einem Ölüberzug versehen sind. Als Grundstoff wird verwandt eine Mischung von Mg-Silicat, Mg₂CO₃, ZnO, Zn-Stearat, von der zumindest ein Teil mit Olivenöl überzogen ist. Man erhält einen sich trocken anfühlenden u. doch anhaftenden Puder. (*A. P. 1 707 684* vom 24/12. 1926, ausg. 2/4. 1929.)

Siegfried Weissbein, Berlin, *Heilkrem*. Man behandelt Stearinsäure, Fett oder Fettsäuren mit Alkali in einer zur Neutralisation genügenden Menge bei Gegenwart von Schutzkolloiden, z. B. Glycerin u. Saponin, wobei man während der Verseifung

Heilsalz u. Saponin zusetzt, bis eine kremartige M. entsteht. (E. P. 309 012 vom 2/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.) SCHÜTZ.

Friedrich Bräunlich, Aussig a. E., Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von Mund- und Zahnpflegemitteln*. (D. R. P. 470 505 Kl. 30 h vom 14/9. 1926, ausg. 17/1. 1929. Tschechoslowak. Prior. 14/10. 1925. Holl. P. 19 178 vom 20/9. 1926, ausg. 15/12. 1928. Tschechoslowak. Prior. 14/10. 1925. — C. 1927. II. 2511.) SCHOTTL.

E. R. Squibb & Sons, Borough of Manhattan, V. St. A., *Herstellung eines Zahnputzmittels*. (D. R. P. 475 114 Kl. 30 h vom 13/11. 1924, ausg. 17/4. 1929. A. Prior. 13/11. 1923. — C. 1925. II. 581.) SCHOTTLÄNDER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Desinfektionsmittel*. Die Doppelverb. Harnstoff-m-Kresol wird mit einem unwirksamen oder desinfizierend wirkenden Verdünnungsmittel, wie Talkum, Kieselgur oder H_3BO_3 vermischt. Unter dem Einfluß von atmosphär. oder Körperfeuchtigkeit bildet die Doppelverb. eine Emulsion von m-Kresol in gesätt. Harnstofflg. (E. P. 305 229 vom 1/2. 1929. Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 3/2. 1928.) KÜHLING.

Goodwin Laboratories, Inc., übert. von: **James Jeffries Goodwin**, Louisville, V. St. A., *Keimtötendes Mittel*. Es besteht aus einer Seife, gewonnen aus den Fettsäuren von Kokos- u. Palmnußöl, Na_3PO_4 oder Natriumperborat als Puffer u. einer Spur eines Indikators, z. B. Fuchsin. Das Mittel ist ungiftig u. sehr wirksam. (A. P. 1 696 762 vom 22/11. 1927, ausg. 25/12. 1928.) SARRE.

Herbert J. Kratzer, St. Louis (Missouri), *Sterilisieren von festen Stoffen und Flüssigkeiten*. Die Substanzen werden zunächst einem höheren Druck, z. B. 30—40 atm., ausgesetzt u. dann in ein anderes Gefäß befördert, das unter Vakuum steht. Dieses Verf. wird eventl. mehrmals wiederholt. Durch Zeichnungen ist der Arbeitsgang schemat. erläutert. (A. P. 1 711 097 vom 19/8. 1927, ausg. 30/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

P. Lebeau und G. Courtois, *Traité de pharmacie chimique*. T. I. T. 2. Paris: Masson et Cie. 1928. 2 vol. T. I, (XVI, 858 S.) T. 2, (1343 S.) 8°. 260 fr. les deux volumes.

Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Hrsg. von **Hermann Thoms**. Lfg. 27, Bd. 5, S. 753—980. Titel u. Inh.-Verz. zu Bd. 5, Hälfte 1. (VII S.) Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°. M. 10.—.

G. Analyse. Laboratorium.

J. G. Thompson, *Reines Kohlenoxyd für Versuchszwecke*. Einfacher Laboratoriumsapp. zur kontinuierlichen Darst. von reinem CO durch Einw. von 85⁰/₁₀₀ig. H_3PO_4 auf Ameisensäure bei einer Temp. von 170°. (Ind. engin. Chem. 21. 389—90. April. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.) BÖRNSTEIN.

A. W. Laubengayer, *Temperaturen des Zusammenfallens verschiedener Arten von Laboratoriumsglasrohr*. Best. der Temp. des Zusammenfallens von offenen u. evakuierten Röhren aus verschiedenen Glassorten beim Erhitzen im elektr. Ofen. (Ind. engin. Chem. 21. 174. Febr. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) KRÜGER.

W. Straub, *Bemerkung zu Hans J. Fuchs: „Zwei neue Laboratoriumsapparate“*. Der von FUCHS (C. 1929. I. 675) beschriebene Schnelltrocknungsapp. ist eine Nachahmung des von GÄDE u. STRAUB (C. 1925. I. 2503; 1926. I. 2387) angegebenen u. patentierten App. (Biochem. Ztschr. 206. 505. 9/3.) KRÜGER.

Barnett Cohen, *Ein geschütztes Reservoir mit Bürette*. Beschreibung eines Reservoirs u. einer Bürette, die das Arbeiten unter Luft- u. O_2 -Ausschluß gestatten. (Ind. engin. Chem. 20. 1238. Nov. 1928. Washington [D. C.], Lyb. Hag., U. S. Public Health Serv.) BLOCH.

U. Retzow, *Zur Korrektur von Thermoelementen bei Temperaturschwankungen der kalten Lötstelle*. V. erläutert den Zusammenhang der erforderlichen Korrektur mit den Beiwerten der thermoelekt. Bestimmungsgleichung, u. zwar für die kub., quadrat. u. lineare Form der Gleichung. Die Korrektur ist abhängig von dem Material des gewählten Thermoelementes, sie steigt mit der Temp.-Erhöhung an der k. Lötstelle, sie sinkt dagegen mit der Höhe der zu messenden Temp. Es werden die in der Praxis zur Vermeidung des Einflusses von Temp.-Schwankungen an der k. Lötstelle üblichen Maßnahmen erwähnt. (Ztschr. techn. Physik 10. 164—68. 6/5. Berlin.) K. WOLF.

A. Teitel-Bernard, *Über eine Änderung des registrierenden Quecksilbermanometers*. Beschreibung eines Manometers für Blutdruckregistrierungen mit doppelschleifigem

Manometerrohre, das wie 2 in Serie geschaltete gewöhnliche Manometer arbeitet. Das modifizierte Manometer registriert die Druckänderungen mit einer halb so großen Amplitude wie das gewöhnliche Manometer; Platzersparnis; geringere Schleuderwrk. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 222. 242—44. 16/4. Bukarest, Univ.) KRÜGER.

H. E. Beckett, *Die Zusammensetzung einer empfindlichen Thermostaule*. Die Empfangsfläche aus dünnen Zinnstreifen wird nur durch die fein gebogenen Thermolemente (Bi- u. Ag-Drähte) getragen, die auf Schellackleisten an den Seiten eines Rahmenblocks aus Erinoid verankert sind. Bei der Herst. der Thermoäule werden zunächst die Thermolemente auf einer Zuckerkappe, die auf den Rahmenblock gepreßt war, befestigt u. zum Schluß die Zuckerkappe durch W. wieder fortgelöst. (Journ. scient. Instruments 6. 169. Mai. Watford, Building Research Station.) COHN.

G. Everett Marsh, *Auswaschen durch Dekantation*. Ist das Vol. eines Gefäßes, in welchem das Auswaschen, z. B. eines kolloiden Nd. vom $Al_2(OH)_6$ -Typus, ausgeführt wird, V_0 , das Vol. des abgesetzten Nd. V_1 , so ist das Vol. des dekantierenden Waschwassers $V_2 = V_0 - V_1$. Trägt die Konz. der Verunreinigungen am Anfang C_0 , nach dem ersten Waschen C_1 , nach dem zweiten C_2 usw., so hat man: $C_0 V_0 = C_1 V_1$ oder $C_1 = (V_1/V_0) C_0$, $C_2 = (V_1/V_0) C_1 = (V_1/V_0)^2 C_0$ u. $C^n = (V_1/V_0)^n C_0$. Die Konzentrationsabnahme ist $1 - (V_1/V_0)^n$ u. das Vol. des gebrauchten Waschwassers $n V_2 = n (V_0 - V_1)$. Man hat zu bestimmen die Anzahl der nötigen Auswaschungen, u. die Verunreinigungen auf einen bestimmten Betrag zu vermindern, u. das für diesen Zweck nötige Waschwasser. Der Vf. hat ein Schaubild ausgearbeitet, aus welchem sogleich Antwort auf diese Fragen zu erhalten ist. (Ind. engin. Chem. 20. 1241. Nov. 1928. Chicago, Ill.) BLOCH.

G. Ross Robertson, *Ein Schmetterlingsbrenner für Sauerstoff-Gasgemische*. Bei Naturgas als Heizmittel ist die zum Biegen von weichem u. besonders Pyrexglas notwendige Lokalisation der Wärme mit den gewöhnlichen, Luft zuführenden Brennern nicht möglich. Der Vf. beschreibt einen für diesen Zweck geeigneten *Schnittbrenner* für O_2 -Zufuhr. In der Mitte des eigentlichen Brennerrohres ist eine Mischkammer mit getrennter u. durch Hähne regulierbarer Zuführung von Naturgas u. O_2 eingeschraubt. Die zuerst entzündete leuchtende Naturgasflamme wird durch den O_2 entleuchtet, heiß, auf eine Stelle konzentriert u. vor dem Zurückschlagen bewahrt; an der Flammenfarbe ist die Wärme kontrollierbar. Andere Heizgase (H_2 , Wassergas) sind verwendbar, wenn ihnen ein bestimmter Prozentsatz Naturgas zugemischt wird. (Ind. engin. Chem. 20. 1240—41. Nov. 1928. Los Angeles, Univ. of Calif.) BLOCH.

R. A. van Linge, *Ein Viscosimeter für schnelle Vergleichsbestimmungen der Viscosität von Dextrinlösungen*. Abbildung u. Beschreibung einer Vorr., bestehend aus einer Pipette mit oben verschließbarem Hahn, besonders verwendet zur Best. der Viscosität von Dextrinlsgg. Die Temperaturmessung erfolgt, indem die auslaufende Fl. auf die Hg-Kugel eines Thermometers fließt. (Chem. Weebkl. 26. 301. 25/5. Zürich.) GROSZFELD.

A. E. Robinson, *Ein verbessertes Viscosimeter für gefärbte Flüssigkeiten*. Bei dem nach dem Kugelfallprinzip konstruierten Instrument (Zeichnung im Original) zeigt ein elektr. Kontakt am Boden der Fallröhre das Eintreffen der Kugel an. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 205—06. Mai.) GROSZFELD.

Joseph B. Niederl, *Eine mikroanalytische Dampfdichtebestimmungsmethode*. Ein ca. 50 ccm fassendes Gefäß mit gutem Schließstößel wird mit Hg gefüllt. Aus einer \square -förmig gebogenen Capillaren tropft Hg bei der Erwärmung oder Verdampfung von Fl. in ein Auffangegefäß, in dem das Gewicht des austretenden Hg festgestellt wird. Das Gewicht für ein bestimmtes Temp.-Intervall bis 10° über dem Kp. der zu untersuchenden Fl. wird bestimmt (pro Grad 0,000177 ccm gleich dem scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Hg). Etwa 5 mg Fl. werden in eine Capillarpipette gebracht u. nach deren beiderseitigem Zuschmelzen gewogen. Beim Vers. wird das obere Ende abgebrochen u. die Pipette an der Capillaren oder einem eingeschlifften Thermometer befestigt u. die Badtemp. über den Kp. gebracht u. 10 Min. konstant gehalten. Berechnung des Mol.-Gewichts ähnlich wie bei V. MEYER. Verss. mit A. geben das Mol.-Gewicht 45,9—47,1, mit Ä. 76—77, mit Chf. 121—123, mit CCl_4 156—158, also gute Übereinstimmung mit der Theorie. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 169—74. 1929. New York, Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH.

A. Nistler, *Dispersoidanalyse mittels eines neuen Diffusionsapparates*. Anschließend an das FÜRTHsche Prinzip wird ein verbesserter App. zur Best. des Diffusionskoeffizienten D u. Mk. beschrieben. Verss. an *Neutralrot*, verd. *Tusche*, *Malachitgrün*, *Methyl-*

blau, Cyanol, Aurantia u. Methylgrün bei verschiedener Konz. c ergeben stets eine Abhängigkeit des D von c ; individueller Verlauf der D - c -Kurven bei jedem Farbstoff. Die Reihenfolge der Farbstoffe nach ihrer Teilehengröße ändert sich mit c . (Kolloidchem. Beih. 58. 296—314. 15/4. Prag.) KRÜGER.

A. Rigaut und A. Boutroux, *Osmometer zur Messung des osmotischen Druckes von Kolloiden*. Beschreibung eines Osmometers für genaue Messungen an kleinen Fl.-Mengen. (Journ. Chim. physique 26. 224—28. 25/4.) KRÜGER.

Hilde Thurnwald und Gustav F. Hüttig, *Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissions-Spektralanalyse*. I. Die Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse. Die vorliegende Arbeit bemüht sich, durch experimentelle Unterss. zu einer Vervollständigung des Urteils über Leistungsfähigkeit, die möglichen Anwendungsgebiete u. die Grenzen der Anwendbarkeit der quantitativen Emissionspektralanalyse zu gelangen. Prinzipiell sind 2 Arbeitsrichtungen zu unterscheiden: 1. HARTLEY, DE GRAMONT u. a. („letzte“ bzw. „empfindliche“ Linien) u. 2. GERLACH u. SCHWEITZER („Testverf.“); 2. ist der Vorzug zu geben. Es wird eine umfangreiche Übersicht über die Faktoren gegeben, welche auf den Schwärzungsgrad der Spektrallinien auf der photograph. Platte von Einfluß sein können. Von diesen wurden mit Zinksalz-Lsgg. untersucht: a) Einfluß von Kapazität u. Selbstinduktion. Steigerung von beiden führt zu einem Optimum, dieses lag bei der Anordnung der Vff. bei einer Kapazität von 1800 cm u. einer Selbstinduktion von 1200 000 cm. b) Auch für die Stromstärke gibt es ein Optimum; Vff. arbeiteten mit 0,7 Amp. Untersucht wurde ferner: c) Größe des Elektrodenabstandes (soll möglichst klein sein). d) Die aufsaugende Wrkg. der Elektroden. e) Die Sensibilisierung der photograph. Platte (amerikan. Petroleum war geeignet bis 2000—1950 Å). d) Der Einfluß anderer Anionen, u. der von freier Säure, der bei HNO_3 größer ist als bei HCl u. e) der von fremden Kationen, für die die Reihenfolge $\text{K} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Ag} > \text{Cu}$ gefunden wurde; der abschwächende Einfluß scheint also mit fallender Anregungsenergie zu wachsen. Vff. kommen zu dem Schluß, daß für jeden Aufgabentypus eine sorgfältige individuelle Unters. notwendig ist u. daß generelle Tabellenangaben für den Chemiker von geringem Wert sind. Der Arbeit ist ein ausführliches Literaturverzeichnis angeschlossen. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 260—72.) KLEMM.

Hilde Thurnwald, *Experimentelle Beiträge zur quantitativen Emissionsspektralanalyse*. II. *Quantitative spektralanalytische Bestimmung des Zinks in Lösung und des Molybdäns in Stählen nach dem Testverfahren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird die quantitative Best. des Zn in Lsg. nach dem „Test“-Verfahren durch Vergleich der Bogenlinien 3345 Å von Zn u. 3383 von Ag durchgeführt. Intensitätsgleichheit erhielt man, wenn das Verhältnis der Konz. von Ag u. Zn in der Lsg. 1:20 war. Variationen von Selbstinduktion, Kapazität, Stromstärke, Spaltöffnung u. Belichtungszeit änderten dieses Verhältnis nicht. Die Methode gestattet, das Minimum des Konz.-Unterschiedes von 20—25% festzustellen. Bei Ggw. von K, Ni u. Fe ist die Tabelle ohne weiteres nicht zu brauchen. — Zur Best. von Mo im Stahl wurden mit NaOH-Lsg. erhaltene Extraktionen der Stahllsgg. benutzt. Verglichen wurde die Mo-Linie 2816 Å mit der Pb-Linie 2832 Å; Intensitätsgleichheit wurde erzielt, wenn die Konz. an Pb u. Mo gleich waren. Die Methode eignet sich für Mo-Gehh. zwischen 1 u. 0,1%. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 335—47. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) KLEMM.

H. Moritz, *Über einige Erfahrungen im Gebrauch des Quarzspektrographen zur Feststellung spurenmäßig auftretender Elemente*. Durch elektr. Bohrung von Anschliffen unter dem Erzmikroskop wird das erforderliche analysenreine Material gewonnen. Das Bohrpulver wird, soweit möglich, gel. u. durch Eindampfen auf einen für die Darst. von Funkenspektren ausreichenden Rest konzentriert. Für Mineralien, die eines Aufschlusses bedürfen, ist es vorteilhafter, das Bogenspektrum zu untersuchen, da dieses unmittelbar aus der festen Substanz, welche in die ausgehöhlte positive Kohle gefüllt wird, gewonnen werden kann. — Die Elemente H, O, N, F, Cl, Br, J, S, Se, welche unter n. Druck im ultravioletten Spektrum keine Linien aussenden, können bisweilen doch durch ein Funkenspektrum nachgewiesen werden. Dabei wird entweder das Untersuchungsmaterial in Form eines Salzes den Elektroden als spitz ausgezogene Kappe aufgeschmolzen oder die aufzuschließende Probe mit dem Aufschlußmittel in einen als Kathode dienenden kleinen Pt-Löffel gefüllt, der mit einem feinen Gasflämmchen erhitzt wird; zwischen Pt-Löffel u. einer zugespitzten Pt-Drahtanode wird dann der Funke erzeugt. — Vf. verweist ferner auf die Anwendbarkeit des Quarzspektrographen zur quantitativen Best. von Elementen in Konz. von 0,001% bis <1% durch

Vergleich des Spektrums des zu prüfenden Materials mit den Spektren von Vergleichsproben, die bekannte abgestufte Gehh. des gesuchten Elements enthalten. — Auf die Auswertung der qualitativen u. quantitativen Spektren sowie die Ausmessung der Spektrallinien wird kurz eingegangen. (Metall u. Erz 26. 247—50. Mai. Freiburg i. Br., Mineralog. Inst. d. Univ.)

J. Eisenbrand, *Colorimetrie im Ultraviolett mit Hilfe fluorescirender Stoffe*. Beschreibung eines einfachen fluorometr. Verf. zur Colorimetrie im Ultraviolett, bei dem in die in Reagensgläsern oder Flaschen befindlichen Untersuchungslysg. ein enges, unten zugeschmolzenes Glasrohr, das mit einer im Ultraviolett fluorescierenden Lsg., z. B. einer schwefelsauren Chininsulfatlsg., gefüllt ist, senkrecht eingestellt wird; Lichtquelle: Quarzquecksilberlampe mit Schwarzglas (nahezu monochromat. 366 m μ); es wird die Konz. der beginnenden völligen Verdunklung des eintauchenden Stabteils ermittelt. Maximale Unsicherheit 33 $\frac{1}{3}$ %. — Best. von *Nitrit*: Eine Konz. von ca. 1 g KNO₂ in 100 ccm läßt sich mit Hilfe des Fluoreszenzstabes in weithalsigem Reagensglas qualitativ u. mit einer Unsicherheit von 33 $\frac{1}{3}$ % auch quantitativ bestimmen. Bei Anwendung nur einer Schichtdicke müssen verschiedene Verdünnungen hergestellt werden. Mit einer Schichtdicke von 10 cm sind bis 0,1 g KNO₂ in 100 ccm nachweisbar. — Best. von *Colchicin*: Wegen seiner stark spezif. Lichtabsorption der Linie 366 m μ kann Colchicin mit dem Fluoreszenzstab qualitativ u. quantitativ bis zu Verdünnungen von 1:100 000 in ca. 1 cm Schichtdicke u. von 1:1 000 000 in einer ca. 10 cm langen Küvette nachgewiesen werden, u. zwar sowohl in völlig neutraler als auch in saurer oder alkal. Lsg., wenn die letzteren Lsgg. nicht zu lange stehen. Nur geringe Unterschiede der Absorption der Linie 366 m μ in sauren, neutralen u. alkal. Lsgg. Folgende Stoffe stören, auch in 100-facher Menge, den Colchicineinweis in nahezu neutralen Lsgg. (p_H = 6—8) nicht: Atropin, Codein, Coffein, Morphinum, Novocain, Pilocarpin, Physiostigmin, Strychnin, Brucin, Scopolamin, Veratrin, Yohimbin, Antipyrin, Pyramidon, Veronal. — Bei Titrationsen kann der Fluoreszenzstab angewendet oder der fluorescierende Stoff der Fl. direkt zugesetzt werden. (Ztschr. angew. Chem. 42. 445—48. 4/5. Frankfurt a. M.)

KRÜGER.

G. Jander und O. Pfundt, *Die Ausführung von Leitfähigkeitstitrationsen und die Messung von Elektrolytwiderständen nach einer visuellen Methode*. Da die übliche Widerstandsmessung mit dem Telephon als Nullinstrument ein gutes Gehör u. einen ruhigen Raum voraussetzt, wurden 2 allgemeiner anwendbare u. sogar schnellere, visuelle Methoden ausgearbeitet. Da die Einfügung eines Wechselstrominstruments in den Brückenkreis wegen Unempfindlichkeit desselben unmöglich ist, wird der Wechselstrom durch Kommutieren von Gleichstrom erzeugt u. letzterer gemessen. Auch eine andere Möglichkeit, nämlich die Gleichrichtung des Wechselstroms, wird als Grundlage einer visuellen Methode verwendet. Demgemäß wird nach der einen Methode an Stelle des Telephons ein kleiner Transformator eingefügt, an dessen Sekundärseite der Hitzdraht eines *Thermokreuzes* liegt; zur Messung ist eine konstante Spannung erforderlich. Nicht notwendig ist diese bei dem zweiten Verf. — mit *Synchrongleichrichtung* — unter Verwendung eines Drehspulgalvanometers, wobei der Kommutator an der Achse des Antriebsmotors befestigt ist. Probetitrationsen u. Messungen von Fl.-Widerständen erweisen die gute Brauchbarkeit dieser Methoden. (Ztschr. Elektrochem. 35. 206—08. April. Göttingen, Univ.)

HANDEL.

C. Mayr und J. Fisch, *Über thermometrische Titrationsmethoden*. Die Einrichtung besteht in einer mit wärmeisolierendem Wassermantel umgebenen Bürette für die zum Zulaufen bestimmte Titerlsg., einem zylindr. DEWAR-Gefäß von 165 ccm Inhalt, das genau in ein größeres DEWAR-Gefäß hineinpaßt u. durch dessen Korkstopfen Rührer, BECKMANN-Thermometer u. Auslaufspitze der Bürette hindurchgehen. Zur Ausführung der Titration gibt man die zu titrierende Substanz in das innere DEWAR-Gefäß, dazu das auch die nötigen Zusätze enthaltende, auf die gewünschte Temp. gekühlte Verdünnungswasser, läßt nach Temp.-Konstanz in Abständen von etwa 1 Min. je 1 ccm, bei großen Temp.-Differenzen (0,04—0,06°; sie sollen nicht unter 0,02° betragen) auch nur $\frac{1}{2}$ ccm Titerlsg. (meist $\frac{1}{2}$ -n. oder $\frac{1}{5}$ -n. Lsg.), nach bedeutendem Abfall der Temp.-Differenzen noch dreimal je 1 ccm zufließen, u. ermittelt durch zeichner. Übertragung einen etwaigen Knickpunkt bei der Temp.-Steigerung. — Es wurde so gefunden, daß die nach DEAN ausgeführte Titration von *Sulfat* u. *Chlorid* nicht allgemein anwendbar ist, da der Wirkungswert der Titerlsg. (BaCl₂ bzw. AgNO₃) von den jeweils vorhandenen Kationen beeinflusst wird. Dagegen lassen sich folgende

Titrationen thermometr. ausführen: die Best. von *Ca* u. *Sr* (nicht aber von *Ba*) mit Ammoniumoxalat, die Titration von *Mercurio-* sowie *Mercurisalz* mit Ammoniumoxalat unter Zugrundelegung eines empir. Faktors der Titerlsg.; auch läßt sich in einer Lsg., welche *Mercurio-* u. *Mercuriion* gleichzeitig enthält, der Geh. beider durch das Auftreten von zwei Knickpunkten feststellen; die Best. von *Pb* mit Oxalsäure, wobei der Titer der Lsg. mit einer Lsg. von bekanntem Bleigh. zu stellen ist; die — genaue — Best. von *arseniger Säure* bei Einhaltung einer bestimmten Säurekonz. (4—9% *HCl*) u. unter Zugrundelegung eines empir. Wirkungswertes der zur Titration zu verwendenden *K-Bromat*lsg. u. das in der Kälte *wirksame Cl einer Hypochlorit*lsg. mittels *arseniger Säure*, deren Titer jodometr. eingestellt ist. Die Titration von Oxalsäure, H_2O_2 , Ferrosulfat u. Ferrocyankalium mit *Permanganat* gibt, thermometr. durchgeführt, genau dieselben Resultate, welche man durch Titration auf Farbensumschlag erhält. (*Ztschr. analyt. Chem.* 76. 418—38. Wien, II. Chem. Univ.-Labor.)

BLOCH.

Mototarō Matsui, Stezō Oguri, Shuu Kanbara und Kenzi Kato, *Über einen Thermostaten*. In dem 31,5 l W. fassenden Bad, dessen Wände mit Asbest bekleidet sind, befindet sich ein mit Elektrodenkohlenpulver gefülltes U-Rohr aus Glas als Heizer; der Thermoregulator enthält Toluol u. Hg, dessen Oberfläche mit Transformatoröl bedeckt ist; er wird bewegt, so daß die Pt-Spitze um etwa 1 mm vibriert. Der Relaisstrom beträgt 4 V. u. $\frac{1}{4}$ Amp. Bedeckt man den Thermostaten u. hält die Lufttemp. 1—3° höher als die des W., so konnte man eine Badtemp. von 40° auf 0,002° genau halten, während die Zimmertemp. ca. 24° betrug. (*Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.]* 32. 108 B bis 111 B. April. Tokio, Waseda Univ., Chem.-technol. Labor.)

W. A. ROTH.

Thomas James Drakeley und Hugh Nicol, *Die Absorption von Sauerstoff durch verdünnte alkalische Pyrogallollosungen*. (Vgl. C. 1926. II. 2091.) Fortführung der früheren Verss. unter Erweiterung des Konz.-Bereichs von *KOH* u. *Pyrogallol*. In allen Fällen wurde bei der Absorption von O_2 von hohem Reinheitsgrad (98%) *CO* frei; die Menge des entwickelten *CO* wird durch Schütteln der Lsg. während der Absorption merklich herabgesetzt. Die entwickelte *CO*-Menge scheint nicht in einfacher Weise vom Verhältnis Alkali:Pyrogallol abzuhängen. Wird für Lsgg. mit verschiedenem Pyrogallolgeh. die entwickelte *CO*-Menge gegen die *KOH*-Konz. aufgetragen, so haben alle Kurven eine ähnliche Form. Bei gegebener *KOH*-Konz. steigt die *CO*-Menge mit abnehmendem Pyrogallolgeh. — Eine wss. Pyrogallollsg. ist unbegrenzt an der Luft haltbar, wenn die Gefäßwände kein Alkali abgeben; schon die geringsten Spuren Alkali (z. B. aus Nitronglas durch W. bei gewöhnlicher Temp. gel.) bewirken O_2 -Absorption u. Braunfärbung. (*Journ. Soc. chem. Ind.* 48. T. 62—64. 8/3. Holloway, The Northern Polytechnic.)

KRÜGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

—, *Ein sehr empfindliches Reagens auf das Phosphorsäureion. Unterscheidung von Antimon und Zinn*. *Na-Molybdat* u. $SbCl_3$ geben einen allmählich gelb werdenden Nd. Der Nd. löst sich in überschüssigem $SbCl_3$ auf; fügt man zu dieser Lsg. ein Orthophosphat, so erscheint allmählich eine intensiv blaue, anhaltende Färbung oder ein blauer Nd. — bisweilen in Hydrogelform — von ähnlichen Eigg. wie die mineral. Indigos. Die genannte, stark *Na-* (nicht NH_4 !) molybathaltige Lsg. ist ein sehr empfindliches Reagens auf *Phosphorsäureion*. Fügt man zu $SnCl_2$ eine Phosphorsäurelsg., hierauf *Na-Molybdat*, so erscheint eine blaue Färbung, die nach Durchlaufen verschiedener Nuancen in Rosa übergeht. — Die oben beschriebene Rk. gestattet die qualitative Best. minimaler Mengen *Sn* u. den Nachweis von *Sb* in l. Verb.; man weist in einem Teil *Sn* als $SnCl_2$ mit *Na-Molybdat*lsg. (Blaufärbung) nach u. fügt zu einem anderen Teil zuerst Orthophosphatlg. u. dann *Na-Molybdat*: eine anhaltende Blaufärbung zeigt *Sb* an. (*Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg.* 1929. 71—72. 31/5.)

BLOCH.

Rudolf Dworzak und Wilhelm Reich-Rohrwig, *Analytische Studien über Pyrophosphorsäure*. Vff. stellen fest, daß die Umwandlung des sek. Natriumphosphats nicht erst bei $250 \pm 2^\circ$, wie *BALAREW* (C. 1914. II. 1221) angibt, eintritt, sondern bereits bei $220 \pm 10^\circ$ (200 Stdn. erhitzt) vor sich geht. — Des weiteren untersuchen Vff. die Trennungsmethoden für Ortho- u. Pyrophosphorsäure auf gewichtsanalyt. Wege nach *BERTHELOT* u. *ANDRÉ* (C. 1897. I. 76), deren Genauigkeit durch einige Änderungen erhöht wird. Schließlich berichten Vff. über Best.-Methoden auf titri-

metr. Wege, u. zwar a) mit Zinntetrachlorid, mit welchem sich Pyrophosphorsäure bei Abwesenheit größerer Mengen Orthophosphorsäure glatt bestimmen läßt (Vf. nehmen folgenden Rk.-Verlauf an: $2 \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_4 = \text{Na}_4[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] + 4 \text{NaCl}$); u. dann b) mit Uranylacetat, welches in Fällen, wo Pyrophosphat nicht allzusehr überwiegt, nach Vf. brauchbar ist. (Gef. 28,09% Pyrophosphat statt 27,15% nach BERTHELOT). Diese Rk. deutet auf Bldg. eines Salzes im stöchiometr. Verhältnis U: $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2$. — Die Methode von AOYAMA (C. 1925. II. 2009) zur indirekten Best. der Ortho-, Meta- u. Pyrophosphorsäure durch Titration mit AgNO_3 wird modifiziert u. vervollkommenet. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 14—37. Wien, Univ., Analyt. Labor.)

L. WOLF.

T. Gaspar y Arnal, *Neues Reagens auf die Ionen des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Caesiums*. Eine Lsg. von Na_2CrO_4 von etwa 5% CrO_4 -Geh., die mit einer 5%ig. Uranylnitratlsg. im stöchiometr. Verhältnis der Bldg. von UO_2CrO_4 versetzt ist u. keinen Überschuß von Uranylnitrat enthält, gibt mit *K-Ion* einen gelben Ndd., mit *Rb-* u. *Cs-Ionen* noch schwerer l. Ndd. als mit *K-Ionen*. Auch NH_4 -Salze werden gefällt, aber nur nach dem Erwärmen. Die Ndd. sind in überschüssigem Uranylnitrat u. in konz. NaCl -Lsgg. l. (Technik Ind. u. Schwz. Chemiker-Ztg. 1929. 70 bis 71. 31/5.)

BLOCH.

J. Pritzker und Rob. Jungkunz, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Kochsalz*. Beschreibung einer besonders zweckmäßigen Vorr. (Abb. im Original), Hersteller Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN, München-Zürich, zur Best. des *W.* nach dem Destillationsverf. mit Tetrachloräthan; nach dem Verf. war es möglich, kleine Mengen *W.* neben viel NaCl genau zu ermitteln. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 20. 65—69. Basel.) GD.

I. M. Kolthoff, *Die Anwendung von Uranyl-Zinkacetat als Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Natrium*. Zusammenhängende Beschreibung. Das Reagens eignet sich zur Prüfung von *Zn-Salzen*, MnCl_2 , FeSO_4 u. *MOHR'schem Salz*, FeCl_3 , CuSO_4 , *Pb-Verbb.*, HgCl_2 u. *Eisessig*. Angabe einer Vorschrift zur quantitativen *Na-Best.*, die bei 2,5—14 mg *Na* bis auf etwa $\pm 0,5\%$ genau ausführbar ist. (Chem. Weekbl. 26. 294—98. 25/5. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) GROSZFELD.

Edwin Eegriwe, *Beiträge zum Nachweis von Magnesium mittels Farbstoffreagenzien*. Neben den bisher bekannt gewordenen Farbstoffreagenzien (*Chinalizarin* u. *Titangelb A*) können auch einige *Disazofarbstoffe* zu den empfindlichsten *Mg-Reagenzien* gezählt werden. Aus ihren *alkal. Lsgg.* (*A*) werden diese Farbstoffe durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unter Änderung der Färbung (in *B*) adsorbiert:

	A	B
1. Toluylenorange R u. Direktororange R	Gelb	→ Orangegelb
2. Benzopurpurin 4B	Orangegelblich	→ Rosa
3. Titangelb A u. Thiazolgelb	Hellorange	→ Rosa
4. Azo-Blue u. Azo-Blau	Rosa	→ Violett
5. Diaminreinblau FF u. Chicagoblau 6B	Bläulichviolett	→ Blau
6. 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon u. Alizarincyanin 3R	Violett	→ Blau.

Von den Farbstoffen sind die *symm. aufgebauten* die besten *Mg-Reagenzien*. Für das Zustandekommen der Rk., sowie für die Art der Färbung ist das Vorhandensein der *auxochromen Gruppen* NH_2 bzw. NH u. OH wesentlich. — Zur Ausführung der Rk. entfernt man aus der *V. Kationengruppe* die NH_4 -Salze, nimmt den Rückstand in *W.*, bzw. HCl (*Benzopurpurin 4 B*) auf, fügt zu einigen Tropfen der zu prüfenden Lsg. 1—2 Tropfen vom Reagens (0,01 g Farbstoff in 100 ccm *W.*) zu u. darauf überschüssige 2-n. NaOH -Lsg. Der Nachweis wird stark beeinflusst durch gefärbte Kationen der Gruppe, besonders durch *Cr*. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 354—59. Riga, Univ., Analyt. Lab.)

BLOCH.

Edwin Eegriwe, *Beiträge zum Nachweis von Aluminium mittels Farbstoffreagenzien*. Von *Farbenrkk.* des *Al* werden benutzt: die *Orangerotfärbung* mit der gelben Lsg. von *Alizarin S* u. die *grünliche Fluoreszenz* mit der schwach gelben *alkoh. Lsg.* des *Morins*. Diese *Morinrk.* wird vom Vf. dahin abgeändert, daß man eine bei *Zimmertemp.* gesätt. *methylalkoh. Morinlsg.* (0,1—0,2 cm), deren *Eigenfluoreszenz* sehr gering ist, zu 1—2 Tropfen *salzsaurer Al-Lsg.* gibt u. mit festem *Na-Acetat* übersätt., bis ein Teil davon am Boden des Glases ungelöst bleibt. Zu diesen beiden *Rkk.* fügt der Vf. noch zwei neue: Mit *Alizarinrot PS*, der *Purpurinsulfonsäure*, zeigt *Al* zwei *Rk.-Erscheinungen*: Es läßt die *orange gelbe Lsg.* (0,1 g *Alizarinrot* in 100 ccm *W.*) nach Zusatz von NH_4OH bis zur schwach *alkal. Rk.*, kurzem Aufkochen, Abkühlen u. Ansäuern mit verd. *Essigsäure* in *rosa* umschlagen u. erzeugt *gelbliche Fluoreszenz*.

Von *Eriochromcyanin R konz.*, einem Oxyderiv. der Triphenylmethanfarbstoffreihe, wird die orangegelbe Lsg. durch Al u. 2-n. NaOH blauviolett, auf Zusatz von 0,2-n. Essigsäure gelb u. nach einigen weiteren Tropfen Essigsäure violettrosa bis violettrot gefärbt. Vergleichsverss. ergeben, daß der Nachweis des Al durch Morin empfindlich, der spezifischste von allen, aber leicht beeinflussbar durch Fe ist; der Nachweis durch Alizarin S der empfindlichste von allen, aber auch der durch Fe am leichtesten beeinflussbare, der Nachweis durch Alizarinrot PS empfindlich u. durch Fe leicht beeinflussbar ist; der Nachweis durch Eriochromcyanin R ist empfindlich, wird durch Fe nicht gestört (wohl aber durch Cu, Ti^{IV} u. Zr) u. gestattet den besten Nachweis des Al neben Fe. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 438—43. Riga, Univ., Analyt. Labor.) BLOCH.

James Moir, *Einfacher Nachweis von Kobalt in Kobaltstählen*. Man löse ca. 10 mg (oder mehr, wenn ein Co-Geh. unter 1% vermutet wird) in 8 ccm eines Gemisches von HCl u. NO_3H u. prüfe die dunkelgelbe Lsg. im Spektroskop mit ziemlich weitem Spalt. Bei 5% oder mehr Co fehlt das rote Ende des Spektrums ganz, u. im orangen Teil erscheinen zwei einander sehr nahe Absorptionsstreifen bei λ 621 u. λ 607. Bei geringerem Co-Geh. fehlen diese Streifen im Orange u. gegen Rot hin tritt ein sehr dunkler Streifen bei λ 700, ein mäßig dunkler bei λ 661 auf. Bei 5% Co oder mehr erscheinen diese Streifen bei Verdünnung mit konz. HCl. W. zerstört die Erscheinung. 0,0002 g (10 mg Stahl mit 2% Co) Co ist leicht nachweisbar bei Lsg. in 8 ccm Königswasser; unter günstigen Bedingungen der Belichtung u. des Spektroskopspaltes ist noch die Hälfte dieser Menge zu erkennen. (Journ. South African chem. Inst. 11. 33—34. 1928.) BÖRNSTEIN.

H. Pinsl, *Über den angeblichen Einfluß des Kupfers auf die Schwefelbestimmung im Eisen und Stahl*. Neuerdings wird die Behauptung aufgestellt, daß durch einen Cu-Geh., der gelegentlich in größerem Ausmaße in den handelsüblichen Fe- u. Stahlsorten auftritt, die Ergebnisse der S-Best. nach dem HCl-Entwicklungsverf. ungenau u. zu niedrig ausfallen. Nach den Unterss. des Vf.s ergibt dieses Verf. auch bei Cu-haltigen Roheisen-, Guß- u. Stahlproben in den Grenzen, in denen Cu u. S normalerweise in diesen Werkstoffen auftreten, die gleichen S-Gehh. wie das am genauesten geltende u. für schiedsanalyt. Zwecke herangezogene HNO_3 -Ausätherungsverf. Beim Aufschluß der Späne mit Na_2O_2 u. bei der direkten Oxydation mit Br nach JÄRVINEN wurden durchschnittlich um einige tausendstel % höhere Werte erhalten, die normalerweise vernachlässigt werden können u. außerdem ihre Ursache nicht in dem vorhandenen Cu-Geh., sondern in der andersartigen Arbeitsweise haben. Zur Cu-Best. ist noch zu sagen, daß es falsch ist, wenn die Cu-Best. bei Roheisen u. Grauß einfach im Filtrat von den bei der S-Best. nach dem Entwicklungsverf. verbleibenden Rückständen ausgeführt wird. Die richtige Arbeitsweise ist die, daß man den H_2S in die unfiltrierte Lsg. samt Rückstand einleitet (nach Abstumpfung mit NH_3), die Fällung filtriert u. mit h. W. chlorfrei wäscht, worauf der CuS-haltige Rückstand bei nicht zu hoher Temp. verascht wird, bis der Graphit verbrannt ist. Dann löst man das Cu mit konz. HCl unter Erwärmen heraus, filtriert von SiO_2 ab u. macht die Cu-Best. in dem unter Umständen noch etwas Fe-haltigen Filtrat. Man kann zu dieser letzten Fällung auch das Natriumthiosulfatverf. anwenden. (Gießerei-Ztg. 16. 453—58. 17/5. Amberg.) WIL.

S. Frolow und **K. Swetljakow**, *Bestimmung von Zn-Staub mittels Cu*. Die Methode ist eine Vereinfachung der Methode von KOSMAN u. WEIL (Chem.-Ztg. 1885. 1560). 0,5—1 g Zn-Staub werden mit A. benetzt u. unter schwachem Erwärmen in einer bestimmten Menge $CuSO_4$ -Lsg. (im Überschuß) gel. u. nach Abkühlen einige Tropfen H_2SO_4 oder CH_3OH oder CH_3COOH zugegeben, um die vorhandenen Metalloxyde in Lsg. zu bringen. Das nicht in Rk. getretene $CuSO_4$ wird abfiltriert, das Cu auf dem Filter mit h. W. gewaschen u. das Filtrat mit den Washwässern zusammen zwecks Überführung in komplexe Cu-Verb. mit einem NH_3 -Überschuß behandelt, dann auf ein bestimmtes Vol. gebracht u. das Cu darin colorimetr. bestimmt. Auf diese Weise wird die Menge des nicht verbrauchten Cu bestimmt u. daraus der Geh. an Zn in der Probe berechnet. (Journ. Chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 5. 942—43. 1928.) GOINKIS.

G. Spacu und **J. Dick**, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Quecksilbers*. Man setzt zur verd. Lsg. des Hg-Salzes (150 ccm enthaltend bis 0,3 g Hg) 2 g gepulvertes Ammoniumbichromat u. nach dessen Auflsg. 1 ccm Pyridin (bei größerem Hg-Geh. 3—4 g Bichromat u. 1,5—2 ccm Pyridin); es entsteht quantitativ ein orangegelber, aus feinen Prismen bestehender Nd. von $[HgPy_2][Cr_2O_7]$. Man wäscht mehrmals mit W., das im Liter 0,5 g Ammoniumbichromat u. 0,5 ccm Pyridin enthält,

dann mit 80%ig. A., dann mit absol. A., der auf je 10 ccm 1 Tropfen Pyridin enthält u. endlich mit A., trocknet kurz im Vakuumexsiccator u. wägt. Der Nd., der 34,9% Hg enthält, verändert sich nicht an der Luft, schwärzt sich aber bei längerer Belichtung. Größere Mengen NH_4Cl sind durch Eindampfen u. Behandlung mit HNO_3 wegzuschaffen, bei größerem Geh. an NH_4 -Salzen soll das Waschwasser 5 ccm Pyridin u. 10 g Bichromat enthalten. Ist das Hg als Nitrat vorhanden, behandelt man es mit einer Lsg. von 2 g Bichromat u. 1 ccm Pyridin. Schwach saure Lsgg. neutralisiert man mit Pyridin, stärker saure dampft man vor der Fällung zur Trockne ein. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 399—402; Ztschr. analyt. Chem. 76. 273—77. März.)

BLOCH.

G. Spacu und G. Suci. *Über eine Schnellmethode zur gravimetrischen Bestimmung des Quecksilbers.* Man erhitzt die neutrale oder schwach ammoniakal. Lsg. eines Mercurisalzes (80—500 ccm) mit überschüssigem (2%) KJ, mischt eine konz. h. Lsg. von $[\text{Cu en}_2](\text{NO}_3)_2$ zu u. läßt erkalten. Man erhält quantitativ dunkelblauviolette große, schuppenartige Krystalle, die man mit W., das im Liter 1 g KJ u. 1 g $(\text{Cu en}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält, dann mit A. u. mit Ä. auswäscht. Der entstehende Nd. $[\text{HgJ}_4][\text{Cu en}_2]$ mit 22,49% Hg ist luftbeständig. Statt die feste Verb. $[\text{Cu en}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anzuwenden, kann man auch eine Lsg. benutzen, die durch Zugabe von Äthylendiamin zu wss. CuSO_4 -Lsg. bis zum Erscheinen der dunkelviolettten Färbung des Komplexes hergestellt ist. Um Hg in Ggw. von Cu zu bestimmen, behandelt man die saure Lsg. der beiden Metalle mit NH_3 bis annähernd zur Neutralisation, alkalisiert mit Äthylendiamin, erhitzt zum Sd. u. fügt die Lsgg. des KJ u. des $[\text{Cu en}_2]\text{SO}_4$ im Überschuß zu. — Empfindlichkeit der Rk.: 0,000005 g Hg. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 403—08. März.)

BLOCH.

G. Spacu und G. Suci. *Über eine neue Schnellmethode zur gravimetrischen Bestimmung des Cadmiums.* (Vgl. vorst. Ref.) Man behandelt die neutrale Lsg. eines Cd-Salzes (100—300 ccm) mit überschüssigem KJ, erhitzt zum Sd. u. setzt eine konz. h. Lsg. von $[\text{Cu en}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu; es entsteht quantitativ ein dunkelblauvioletter kristalliner Nd. von $[\text{CdJ}_4][\text{Cu en}_2]$ mit 13,99% Cd. Man wäscht diesen Nd. mit W., das im Liter 1% KJ u. 0,3% $[\text{Cu en}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält, dann mit 96%ig. A. u. mit Ä. u. wägt. Schwach saure Lsgg. neutralisiert man mit NH_4OH (Indicator Methylorange), größere Mengen NH_4 -Salze wirken auf den Nd. lösend. — Das Ammin $[\text{Cu en}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man, wenn man auf dem Wasserbad eine konz. Lsg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Äthylendiamin im Verhältnis 1 Cu: 2 en bis zum Erscheinen einer Krystallhaut erhitzt u. mit 96%ig. A. überschüssiges Äthylendiamin wegwascht, das auf den Cd-Nd. stark lösend wirken würde. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 409—12. März. Cluj-Klausenburg, Univ., Lab. f. anorgan. u. analyt. Chem.)

BLOCH.

T. B. Diana. *Rasche Bestimmung des Zinns in antimonhaltigen Bleilegierungen.* Man wägt genau $\frac{1}{2}$ g feiner Späne, gibt 0,3 g genau gewogenes C. P. Zinn zu u. löst beides in 15 ccm HNO_3 (1,1), kocht die überschüssige Säure weg, fügt 40 ccm kochendes W. zu, erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad, wäscht den Nd. abwechselnd mit W. u. heißer HNO_3 (D. 1,1) u. erhitzt ihn im Porzellantiegel 15 Min. mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners. Er enthält SnO_2 vom zugefügten Sn u. vom Sn der Probe, Sb_2O_3 vom Sb der Probe u. PbO als Verunreinigung. Gesamtgew. A. Man errechnet Sb_2O_3 (= X) aus den durch Titration direkt bestimmten % $\text{Sb} \times 1,2662$, SnO_2 (= Y) aus dem zugefügten Sn durch Multiplikation mit 1,2696 u. erhält so das dem Sn der Probe entsprechende SnO_2 als $Z = A - (X + Y)$ u. Sn der Probe = $Z \cdot 0,7877$. Bei Durchschnittsanalysen kann eine Korrektur für den PbO-Geh. vernachlässigt werden. (Chemist-Analyst 18. Nr. 2. 8. 1/3. Bridgeport, Conn., Bassick Comp.)

BLOCH.

H. Brintzinger und W. Schieferdecker. *Die potentiometrische Bestimmung des Titans in Gegenwart anderer Metalle, insbesondere von Eisen.* In salzsaurer u. CaCl_2 - bzw. NaCl -haltiger Lsg. erfolgt die Red. von Titan (4-) zu Titan (3)-Ion durch Chrom (2)-chlorid mit genügend großer Geschwindigkeit, daß auf diese Rk. eine potentiometr. Analysenmethode gegründet werden kann. Zu beachten ist, daß die Zugabe der Chromlsg. nur langsam erfolgt, nach Zugabe einer größeren Menge Reduktionsmittel bis zur einigermaßen konstanten Einstellung des Potentials gewartet werden muß u. daß gegen Ende der Titration beim Zutropfen von stets derselben kleinen Menge Chromlsg. die Zeitspanne zwischen Zugabe u. Ablesen der Meßbrücke immer die gleiche ist. Zur Analyse, die mindestens 30 Minuten dauern soll, wird die zu untersuchende Lsg. mit 20 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bzw. 12 g NaCl u. 10—20 ccm konz. HCl versetzt, mit W. auf 100 ccm aufgefüllt, dann wird im Titrationsgefäß 3—5 Min. unter CO_2 -Atmosphäre

ausgekocht u. bei 90° titriert. Durch wenig BiCl_3 -Lsg. kann der Potentialsprung ein wenig verschärft werden. *Ti* u. *Cu* lassen sich gut nebeneinander bestimmen, nach Red. von Kupfer (2)- zu Kupfer (1)-Ion erfolgt ein großer, nach Beendigung der Red. von Titan (4)-Ion ein zweiter viel kleinerer, aber scharfer Potentialsprung. — Bei *Ti* u. *Fe*, die sich potentiomet. ebenfalls gut trennen lassen, entspricht der erste größere Sprung in der Titrationskurve der vollendeten Red. von Eisen (3)- zu Eisen (2)-Ion, der zweite bezeichnet den Endpunkt der Titanred. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 277—80. Jena, Univ., Chem. Lab., Anorgan. Abt.) BLOCH.

Johann Lukas und Anton Jilek, *Qualitativer Nachweis von Vanadin und Cer durch Wasserstoffsperoxyd*. Zum Nachweis von *V* neben Wolframat u. Molybdat in nicht sehr großer Konz. fügt man zur alkal. Lsg. feste Bor- u. Oxalsäure im Überschuß bis zur sauren Rk., darauf 30%ig. H_2O_2 . Bei Anwesenheit von *V* färbt sich die Lsg. intensiv braun. Handelt es sich um den Nachweis des *V* allein oder in Ggw. nur von Wolframat, so genügt das Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Zusatz fester Oxalsäure u. 30%ig. H_2O_2 . — Die Oxydation von Cer- zu Ceriverbb. mittels H_2O_2 , bisher nur in schwach saurer oder alkal. Lsg. durchgeführt, kann auch in neutralen Lsgg. vorgenommen werden, falls festes Chininchlorhydrat zugegeben wird. Zum Nachweis von *Ce* setzt man zur neutralen Ceronitratlsg. 30%ig. H_2O_2 oder man tropft auf festes Ceronitrat 30%ig. H_2O_2 -Lsg. u. setzt in beiden Fällen nachher festes Chininchlorhydrat im Überschuß zu, worauf eine gelbe bis rotgelbe Färbung erscheint. In Ggw. von *Th* u. *Zr* bleibt die Rk. aus, *Ti* macht sie weniger empfindlich, *La* beeinflusst sie nicht, falls beide Elemente in Nitratform in neutraler Lsg. vorhanden sind. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 348—51. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) BLOCH.

Organische Substanzen.

Kurt Heller, *Über Halogenbestimmungen nach der Methode von O. Gasparini*. Der Vf. bestimmte *Br* u. *J* in organ. Substanzen nach GASPARINI (Gazz. chim. Ital. 37. II. 426) durch Elektrolyse in salpetersaurer Lsg. (HNO_3 , 1,4) unter Vorlage von 0,1-n. AgNO_3 -Lsg. Durch das elektrolyt. Gasmisch wird die organ. Substanz zerstört u. *Br* bzw. *J* werden freigemacht. Diese sowie die entstehenden Sauerstoffsalze (z. B. Jodate u. Perjodate) werden mittels Natriumsulfid zum Halogenid reduziert, das durch Wägung als Halogensilber oder durch Titration nach VOLHARD bestimmt wird. Sublimierende Substanzen u. Anthrachinonderivv. lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen, auch nicht *Cl*, da bei der Elektrolyse Perchlorsäure entsteht, deren Zerstörung sehr umständlich wäre. — Der App. von GASPARINI eignet sich auch zum Nachweis von Halogen (auch *Cl*) in organ. Substanzen, indem man einfach unter Vorlage von AgNO_3 titriert. Auch anorgan. Chlorate u. Bromate u. 1%ig. Chlorat- u. Bromatlgg. lassen sich bei Vorlage von AgNO_3 so gut bestimmen. (Ztschr. analyt. Chem. 76. 408—18. Prag, Deutsche Univ., Chem. Lab.) BLOCH.

Kurt Heller, *Mikrobestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen nach der Methode von O. Gasparini*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. hat einen „Mikro-Gasparini“ konstruiert, mittels dessen *S*, *P* u. *As*, nicht aber Halogene, in organ. Substanzen bestimmt werden können. Die Vorr. besteht im wesentlichen aus einem aus Jenaer Hartglas hergestellten Becherrchen, in welchem die Substanz (5 bis 6 mg) mit HNO_3 (1,4) an zwei Platinblechen elektrolysiert wird. Die entweichenden Gase werden in einen, durch ein gebogenes Rohr mit dem Becher verbundenen, mit *W.* beschickten Porzellantiegel geleitet. Inhalt des Bechers u. des Tiegels werden mit konz. HCl eingedampft, der *S* wird als BaSO_4 , *As* u. *P* werden nach PREGL bestimmt. Vom Gewicht ist die aus Leerverss. zu ermittelnde Menge anwesender gel. Silicate abzuziehen. (Mikrochemie 7. 208—12. Prag, Deutsche Univ., Chem. Lab.) BL.

S. Avery, *Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung unter Anwendung einer Metallröhre*. Das Verbrennungsrohr ist eine *Cu*-Röhre von $\frac{3}{8}$ oder $\frac{1}{2}$ Zoll Standardgröße (innerer Durchmesser 12,5 oder 16,8 mm), die als Kern an jedem Ende etwa 3 Zoll (7,6 cm) weit fest anliegend einen dünnen Nickelmantel übergeschoben enthält. Dieser schützt das *Cu* vor äußerer Oxydation u. bewahrt den inneren Beschlag von *CuO* vor dem Abschuppen. Die äußeren Enden des Rohres sind zur Kühlung mit Wassermänteln versehen, die vom Beginn des Erhitzens bis zum Erkalten des Ofens in Tätigkeit bleiben u. die Temp. auf 60—80° halten. Das Kühlwasser geht durch ein gebogenes *Cu*-Rohr zum Anfang der Verbrennungsrohre u. kommt an ihrem Ende in Berührung mit dem Eintrittsrohr des Wasserabsorptionsgefäßes. Dieses ist ein gewöhnliches, gerades Chlorcalciumrohr, das mit Dehydrit (*Mg*-Perchlorattrihydrat)

gefüllt ist; die ebenfalls gerade CO_2 -Absorptionsröhre ist beschickt mit Ascarit (NaOH auf Asbest), gemischt mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ seines Vol. Bimssteinstücken; ein drittes Rohr zur Absorption von CO_2 ist zur Hälfte mit Ascarit (ohne Bimsstein), zur anderen Hälfte mit Dehydrit gefüllt. Vor dem Blasenähler (gefüllt mit H_2SO_4) befindet sich ein Druckregulator. — Fast ebenso gute Resultate werden bei der Halbmikroanalyse mit 0,02 mg Substanz erzielt, die in einer Cu-Röhre von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser mit Absorptionsröhren aus Glas von der Hälfte des Durchmessers der oben beschriebenen vorgenommen wird. (Ind. engin. Chem. 20. 1232—34. Nov. 1928. Lincoln [Nebr.], Univ. of Nebraska.)

BLOCH.

Hugo Ditz, *Über die bromometrische Bestimmung des Phenols und der Kresole*. Vf. macht krit. Bemerkungen zu der von JÄRVINEN über denselben Gegenstand veröffentlichten Arbeit (C. 1927. II. 301). Die Methode beruht auf denselben Grundlagen wie die von DITZ u. CLAUSER schon vor 30 Jahren veröffentlichte (Chem.-Ztg. 22. 732 [1898]). Besser als die von JÄRVINEN empfohlene Trocknung des Phenolgemisches ist die von DITZ u. ČEDIVODA angegebene fraktionierte Dest. der nach dem Abdest. des Ä. zurückbleibenden Phenole, wobei es leicht gelingt, die noch vorhandenen Ä.- u. W.-Spuren zu entfernen, indem man die Temp. zwei bis dreimal bis 180° steigert. Es gehen dabei mit dem W. u. Ä. nur ganz geringe Mengen der Phenole mit. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 186—202. Prag, Techn. Hochsch.) WINKELMANN.

A. Gaffre, *Jodometrische Bestimmung des Thiosemicarbazids*. (Ann. Falsifications 22. 90—93. Febr. — C. 1929. I. 2087.)

GROSZFELD.

I. M. Kolthoff, *Die Titration von gelbem Blutlaugensalz mit Diphenylamin als internem Indicator*. Die direkte Titration von Ferrocyanid mit ZnSO_4 -Lsg. unter Verwendung von Diphenylamin (oder Diphenylbenzidin) als internem Indicator (vgl. CONE u. CADY, C. 1927. II. 2213) liefert auch bei Ggw. reduzierender Stoffe nach folgender Vorschrift ausgezeichnete Ergebnisse: Zu 25—50 cem der Ferrocyanidlsg. gibt man 2—4 cem 4-n. NaOH u. 10 cem 0,1-n. Bromwasser, die deutlich nach HBrO riechende Fl. versetzt man dann mit 10 cem 0,1-n. As_2O_3 , läßt stehen, bis Lsg. ganz oder fast farblos, säuert mit 10—15 cem 4-n. H_2SO_4 an, gibt dann 1—4 Tropfen 1%ig. Diphenylaminlsg. in konz. H_2SO_4 , 1—5 Tropfen 1%ig. Kaliumferriocyanidlsg. u. 10—20 cem 4-n. H_2SO_4 zu u. titriert mit ZnSO_4 -Lsg. (0,05-mol.). Beim Endpunkt schlägt die Farbe von gelb über mausfahl nach blaviolett um. Da der Umschlag einige Sekunden dauern kann, ist gegen Ende sehr vorsichtig zu titrieren. (Chem. Weekbl. 26. 298—301. 25/5. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

GROSZFELD.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Pekarek, *Die Vitalfärbung als allgemeine botanische Untersuchungsmethode*. Hinweis auf die Bedeutung der Methode der *Vitalfärbung* bei biolog.-physiolog. Unterr. in der Botanik. Beobachtungen an den Nektarien verschiedener Euphorbia-Arten ergaben eine elektive Anfärbung der sezernierenden Stellen. Die *Vitalfärbung* läßt sinnfälliger als andere histolog. Methoden funktionelle Unterschiede zwischen Zellen auch dann erkennen, wenn sonst keine Anhaltspunkte für physiolog. Differenzen gezeigt werden können. (Kolloidchem. Beih. 28. 280—85. 15/4. Prag.) KRÜGER.

J. Pekarek, *Vitalfärbung von Nektarien*. (Vorläufige Mitt.) (Vgl. vorst. Ref.) Verss. über die *Vitalfärbung* von Nektarien von *Vicia faba* ergeben, daß allein die im biolog. Milieu negatierten Farbstoffe in den Drüsenzellen (u. nur in diesen) gespeichert werden. Das Speicherungsvermögen für die verschiedenen bas. Farbstoffe ist verschieden. Saure Farbstoffe, die leicht umladbaren u. die Indicatorfarbstoffe werden in den Drüsenzellen nicht gespeichert. Speicherungsintensität bei den bas. Farbstoffen abhängig vom Alter bzw. von der Funktionstüchtigkeit der Drüsenorgane. Parallelität in der Intensität des Farbstoffspeicherungsvermögens mit Hilfe bas. Farbstoffe u. der natürlichen Anthocyanverhältnisse. — Osmot. Verss. zufolge stellen die Stielzelle u. die auf Grund der Anthocyanverhältnisse u. der *Vitalfärbung* erkannten verschiedenwertigen Zellen u. Zonen des Nektariengewebes die regulator. Elemente in der Mechanik der Sekretion vor. (Kolloidchem. Beih. 28. 353—66. 15/4. Prag.) KRÜ.

Charles Sheard und **Arthur H. Sanford**, *Ein photoelektrisches Hämoglobinometer. Klinische Anwendung der photoelektrischen Photometrie für die Bestimmung des Hämoglobins*. Genaue Beschreibung einer photoelektr. Apparatur u. ihres Gebrauches zur Hämoglobinbest. Die Messung wird im Bereich der Hauptabsorptionsbande des Oxyhämoglobins mit gefiltertem Licht ausgeführt. Photoelektr. Zelle von Res. Lab. of

the Gen. El. Comp. Die Methode ist von großer Genauigkeit u. schneller Ausführbarkeit. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 558—74. März. Rochester, Minn., Mayo Clinic.) MEI.

Charles C. Farahaugh und Grace Medes, *Ein neuer Satz von Kaliumbichromat-Standardlösungen zur Bestimmung des ikterischen Index*. Bei der Best. des Ikterusindex nach MEULENGRACHT u. MURPHY werden 12 Standardlsgg. von der Verdünnung 1—10 bis zu 10000 verwendet. Von diesen liegt die Färbung in einer größeren Reihe unter der Norm u. bei den letzten über der Norm des Bilirubingeh. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 681—82. April. Minneapolis, Univ. Hosp. Med. Service.) F. MÜLLER.

Georges Fontès und Lucien Thivolle, *Über die durch die Blutverdünnung, wie sie die Quecksilberfällung bedingt, verursachten Schwankungen in den Blutzuckerwerten*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich mit der C. 1928. II. 90 referierten. (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1164—78. Nov. 1928. Straßburg, Biochem. Inst. d. med. Fak.) OPP.

Edwin C. White und Harry C. Ricker, *Erfahrung mit der Hench-Aldrich-Methode zur Blutharnstoffbestimmung*. (Vgl. C. 1927. II. 306.) Eine bestimmte Menge des Trichloroessigsäurefiltrats des Blutes wird mit 5% HgCl₂-Lsg. titriert, bis bei Tüpfelung in Na₂CO₃-Lsg. braune Färbung auftritt. Die verbrauchte HgCl₂-Menge ist, vermindert um einen Wert von 60 pro 100 cem Blut, der Harnstoffmenge gleich. Zur Prüfung wird diese Methode mit der Ureasemethode verglichen. Die Abweichung ist bei Werten von 20 bis 70 mg Harnstoff in 100 cem Blut im Durchschnitt 2 mg (größte Abweichung 6 mg), bei höheren Werten sind die Maximalabweichungen größer, bis zu 15 mg. Im allgemeinen besteht also gute Übereinstimmung, die Methode ist wesentlich einfacher auszuführen als die Ureasemethode. (Journ. Amer. med. Assoc. 92. 1324—25. 20/4. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., Brady Urol. Inst.) MEYER.

Ch. O. Guillaumin, R. Wahl und M. L. Laurencin, *Über die Bestimmung des Serumalbumins. Vergleich der durch Wägung, Azometrie und Refraktometrie erhaltenen Werte*. Die Refraktometrie nach REISS gibt ungenaue Werte. Mit der gewichtsanalyt. Methode verglichen, ergibt die sehr rasch ausführbare Azometrie, über die genaue Vorschriften gegeben werden, konstante, gute, nur etwas zu hoch liegende Resultate. Stellungnahme zu patholog. u. prakt.-klin. Fragen. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 387—99. März. Labor. de la Clin. méd. de Saint Antoine.) OPP.

W. Loele, *Über die Verwendbarkeit von Oxydationsreaktionen mit Paraphenyldiamin in der Bakteriologie*. VI. untersucht eine große Anzahl Mikroorganismen auf ihr Verh. gegen p-Phenyldiaminlsgg. Für die Unterscheidung von Hefen hat die Rk. keine besondere Bedeutung. Wichtig ist sie z. B. für die leichte Erkennung der Kokken der Catarrhalisgruppe. — Bakterien lassen sich nach ihrem Verh. gegen p-Phenyldiamin einteilen in Gruppe a) mit Oxydase- u. Peroxydaserk., b) mit Peroxydaserk., c) wird noch durch den p-Phenyldiaminfarbstoff gefärbt, wenn die Farbstoffbildg. beschleunigt wird, d) ohne jede Oxydations- oder Farbrk. — Die oxydierenden Substanzen der Bakterien sind Oxydoreduktasen (zerstörbar durch Hitze u. Fermentgifte). — Die p-Phenyldiaminoxidasen geben die Indophenolblaurk. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 111. 325—35. 25/4. Dresden, Staatl. Landesstelle für öffentl. Gesundheitspflege.) ENGEL.

H. W. van Urk, *Nitrobenzaldehyd als Reagens auf organische Arzneimittel*. Tabellar. Übersicht des Verh. verschiedenster Arzneistoffe gegenüber o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd. (Pharmac. Weekbl. 66. 429—35. 18/5.) GROSZSFELD.

Joseph L. Mayer, *Eine Fehlerquelle in der Untersuchung von Belladonnapflaster*. Vf. fordert, daß bei der Unters. des Belladonnapflasters nach U. S. P. X der Alkohol verjagt wird, bevor man mit MEYERS Reagens auf Alkaloide prüft. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 661—63. 1928.) A. MÜLLER.

W. Brandrup, *Über Herstellung und Prüfung des Pepsinweines*. (Vgl. C. 1928. I. 2967.) Es wurde die Acidität verschiedener Pepsinzubereitungen geprüft. Die pH-Best. erfolgte nach der Methode von SÖRENSEN mit verschiedenen Indicatoren u. Puffergemischen. pH betrug in allen Fällen 1,8, bei Pepsinwein aus Obstwein 1,4. — In bezug auf die Haltbarkeit des Pepsinweines erwiesen sich Weißwein u. Malaga als geeignet zur Erzielung eines klaren u. haltbaren Präparates. (Apoth.-Ztg. 44. 578—79. 11/5. Kottbus, Kronen-Apotheke.) L. JOSEPHY.

R. Fischer, *Über eine Verbesserung der Methode von Dafert zur Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen*. Vf. verbessert die DAFERTSCHE Methode zur Best. der äther. Öle in Drogen durch Zusatz von festem NaCl oder dessen gesätt. Lsg., um die Lsg. der Öle in W. herabzusetzen u. die Abscheidung der Öle mit einer D. ca. 1 zu erleichtern. Von 0,1 cem Öl von Juniperus communis konnten, nachdem es mit 30 cem W. gut

geschüttelt war. mit NaCl 0,085 ccm (ohne NaCl 0,065) aus Öl von *Ruta graveolens* 0,09 (0,07), *Zingiber officinalis* 0,09 (0,07), *Citrus Aurantium* 0,093 (0,075) u. *Carum Carvi* 0,085 (0,07) wieder herauszentrifugiert werden. Die Übereinstimmung zwischen der verbesserten DAFERTSchen u. der D. A. B. 6-Methode war verhältnismäßig gut. (Apoth.-Ztg. 44. 435—36. 10/4. Innsbruck, Univ.)

HARMS.

E. Remy, *Über den Nachweis der sich verflüchtigenen Anteile Meta- und Orthokresol in Kresolseifenpräparaten auf colorimetrischem Wege sowie deren baktericides Verhalten*. Zur Best. von m- u. o-Kresol wurde ein colorimetr. Verf. ausgearbeitet, unter Zugrundelegung der Farbstoffbildg. bei Kuppelung mit *Diazobenzolsulfonsäure*. Vergleich mit Standardlsg. Das Verf. ist der maßanalyt. Methode überlegen. Eine quantitative Best. der 3 Isomeren nebeneinander gelingt durch jodometr. Best. des Gesamtkresolgeh., colorimetr. Best. der m- u. o-Anteile u. Ermittlung des m-Kresols nach RASCHIG. Die geprüften, als Desinfektionsmittel gebrauchten Kresole des Handels geben an die Luft ständig kleine Mengen m- u. o-Kresol ab. Eine baktericide Wrkg. besitzen die sich verflüchtigenen Anteile nicht. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 109. 470—78. 8/4. Freiburg i. Br., Hyg. Inst.)

SCHNITZER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. Alexandrow, *Apparat zum schnellen Lösen und Auslaugen*. Der App. ist so gebaut, daß der zu lösende Stoff sich immer im reinen Lösungsm. befindet u. die gesätt. Lsg. sich auf dem Boden des App. sammelt, ohne mit dem zu lösenden Stoff in Berührung zu kommen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 798. 1928.)

GOINKIS.

Pierce M. Travis, *Mechanische Dispersion mittels der Kolloidmühle*. Nach Schilderung der histor. Entw. der Kolloidmühlen wird an Hand von Zeichnungen deren Klassifikation u. Verwendung in der Industrie besprochen. (Ind. engin. Chem. 21. 421—25. Mai. New York, Travis Colloid Res. Co., Inc. u. Travis Proc. Corp.)

HERZOG.

Arthur Wright, *Die Entwicklung der Filtration*. In Besprechung der Fortschritte auf dem Gebiete der Filterkonstruktionen für die Technik beschreibt Vf. die automat. Filtration (Klärung, Waschen, Entwässerung der Kuchen) mit nachfolgender kontinuierlicher Trocknung der Filterkuchen (Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 21. 493—95. Mai. Newark [N. J.], Filtration Engineers Inc.)

HERZOG.

Ernst Jantzen und Hans Schmalfluss, *Rapidverdampfung bei Zimmertemperatur*. (Mitbearbeitet von **H. Lindemann**.) Vff. berichten über einen App., der es gestattet, in der Stde. ca. 40 l W. bei 15° oder 10 l W. u. weniger bei 8° abzutreiben. Im einzelnen werden die für die Dest.-Temp. wichtigen Faktoren erläutert: Dichtigkeit der gesamten Apparatur, Pumpen, Leitung von der Vorlage nach den Pumpen, Kühlung, Leitung von der Blase nach dem Kühler u. Verdampfer. (Chem. Fabrik 1928. 373 bis 375. Hamburg, Univ.)

POETSCH.

Ernst Jantzen und Hans Schmalfluss, *Schonende Verdampfung bei niederen Temperaturen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Ausführung des App. für mittlere bis kleine Mengen u. zeigen einen Weg, kleine Mengen bei Temp. nahe dem Eispunkt u. erheblich tiefer einzudampfen. (Chem. Fabrik 1928. 701—03. 12/12. 1928. Hamburg.)

JUNG.

Edwin M. Baker und E. E. Pettibone, *Graphische Schnellmethode zur Berechnung von Fragen der Destillation mit Wasserdampf*. DÜHRINGS Dampfdruckgesetz wird benutzt, um solche Fragen graph. schnell zu lösen. Falls die überzutreibende Substanz mit W. nicht mischbar ist, ist der Druck bei gegebener Temp. die Summe der Partialdrucke u. die Konstruktion eines DÜHRING-Diagramms ist sehr einfach, wie an Chlf. gezeigt wird. Zeichnet man in das DÜHRING-Diagramm den Dampfdruck des W. ein, so ergibt sich ein Nomogramm, das schnelle Ablesung von zugehörigen Drucken u. Temp. des W.-Dampfes erlaubt, um mit Sattedampf überzutreiben. Die Methode läßt sich auch auf Gemische anwenden, wie an Gemischen von KW-stoffen gezeigt wird. (Ind. engin. Chem. 21. 562—64. Juni. Ann Arbor, Mich., Univ.)

S. Libinson und B. Chaskin, *Nomogramm zur Berechnung von Oberflächenkühlern, die mit Atmosphärendruck arbeiten*. (Vgl. C. 1928. II. 701.) (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 1230—34. 1928.)

KLEVER.

Hermann Frischer, Köln-Lindenthal, *Apparat zum Lösen, Filtrieren und Waschen*, bestehend aus einem Gefäß mit rotierendem Rührapp., einer Sieb- oder Filtertrommel u. Rührflügeln an der Außenwand der Trommel. (A. P. 1 711 638 vom 30/11. 1927, ausg. 7/5. 1929. D. Prior. 6/12. 1926.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Trennen von Gasgemischen durch Verflüssigung*. C₂H₄ enthaltende Gasgemische werden abgekühlt, um an C₂H₄ reiche Fl. zu erhalten, die mit den Gasgemischen nach der teilweisen Verflüssigung in Berührung gebracht werden. (E. P. 308 687 vom 23/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 26/3. 1928.) KAUSCH.

Renée Marie Louise Lemoine, La Buissonnière par Perriers-sur-Andelle (Frankreich), *Nicht einfrierender Entspannungsapparat*, insbesondere für fl. CO₂. Zwischen dem Behälter u. seinem Auslaß sind Spannungskammern vorgesehen, die untereinander in Verb. stehen u. mit einer schwammartigen M., die mit einer nicht gefrierenden Substanz (A.) getränkt ist, versehen sind. (Schwz. P. 130 693 vom 14/10. 1927, ausg. 1/3. 1929. F. Prior. 29/10. 1926.) KAUSCH.

F. Uhde, Dortmund, *Trocknen hygroskopischer Stoffe*. Man setzt zu der eingengten Lsg., z. B. von NH₄NO₃, eine trockne Substanz (NH₄NO₃) u. mischt sie innig damit. (E. P. 308 726 vom 25/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 27/3. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verdampfvorrichtung für Flüssigkeiten*. Ein Verdampfgefäß steht in Verb. mit einem Dampfableitungsrohr, dessen oberes, verengtes Ende zwecks Richtungsänderung des Dampfstromes nach unten umgebogen ist u. in ein Rückflußrohr hineinragt, das im oberen Teil weiter als im unteren ist u. bis auf den Boden des Verdampfgefäßes reicht. (Schwz. P. 130 690 vom 27/7. 1927, ausg. 1/3. 1929. D. Prior. 29/7. 1926.) KAUSCH.

Philipp Müller G. m. b. H., *Vermeidung des Schäumens und Überkochens von Dampferzeugern*. Auf den Fl.-Spiegel des Dampferzeugers wird mit einem etwas erhöhten Dampf gleichartiger Dampf, wie er sich im Dampferzeuger selbst bildet, aufgeblasen, u. zwar derart, daß die eingeblasenen Dampfteilchen möglichst gleichmäßig auf die ganze Fläche des Fl.-Spiegels verteilt werden. (Schwz. P. 130 894 vom 12/4. 1928, ausg. 16/3. 1929.) KAUSCH.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, *Verfahren zur Zerlegung von kohlenstoffhaltigen Gasgemischen* mittels einer den Erstarrungspunkt des CO₂ unterschreitenden Abkühlung u. teilweiser oder vollständiger Kondensation bzw. Rektifikation, 1. dad. gek., daß das Gemisch mit dem ursprünglichen oder durch eine Vorreinigung bis auf einige Zehntel % verringerten CO₂-Geh. zusammen mit bei gewöhnlicher Temp. gasförmigen KW-stoffen zur Abkühlung gebracht wird, wobei die letzteren mit dem gleichzeitig sich abscheidenden CO₂ eine fl. Lsg. bilden, aus der gegebenenfalls nach ihrer Wiederverdampfung u. Erwärmung das CO₂ entfernt werden kann. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine Ausführungsform des Verf. (D. R. P. 476 269 Kl. 12i vom 16/2. 1924, ausg. 15/5. 1929.) KAUSCH.

Ivar Amundsen, Oslo, *Kälteerzeugungsverfahren, bei dem ein aktives, gasadsorbierendes Mittel angewendet wird*, welches ein Kühlmittel abwechselnd adsorbiert u. freigibt, dad. gek., daß als Kühlmittel ein bei n. Temp. fl. A. verwendet wird. — Als gasadsorbierendes Mittel findet akt. Kohle, Kieselsäuregel oder Bleicherde usw. u. als Kältemittel CH₃OH oder C₂H₅OH Verwendung. (D. R. P. 477 037 Kl. 12a vom 9/4. 1926, ausg. 30/5. 1929. N. Prior. 27/2. 1926.) KAUSCH.

Arthur H. Osterlund, St. Paul, Minnesota, *Antigefriermittel* für die Kühlung von Motoren, bestehend aus Na-Glycerophosphat u. Glycerin in einer nicht bei über — 40° F. gefrierenden Lsg. (A. P. 1 711 324 vom 24/8. 1925, ausg. 30/4. 1929.) KAU.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. Baden, *Herstellung eines Katalysators für Hydrierungen* u. Dehydrierungen. Eine Lsg. einer l. Verb. des katalyt. wirkenden Stoffes wird auf einen Träger aufgebracht, der ausfallend auf die Lsg. wirkt. Man bringt z. B. Cu-Formiallsg. auf granuliertes Magnesia, eine gemischte Lsg. von Cu(NO₃)₂ u. Mn(NO₃)₂ auf granuliertes CaO oder eine Lsg. von Ni(NO₃)₂ auf MgO. Der so getränkte Träger wird getrocknet u. im H₂-Strom reduziert. (E. P. 305 198 vom 3/12. 1928, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 2/2. 1928.) DERSIN.

50 Jahre Kältetechnik 1879—1929. Geschichte der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Wiesbaden. Berlin: VDI-Verlag 1929. 192 S. 4°.

John Henry Reedy, Industrial general chemistry. Champaign, Ill.: Service Press 1929. (384 S.) 8°. Lw. \$ 3.25.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Otto Stelling, *Vergiftungsgefahr beim Arbeiten mit Quecksilber*. Vortrag. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 80—85. April.) WILLSTAEDT.

J. Wilhelm, *Verwendung des aktiven Chlors und Chlorgasschutz*. Ausgehend von einer Zusammenfassung über die Verwendung des akt. Chlors weist Vf. auf die Notwendigkeit des Chlorgasschutzes hin. Der einfachste Notbehelfschutz gegen Cl₂ ist eine mit Na₂S₂O₃ getränkte Mullbinde vor der Nase. Viel weitergehende Sicherheit bieten Gas-Schutzmasken, die mit akt. Kohle u. einem porösen, mit Chemikalien, besonders alkal. Art, getränkten Trägermaterial beschickt sind. Ein solcher Einsatz, „B“ zu dem Degea-Industrie-Atemeinsatz Typ „E“ Nr. 2730, vermag z. B. etwa 5000 mg = 1600 ccm Cl₂ aufzunehmen u. 320 l einer 0,5% Cl₂ enthaltenden Atmosphäre zu reinigen. (Die Gasmaske 1. 16—18. April. Berlin, Techn. Hochsch.) SPET.

May R. Mayers, *Bleiabsorption und Unschädlichmachung*. Vf. berichtet unter Beigabe zahlreicher Tabellen über seine Forschungen an 381 Bleiarbeitern. (Journ. ind. Hygiene 11. 124—38. April. New York, Staatl. Laboratorium für industrielle Hygiene.) SPLITTGERBER.

W. Liesegang, *Die Auspuffgase der Kraftwagenmotoren*. Vf. behandelt unter Heranziehung der ganzen Literatur die Gefährlichkeit der Auspuffgase (CO!) u. die Mittel zur Beseitigung dieser Gefahren. (Gesundheitsing. 52. 385—91. 1/6. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., chem. Abtlg.) SPL.

F. Hoyer, *Staubexplosionen*. Ursachen u. Veranlassungen für Staubexplosionen. Die Verwendung des Staubsaugers wird empfohlen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 287—88. 12/6.) H. HELLER.

Établissements Phillips et Pain, Soc. an., Frankreich, *Feuerlöschmittel*. Geeignete Fl., wie CCl₄, werden in absorbierenden Stoffen, wie Schwefel, Infusorienerde o. dgl., aufgenommen u. die Erzeugnisse gegebenenfalls in Behältern untergebracht, welche vom Feuer zerstört werden. (F. P. 655 967 vom 15/6. 1928, ausg. 25/4. 1929.) KÜHLING.

Hans Dersin und Erich Tiedt, Verhalten von Chemikalien bei Bränden. 2. verm. u. verb. Aufl. München: Feuerschutzverlag Ph. L. Jung 1929. 43 S. 8°.

III. Elektrotechnik.

J. Newton Friend, *Zink für elektrische Batterien*. Eine engl. Firma wandte sich an den Vf. mit der Frage, ob reines, hochwertiges Zn von 99,9% in elektr. Batterie an Stelle des gewöhnlichen amalgamierten Handels-Zn von 98 bis 99% verwendet werden könne, um den teuren Amalgamierungsprozeß zu vermeiden, oder ob, wenn dies nicht möglich sei, die Verwendung von reinem amalgamierten Zn in diesen Batterien einen Vorteil bieten könnte. Das zur Unters. herangezogene gewöhnliche Zn hatte folgende Zus.: 1,12% Pb, 0,05% Fe, etwa 0,006% As u. 98,82% Zn. Es ergab sich, daß die Verwendung von reinem hochwertigen Zn von 99,9% in elektr. Batterien als Ersatz des amalgamierten Zn nicht empfohlen werden kann. In verd. H₂SO₄ ist das amalgamierte reine Zn weniger widerstandsfähig als das amalgamierte Handels-Zn. In NH₄Cl-Lsgg. ist der Unterschied zwischen amalgamiertem reinen Zn u. amalgamiertem Handels-Zn sehr gering, so daß der Ersatz des gewöhnlichen amalgamierten Zn keinen Vorteil bietet. Es ist daher nicht zu empfehlen, von der üblichen Praxis abzugehen. (Chem. Trade Journ. 84. 514—15. 31/5. Birmingham, Central Technical Coll.) WILKE.

Jared E. Smith, Galvestone, V. St. A., *Schutzschichten für elektrische Leitungen*. Zwecks Schutzes vor sauren Dämpfen u. ähnlichen schädlichen Einww. werden die Leitungen mit Mischungen von Mineralöldestillationsrückständen mit etwa 5% Kreosot angestrichen. (A. P. 1 711 754 vom 30/12. 1926, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

Siemens-Schuckert-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Überziehen von Metalldrähten mit isolierenden Stoffen*. Die zweckmäßig gekühlten Metalldrähte werden, vorzugsweise im Vakuum, mit den Dämpfen isolierender Stoffe, in Berührung gebracht, z. B. in der Art, daß sie durch Düsen gezogen werden, durch welche die Dämpfe des Isoliermittels ebenfalls ausströmen. (E. P. 304 192 vom 8/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 16/1. 1928.) KÜHLING.

Siemens-Planawerke Akt.-Ges. für Kohlefabrikate, Berlin, Herstellung von großen Elektroden, die vor dem Einsetzen in den sie erst bei Gebrauch fertig brennenden elektr. Ofen einer Vorbehandlung unterzogen werden, die ihnen eine gewisse Festigkeit verleiht, 1. dad. gek., daß die Elektroden mit solchen tierlosen Bindemitteln, wie leimartigen Stoffen oder Kondensationsprodd. aus Phenolen u. CH_2O , geförmt werden, die während der Vorbehandlung bei niedrigen Temp. ohne Verkohlung gehärtet werden. — 2. dad. gek., daß bei Benutzung leimartiger Stoffe als Bindemittel die Elektrode nach dem Formen durch Trocknen u. Behandlung mit CH_2O gehärtet wird. — Das Entweichen von Dämpfen beim Brennen der Elektroden wird vermieden. (D. R. P. 477 334 Kl. 21h vom 12/6. 1925, ausg. 5/6. 1929.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., F. J. G. van den Bosch, London, und N. R. Campbell, Wembley, England, Gasgefüllte elektrische Glühlampen. Der Gasfüllung wird eine geringe Menge PH_3 zugesetzt, entweder, indem das Gas über PH_3 geleitet wird, der auf der Temp. von sd. O_2 gehalten wird oder indem man es mit etwas Wasserdampf mischt u. die Mischung über ein Metallphosphid leitet, welches mit dem Wasserdampf PH_3 bildet. (E. P. 306 612 vom 28/11. 1927, ausg. 21/3. 1929.) KÜHLING.

G. Ferrabino, Turin, Galvanische Elemente. Die Kathoden enthalten als Depolarisationsmittel ein Persulfat, welches bei geschlossenem Stromkreis freie Säure bildet. Die Kathode des Elementes besteht z. B. aus Graphit u. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, die Anode aus Zn bzw. Mg u. der Elektrolyt aus ZnSO_4 bzw. MgSO_4 . Um die Zers. des Persulfats bei offenem Stromkreis zu verhindern, kann dem Elektrolyten ein l. Chromat oder Bichromat oder beide zugesetzt werden. (E. P. 307 050 vom 28/2. 1928, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 3/3. 1928.) KÜHLING.

Furukawa Denki Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokio, Aktive Masse für Sammler. Ein oder mehrere Bleioxyde, wie PbO oder Pb_3O_4 , werden in geschmolzenes metall. Pb eingerührt, oder geschmolzenes metall. Pb wird unter Luftzutritt verrührt. Die erstarrten Mischungen werden gepulvert u. mit H_2SO_4 zum Brei gemengt. (E. P. 304 231 vom 3/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 17/1. 1928.) KÜHLING.

B. Loewe, Berlin, Elektronenröhren. Die Kathoden der Röhren werden in der Art mit hochakt. Metallen oder Verbb. bedeckt, daß diese innerhalb der Röhren durch chem. Rk. erzeugt u. auf der Kathode niedergeschlagen werden. Man erhitzt z. B. Mischungen von BaO u. pulverförmigem Si. Es können auch mehrere akt. Stoffe gleichzeitig erzeugt u. die Rkk. verlangsamende Stoffe mitverwendet werden. (E. P. 306 960 vom 27/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 28/2. 1928.) KÜHLING.

Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H. (Erfinder: Fritz Schroeter), Berlin, Lichtelektrische Zelle mit einer Füllung aus gereinigtem Edelgas oder Edelgasgemisch und einer photoelektrisch empfindlichen Elektrode aus einer Alkalimetalllegierung, dad. gek., daß die Legierung aus K oder Na u. einem Zusatz von höchstens 3—4% Cs oder Rb oder einem Gemisch beider besteht. — Als Füllgas wird zweckmäßig He unter geringem Druck verwendet. (D. R. P. 477 158 Kl. 21g vom 9/7. 1925, ausg. 6/6. 1929.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Louis B. Harrison, Chlorphenolgeschmack in Wässern mit hohem Gehalt an organischen Substanzen. Vf. berichtet über Verss. zur Beseitigung u. Zerstörung von Chlorphenolgeschmack in Wässern mit hohem Geh. an organ. Substanzen durch Überchlorung u. Entchlorung, durch Ammoniakchlorbehandlung u. durch Permanganatchlorbehandlung; er stellt fest, daß Überchlorung nur bei klaren, an organ. Substanzen armen Wässern Erfolg hat, die $\text{NH}_3\text{-Cl}_2$ -Behandlung überhaupt nicht wirkt, u. die $\text{KMnO}_4\text{-Cl}_2$ -Behandlung in jedem Falle geeignet erscheint, wenn die Filterung direkt angeschlossen wird. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 542—49. Bay City in Michigan, Wasserwerke.) SPLITTGERBER.

H. Bach, Für Trinkwasserchlorung. Zur Erzielung jeder nur menschenmöglichen hygien. Sicherheit fordert Vf. Lieferung des bestmöglichen W. u. seine dauernde Chlorung. (Wasser u. Gas 19. 879—83. 15/5. Essen, Emschergenossenschaft.) SPL.

W. J. Pitt, Wasserreinigung für Kesselzwecke. Vf. weist an Hand von Verss. nach, welchen Einfluß Salzkonz. u. Resthärte bei den modernen, hoch beanspruchten Kesseln auf die Leistungsfähigkeit haben. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 188—90. Febr. Maria Island in Tas.) SPLITTGERBER.

Edward S. Hopkins, Bildung und Gebrauch von Ferrihydroxyd als Flockungsmittel. Vf. spricht über die Anwendung des Ferrihydrats als Flockungsmittel zur Beseitigung

von Trübungen u. erörtert seine theoret. Zus. (Ind. engin. Chem. 21. 58—60. Jan. Baltimore in Md., Wasserwerke.) SPLITTGERBER.

H. Bach, *Ein Vorschlag zur Unschädlichmachung von Abwässern aus Rübenzuckerfabriken*. Vf. empfiehlt für solche Zuckerfabriken, in denen die Rieselei wegen Mangel an geeignetem Gelände ausscheidet, die Abwässer sorgfältig zu entschlammern, sodann aber auf ihre weitere Reinigung in besonderen Anlagen zu verzichten u. statt dessen die Abwehrmaßnahmen gegen Verunreinigung des Vorfluters in diesen selbst zu verlegen, ihn insbesondere ausreichend zu belüften, indem man Luft mittels Röhrensystem u. Filterplatten direkt einpreßt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 79. 241—50. April. Essen, Emschergerossenschaft.) SPLITTGERBER.

Martin Auerbach, *Die Chlorung von Betriebswässern, insbesondere von Gerbereiwässern*. (Allg. Lederind.-Ztg. 31. Nr. 41. 4—5. 25/5. — C. 1929. II. 82.) SPL.

H. Perperot, *Das Wasser in der Industrie*. I. Allgemeine Mitteilungen über die in natürlichem Wasser vorkommenden Salzbestandteile u. über die zur ihrer Feststellung erforderlichen Untersuchungsmethoden. (Science et Ind. 13. 324—27. Mai. Paris, Physikal.-chem. Schule.) SPLITTGERBER.

Gayfree Ellison, H. Waton Hackler und W. Alfred Buice, *Bacterium coli in gefrorenen und nicht gefrorenen Wasserproben*. In einer Tabelle bekanntgegebene Vergleichsverss. zum Nachweis von Bact. coli in gefrorenen u. ungefrorenen Wasserproben zeigen nur unwesentliche Abweichungen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 528—30. April. Norman in Oklahoma, Bakteriolog.-hygien. Inst. d. Univ.) SPL.

François Béguin, Schweiz, *Mittel zur Verhinderung der Kesselsteinbildung*, bestehend aus 80—90% gebranntem Ton, 5—10% gebranntem Kalk, 2—5% Holzkohle u. 2—5% Sägespänen. Das Gemisch wird geformt u. gebrannt. Z. B. werden Platten, Zylinder, Kegel etc. daraus hergestellt. Die damit ausgerüsteten Heizkörper etc. erleiden keine feste Kesselsteinabsetzung, vielmehr fällt der Kesselstein als feiner Staub nieder. (F. P. 654 963 vom 30/5. 1928, ausg. 12/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

A. F. Dallyn, Toronto (Canada), *Reinigung von Abwasser u. dgl.* durch Behandlung mit einem flockigen Mittel, wie Fe- u. Al-Hydroxyd, welche molekularen Sauerstoff adsorbieren u. atomaren O₂ frei machen; dadurch werden gewisse Verbb. koaguliert, oxydiert u. dispergiert. Die Fll. werden gleichzeitig durch Einblasen von Luft geführt. Die Fe-Verb. macht den atomaren O₂ frei u. die Al-Verb. wirkt adsorbierend u. koagulierend u. fällt die nicht oxydierten Substanzen aus. Eventuell wird noch O₂ u. Cl₂ eingeleitet, wodurch das W. sterilisiert wird. (E. P. 305 717 vom 11/11. 1927, ausg. 7/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Paul C. Kleinhans, Ludwigshafen a. Rh., *Vorrichtung zum Klären von Abwasser*. In einem aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Behälter sitzt über einem nach innen ragenden Wulste auf Stützen ein oben zylindr. u. unten kegelförmiges Mittelrohr, auf dessen unterm Rande auf Nocken ein Zylinder oder ein Hohlkegel ruht, so daß zwischen deren Rändern ein schmaler Eintrittsspalt gebildet ist, während der Zylinder oder Hohlkegel kleine Öffnungen aufweist u. mit Hilfe eines Stützens mit dem Abflußrohr in Verb. steht. Auf diese Weise kann nur geklärtes W. in den vom Mittelrohr u. dem Zylinder oder Hohlkegel eingeschlossenen Raum eintreten u. aus diesem abfließen. An Hand von Zeichnungen ist die Apparatur näher beschrieben. (Schwz. P. 130 908 vom 9/12. 1927, ausg. 16/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

H. L. Hazen, *Gewinnung von Schwefel aus einem Oberflächenlager Nevadas*. In Sulphur, Nev., wurde eine Lagerstätte von elementarem Schwefel entdeckt, dieser wird abgebaut u. auf S verarbeitet. Die zerkleinerten Erze werden zunächst flotiert u. zwar mit Aerofloat No. 15, wovon 0,05 lb. auf 1 Tonne Erz zugegeben werden, u. kommen mit einem Geh. von 77% S in Retorten. In diesen werden sie mit „trockenem“ Wasserdampf behandelt, wobei der fl. S durch besonders konstruierte Walzen entfernt wird. In 24 Stdn. werden 35 t S gewonnen mit einem Reinheitsgrad von 99,6—99,85%. Ausbeute beträgt 85% des vorhandenen S. (Engin. Mining Journ. 127. 830—31. 25/5.) ENSZLIN.

S. F. Spangler, *Die neuere Entwicklung in der Schwefelsäurefabrikation*. Schilderung der Fortschritte der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kammerverf., besonders hinsichtlich der Konz., u. nach dem Kontaktprozeß, sowie Hinweis auf die

künftige Entw. zugunsten des letzteren Verf. u. auf das Problem der Zurückgewinnung von H₂SO₄ aus den FeSO₄ enthaltenden, in großen Mengen abfallenden Beizlaugen der Stahlindustrie (Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 21. 417—421. Mai. Charlotte [N. C.], Chem. Construction Co.)

HERZOG.

Chas. M. A. Stine, *Gewinnung von Brom aus Meerwasser*. Vf. beschreibt die mit Rücksicht auf den steigenden Bedarf der U. S. A. an Br zur Fabrikation von *Tetraäthylblei* unternommenen Verss., das im Durchschnitt 0,006% Br enthaltende Meerwasser zur Gewinnung von Br heranzuziehen. Das zunächst in kleinem Maßstab durchgeführte Verf. beruht darauf, daß das durch gasförmiges Cl freigemachte Br mittels *Anilin I* (vorteilhaft in Form seines *Sulfates*) als *Tribromanilin II* gebunden wird, gemäß Gleichung: $3 \text{ Br}^- + 3 \text{ Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3 \text{ H}^+ + 6 \text{ Cl}^-$, wobei der Überschuß des Cl zur Oxydation des bei Bromierung von I frei gemachten HBr dient. Die Bldg. der durch Hydrolyse des überschüssigen Cl entstandenen HClO, welche infolge Oxydation von II die Ausbeute vermindert, wurde durch Zugabe von H⁺, vorteilhaft in Form von ca. 200 Teilen p. Million H₂SO₄ (Steigerung der Säuremenge erhöht die Ausbeute an II), zurückgedrängt. Es ist nur Sorge zu tragen, daß die Reagentien, jedes für sich in entsprechender Verd., in der Reihenfolge Säure, Cl, Anilinsalz in das auf ca. 40° F gebrachte Meerwasser eingetragen u. so rasch als möglich vermischt werden. Auf Grund dieser Erfahrungen wurden nun halbtechn. Verss. angestellt, die schließlich zur Ausrüstung eines im nordatlantischen Ozean an der Ostküste von U. S. A. kreuzenden Schiffes „S. S. Äthyl“ führten (Landkarte), dessen zweckmäßige Einrichtung detailliert im Original wiedergegeben ist. Die Kosten des Verf. ergaben sich bei einer Ausbeute von ca. 70% zu \$ 0,177 pro Pfund Br. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die Gewinnung von Br aus Meerwasser mittels eines kontinuierlichen, im Rohrsystem arbeitenden Prozesses, der große Mengen von W. mit hoher Geschwindigkeit durch das System pumpt, durchführbar erscheint (Tabellen, Pläne u. Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 21. 434—42. Mai. Wilmington [Del.], E. I. du Pont de Nemours & Co.)

HERZOG.

B. Panteleimonow, *Gewinnung von Brom und Jod nach dem Kaltverfahren*. III. *Jod*. (II. vgl. C. 1928. II. 1704.) Bei der Extraktion von Jod beobachtete Vf. dieselbe vierseitige Verteilung des J, wie beim Br, in Form von HJ, gel., gebundenem u. freiem J. Bemerkenswert ist die Bldg. von HJ bei der Berührung von Jodwasser mit Substanzen, die sich mit elementarem Jod chem. verbinden, wie z. B. mit Stärke. Die Extraktion mit Kerosin (Petroleum) ergab, daß bei Anwendung von frischem Kerosin die extrahierte Menge J im Gegensatz zum Br größer ist, als mit schon J enthaltendem Kerosin, während die Menge des gebildeten HJ gleich bleibt. Störend sind bei der Extraktion von natürlichen J-haltigen Wassern der Halbinsel Apscheron die organ. Substanzen. Der Nachweis des J gelingt in diesem Falle mit NaNO₂ nur schwer; als günstig erwies sich die Anwendung von Nitrose. Vf. gibt eine graph. Übersicht über die Verteilung des J bei seinen Verss. Bei einigen Verhältnissen von NaJ, Jodstärke u. NaNO₂ vollzieht sich die Oxydation von NaJ nur sehr langsam. Ein Überschuß von Nitrit bei der Extraktion erzeugt keine Verringerung von HJ. Die Extraktionskraft des Benzins kommt der des Kerosins gleich. Beim Zusatz von Terpentin zu den Jodiden u. HJ wird J ausgeschieden, jedoch zeigt sich bei der Extraktion beim Mischen von Kerosin mit Terpentin, daß die Menge des gel. J geringer wird, während der Geh. an HJ zunimmt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 1220—27. 1928.)

KLEVER.

—, *Heliumgewinnung aus Naturgas*. Die vom U. S. Bureau of Mines in Amarillo, Texas, erbaute Anlage verflüssigt die gesamten Bestandteile des Erdgases mit Ausnahme von He. Die Amarillo Oil Co. hat 3 Gasbrunnen mit zusammen 27 Mill. Kubikfuß Gas täglich zur Disposition. Die Kosten der Produktion betragen wenige Cents pro Kubikfuß. 4 Abbildungen. (Amer. Gas Journ. 130. Nr. 5. 35. Mai.) NAPHT.

I. Schichutzki, *Die elektrothermische Darstellung von weißem Phosphor aus Apatiten und Phosphoriten*. Vf. berichtet über Verss. zur Darst. von P nach der WOHLERSCHEN Rk. aus phosphorhaltigen Mineralien im elektr. Flammenbogen unter besonderer Berücksichtigung der Rentabilitätsfrage u. der industriellen Anwendbarkeit des Verf. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 979—82. 1928.)

KLEVER.

Edouard Urbain, *Die Industrie der Phosphorsäure und ihr Zusammenhang mit der Herstellung aktiver Kohlen*. Vortrag über das ausschließlich in Frankreich ausgeübte Verf. der Darst. akt. Kohle aus Sägespänen u. Phosphorsäure mit Erörterung

der Haupttatsachen über die Absorption von Dämpfen durch die Kohle, die entfarbenden Wrkgg. der Kohle u. die Gewinnung der Phosphorsäure im Drehofen aus Calciumphosphat, Kohle u. Kieselsäure, wobei letztere durch Tonerde, noch vorteilhafter durch Feldspat, ersetzt werden kann, der auch zur Gewinnung von Kaliumphosphat aus dem Flugstaub Anlaß gibt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 95. 325—43. April.) BLOCH.

N. Jefremow und M. Narkewitsch, *Technische Gewinnung von Bittersalz*. Vff. stellen folgende Grundregeln zur erfolgreichen fabrikmäßigen Herst. von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in großen Nadelkristallen auf: 1. die bei $80-90^\circ$ (besser bei $80-82^\circ$) hergestellte Lsg. muß auf $33,5-34^\circ$ B \acute{e} gebracht werden. 2. Die Lsg. in Krystallisatoren muß möglichst langsam abkühlen, besonders vor Moment an, wo die Temp. auf $30-35^\circ$ gesunken ist. 3. Beim Abkühlen der h. Lsgg. bis auf 35° muß von Zeit zu Zeit gerührt werden, von 35° ab darf nicht mehr gerührt werden. 4. Nach dem Abkühlen der Lsg. auf 30° müssen Impfkristalle hineingebracht werden. 5. Es empfiehlt sich, nachdem sich die Krystalle schon ausgeschieden haben, sie einige Tage länger in der Lsg. stehen zu lassen, da dabei kleine Kryställchen u. Staub in Lsg. übergehen u. auf ihre Kosten sich große Krystalle bilden. 6. Im Falle einer Störung der n. Krystallisation von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ muß alles Salz wieder in Lsg. gebracht u. auch die ganze Apparatur von Krystallkeimen befreit werden. Der Raum muß dann auch durchventiliert u. mit W. oder Dampf gewaschen werden, um die in der Luft schwebenden Keime von Kryställchen zu vernichten. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyslennosti] 5. 1179—83. 1928.) GOINKIS.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: Franklin Grant Hills, Pueblo, Colorado, *Arsenoxyd*. As in oxydierter Form enthaltendes Material wird mit Kohle gemischt in dünner Schicht auf einer gelochten Unterlage mit Luftströmen niederen Drucks behandelt, nachdem die Kohle zum Glühen gebracht worden ist. (A. P. 1 713 127 vom 10/11. 1920, ausg. 14/5. 1929.) KAUSCH.

Lazote Inc., übert. von: Frank C. Blake (†), Wilmington, Delaware, *Wasserstoff*. Man läßt CH_4 u. Dampf in Ggw. eines Katalysators bei unter 700° im Mengenverhältnis Dampf: $CH_4 = 3,5:1$ bis $4,4:1$ miteinander reagieren. (A. P. 1 713 325 vom 23/6. 1927, ausg. 14/5. 1929.) KAUSCH.

T. Benckiser und A. Reimann (J. A. Benckiser), Ludwigshafen a. Rh., *Dinatriumphosphat* mit 2 Moll. Krystallwasser. Man erhält das Salz durch Auskrystallisieren aus seiner Lsg. bei über 50° . (E. P. 308 566 vom 5/10. 1928, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 23/3. 1928.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: Leon R. Westbrook, Cleveland Heights, Ohio, *Krystallisiertes, nichtbackendes Trinatriumphosphat*. Man erhitzt eine wss., gesätt. Lsg. von $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ über ihre Krystallisationstemp., impft die Lsg. mit $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ -Krystallen u. entfernt die dadurch gebildeten Krystalle von $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$. (A. P. 1 711 707 vom 27/1. 1928, ausg. 7/5. 1929.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., übert. von: Sheldon B. Heath, Midland, Michigan, V. St. A., *Bittersalz* mit geringem Chloridgeh. Durch Umsetzung von $Mg(OH)_2$ mit gewöhnlicher H_2SO_4 erhaltene chloridhaltige konz. $MgSO_4$ -Lsg. wird bei hoher Temp. mit konz. H_2SO_4 behandelt. Z. B. werden zu 1,5 Vol. $MgSO_4$ -Lsg. von 95° u. 41° B \acute{e} . mit einem Geh. von $3,5\%$ NaCl 1 Vol. 98% ig. H_2SO_4 von 120° gegeben. Hierbei entweichen 75% des Chlorgeh. als HCl. Die saure Lsg. wird zur Neutralisation von weiteren Mengen $Mg(OH)_2$ gebraucht. (A. P. 1 709 398 vom 23/2. 1925, ausg. 16/4. 1929.) JOH.

A. Messerschmitt, Lugano, *Calciumalkaliphosphate*. Rohphosphat, ein Alkalisulfat u. ein Reduktionsmittel, welches ganz oder teilweise aus CaS besteht, werden zum Sintern erhitzt. Die Auslaugungsrückstände vom LEBLANG-Sodaverf. können als Reduktionsmittel verwendet, Kohle oder Pyrit mitbenutzt werden. (E. P. 306 086 vom 6/2. 1929, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior 15/2. 1928. Zus. zu E. P. 300 961; C. 1929. I. 1602.) KÜHLING.

Jean Charles Seailles, Frankreich, *Tonerde*. Das Verf. des Hauptpatentes Al-haltige Mineralien mit Erdalkalibasen zu calcinieren u. mit W. in Erdalkalialuminate überzuführen, wird mit mehr als 3 Mol. der Base auf 1 Mol. Si oder Al bei Temp. von über 1000° durchgeführt. Die M. zerfällt leicht in W. zu Calciumaluminat aus dem Tonerde in bekannter Weise gewonnen wird. (E. P. 34 231 vom 20/8. 1927, ausg. 3/5. 1929. Zus. zu F. P. 634 430; C. 1928. I. 2860.) JOHOW.

Jean Charles Seailles, Frankreich, *Tonerde*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird mit mehreren Erdalkalibasen gleichzeitig durchgeführt, z. B. mit BaO u. CaO,

von denen CaO in solcher Menge, daß alles Al gebunden werden kann, während BaO in geringerer Menge bis herunter zu nur katalyt. wirksamen Spuren zugesetzt wird. (F. P. 34 239 vom 29/8. 1927, ausg. 3/5. 1929. Zus. zu F. P. 634430; C. 1928. I. 2860.) JOHOW.

Jean Charles Seailles, Frankreich, *Tonerde*. Das Verf. des Hauptpatents wird mit zwei oder mehr Erdalkali- oder Alkalibasen durchgeführt. Z. B. mit einem Gemenge von *Kalk, Baryt, Bauzit* u. Natrium- oder Kaliumcarbonat. (F. P. 34 249 vom 6/9. 1927, ausg. 3/5. 1929. Zus. zu F. P. 634430; C. 1928. I. 2860.) JOHOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxydation von Metallsalzlösungen*. Die Lsgg. werden bei Temp. über 100° einer Druckbehandlung mit O₂ oder sauerstoffhaltigen Gasen ausgesetzt. So wird FeSO₄ in saurer Lsg. bei 120° u. 10 at mit O₂ völlig in Fe^{III}-Salz übergeführt. (F. P. 655 818 vom 11/5. 1928, ausg. 24/4. 1929. D. Prior. 13/5. 1927.) JOHOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasser- und oxydfreiem Magnesiumchlorid*. (Schwz. P. 129 295 vom 29/3. 1927, ausg. 1/12. 1928. D. Prior. 29/5. u. 3/6. 1926. — C. 1928. I. 2119. 1929. I. 1141.) JOHOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasser- und oxydfreien Metallchloriden*. Zu den Roff. nach F. P. 632 503; C. 1928. I. 2119 u. Oe. P. 111549; C. 1929. I. 1141 ist nachzutragen, daß sich in analoger Weise wie wasser- u. oxydfreies MgCl₂ auch *Cerchlorid* bzw. *ZnCl₂* von gleicher Eig. gewinnen lassen. (Schwz. PP. 130 315, 130 316 vom 20/4. 1927, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 29/5. u. 3/6. 1926. Zuss. zu Schwz. P. 129295; vorst. Ref.) JOHOW.

Norddeutsche Affinerie (Erfinder: Heinrich Roscher), Hamburg, *Elektrolytische Raffination von Antimon*. (D. R. P. 476 619 Kl. 40c vom 19/7. 1927, ausg. 21/5. 1929. — C. 1928. II. 2391.) KÜHLING.

Titanium Pigment Co. Inc., St. Louis, übert. von: L. W. Ryan, New York, *Titanverbindungen*. Man führt die Fällung von Ti-Verbb. durch Hydrolyse aus wss., mineral-sauren Ti-Fe-Lsgg. in Ggw. einer organ. Säure (Wein-, Citronen-, Oxal- oder Gallussäure) durch. Es kann auch H₂SO₄ gegenwärtig sein oder die Säuren können in Form ihrer Salze verwendet werden. (E. P. 308 725 vom 25/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 27/3. 1928.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

C. Stürmer, *Über Schmelzglasuren. Äscher*. Äscher sind die Oxydationsprodd. von Pb u. Sn, die als Trübungs- u. Flußmittel in der Glasurechnik verwandt werden. Vf. beschreibt die Ausgangsstoffe u. deren Eignung, die Herst. des Äschers u. seine Eig. (Keram. Rdsch. 37. 359—61. 23/5.) SALMANG.

Gottfried Rose, *Die Durchlässigkeit von Glas für ultraviolette Licht*. Die Durchlässigkeit eines Glases für ultraviolette Licht nimmt mit fallendem Eisengeh. zu. FeO im Glase absorbiert weniger stark als Fe₂O₃. In wss. Lsg. ist die Absorption durch Fe⁺⁺⁺ 100-mal so stark wie durch Fe⁺⁺. Der Rückgang der UV-Durchlässigkeit unter dem Einfluß der UV-Bestrahlung ist auf eine Reoxydation des 2-wertigen Fe zurückzuführen. Auch in wss. Lsg. wird die Oxydation von Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ beschleunigt. Mit Hilfe der Kurven der UV-Durchlässigkeit ist es möglich, in Gläsern mit geringem Fe-Geh., bei denen die fäblichen anorgan. Methoden versagen, Anhaltspunkte für das Verhältnis von Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ zu erlangen. Die Ergebnisse sind durch viele Versuchsreihen belegt. (Sprechsaal 62. 314—17. 333—35. 352—55. 375—77. 2/5. Altenfeld, Thür.) SALMANG.

G. M. Shrum, C. G. Patten und H. D. Smith, *Mitteilung über die Veränderung in der optischen Durchlässigkeit gewisser ultraviolett-durchlässiger Gläser nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht*. (Vgl. PATTEN u. SMITH, C. 1929. II. 529.) Ultraviolett-durchlässige Gläser zeigten unter der Einw. ultravioletter Strahlen Solarisation (Herabsetzung der Durchlässigkeit) u. unter der Einw. von Röntgenstrahlen sowohl Solarisation, als auch Verfärbung. Die Verfärbung konnte durch Erhitzung auf 100° von hinreichender Dauer zum Verschwinden gebracht werden. Die Solarisation konnte durch Erhitzen bis auf 300° aufgehoben werden. Alle Proben zeigten entweder bei Zimmertemp. oder bei erhöhter Temp. Thermoluminescenz; die Aufhebung der Solarisation fällt mit dem Verschwinden der Thermoluminescenz zusammen. Es ist wahrscheinlich, daß die Solarisation auf die photochem. Oxydation von Fe oder anderen Verunreinigungen (vgl. PATTEN u. SMITH, l. c.) zurückzuführen ist, allerdings ist auch

die Möglichkeit photochem. Polymerisationsrkk. nicht auszuschließen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22. Sect. 3. 433—36. 1928. Univ. of Brit. Columbia, Dep. of Physics.)

LESZYNSKI.

W. E. S. Turner, *Einige interessante physikalisch-chemische Phänomene, die durch geringe Beimengungen im Glase verursacht werden.* Na₂SO₄ hat als Glasrohstoff ganz andere Eigg. als Soda. Es erteilt auch dem Glase andere Eigg. Die Verflüchtigung von As tritt meist während des Einschmelzens auf. Diskussion über die Zusammenhänge zwischen der UV-Bestrahlung u. der Oxydationsstufe des Fe im Glase. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 88. 19/4.)

SALMANG.

Michel O. Samsoen, *Untersuchungen über den glasigen Zustand.* In einem Differentialdilatometer wurden bei organ. Gläsern u. anorgan. Gläsern in allen Fällen scharfe Knickpunkte vor Beginn der Erweichung erhalten. Durch viele Verss. bestätigt Vf. den Bestand eines Transformationspunktes der Gläser (vgl. BERGER, C. 1928. I. 835). Das therm. Phänomen geht der Transformation etwa 15—25° voraus, es ist die Temp., bei der die Kühlung beginnen müßte. Diese Temp. scheint nur von der Viscosität abzuhängen, welche 10^{12,7} Poisen beträgt. Vf. hält den glasigen Zustand für einen vom fl. u. vom festen Zustand scharf zu unterscheidenden besonderen Zustand der Materie. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 128. 185—204. März. Ecole Centrale des Arts et Manufactures.)

SALMANG.

J. B. Krak, *Faktoren, welche die Zusammensetzung gewöhnlicher Glaswaren beeinflussen.* Die großen Vorteile des Zusatzes von Al in Form von Feldspat oder von Borax zu Gemengen von Maschinenglas werden aufgezählt u. Versätze angegeben. (Glass Ind. 10. 107—09. Mai. Perth Amboy, N. J. ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co.)

SALMANG.

F. W. Hodkin, W. E. S. Turner und F. Winks, *Der Einfluß des Zusatzes kleiner Mengen von Alkalisalzen auf die Schmelzgeschwindigkeit und die Verarbeitungseigenschaften von Soda-Kalk-Silicagläsern, die aus Scherben erschmolzen wurden.* (Vgl. C. 1929. I. 3024.) Die günstigste Wrkg. hat Soda, demnächst Borax. Sämtliche Alkalisalze üben in geringen Mengen (1—2,5%) einen überraschend günstigen Einfluß auf Schmelzung, Läuterung u. Verarbeitung aus. Solche Schmelzen aus 98—99% Scherben sind unvergleichlich günstiger als die üblichen Schmelzen aus Gemengen oder aus Scherben oder aus Mischungen von beiden. (Journ. Soc. Glass Technol. 13. Transact. 47—56. März. Sheffield, Univ.)

SALMANG.

F. W. Hodkin, H. W. Howes und W. E. S. Turner, *Der Einfluß von Scherben auf die Schmelzgeschwindigkeit und andere Eigenschaften von Sodakalk-Silicagläsern.* (Journ. Soc. Glass Technol. 13. Transact. 25—37. März. Sheffield, Univ. — C. 1929. I. 3024.)

SALMANG.

P. Filossofow und A. Stchepetow, *Zur Frage über den Einfluß des Zerkleinerungsgrades der Magerungsmittel auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Hartporzellans.* Die Korngröße der Magerungsmittel übt keinen Einfluß auf die D. des Porzellans aus. Nur bei grobkörnigen Massen wurde Verminderung des Volumgewichts beobachtet. Die Transparenz wächst mit wachsender Korngröße der Magerungsmittel. Bei grobem Scherbenkorn vergrößert sich die Durchsichtigkeit, bei anderen Magerungsmitteln wurde aber das Gegenteil beobachtet. Die mechan. Festigkeit des Porzellans sinkt erheblich mit wachsender Größe der Quarzkörner, nur wenig bei wachsendem Korn des Feldspats u. bleibt unbeeinflusst von der Korngröße des Scherbens. Grober Feldspat gibt große, kleinstückiger Feldspat kleine Mullitnadeln. Feldspat begünstigt die Mullitldg. Zur Erzeugung hochwertigen Porzellans muß besonders der Quarz fein gemahlen werden. (Keram. Rdsch. 37. 341—45. 16/5. Moskau, Techn. Hochschule.)

SALMANG.

Louis Navias, *Trockengeschwindigkeit einer bildsamen Porzellanmasse bei niederem Druck und Erhitzung.* Die Verss. wurden in einem Glasexsiccator ausgeführt bei Drucken von 0,7, 5, 15 u. 35 cm u. bei 23, 50 u. 65°. In graph. Darst. der Logarithmen der W.-Verluste gegen die Logarithmen der Trockenzeiten ergaben sich geradlinige Beziehungen für die Trockengeschwindigkeit. Die Oberflächentemp. waren immer niedriger als die Temp. im Inneren wegen der an der Oberfläche stattfindenden Verdampfung. Bei Drucken unter 1 mm scheint die Trocknung in einem Zuge vorzugehen, bei höheren Drucken in 2 Abschnitten. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 305—18. Mai. Schenectady, N. Y., General Electr. Co.)

SALMANG.

W. G. Worcester, *Eine Untersuchung über 21 Tone aus Saskatchewan.* (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 360—76. Mai.)

SALMANG.

Otto Bartsch, *Über das Ausdehnungsverhalten einiger quarzhaltiger Tone*. Der Einfluß der Brenntemp. u. der Brenndauer auf die Umwandlung des Quarzes einiger quarzhaltiger Tone wurde untersucht. Kleinkörniger Quarz wandelt sich viel schneller um als grobkörniger. Bei Anwesenheit von Mineralisatoren konnte stets nur Cristobalit festgestellt werden. Tridymit wurde nur in Hafenscherben von sauren Häfen nach langem Gebrauch festgestellt. Durch Zusatz anderer flußmittelreicher Tone läßt sich der Cristobaliteffekt stark vermindern, desgleichen durch Zusatz von Feldspat u. B₂O₃, wenn bestimmte Brennbedingungen innegehalten werden. Als wirksamstes Mittel zur Beseitigung des Cristobaliteffektes bei Tonen mit sehr feinkörnigem Quarz hat sich das Brennen bei Tempp. von 1400—1450° in reduzierender Atmosphäre erwiesen. Bei schamottehaltigen Körpern kann die Umwandlung zu einer Gefügelockerung führen, wenigstens bei schwach gebrannten Körpern. Es wird daher empfohlen, die saure Schamotte für Häfen so zu brennen, daß die Bldg. von Cristobalit vermieden wird. (Glastechn. Ber. 7. 48—61. Mai. Großalmerode. Ver. Großalmeroder Tonwerke.)

SALMANG.

V. Busch, *Die wirtschaftliche Schlämmung geringwertiger Kaoline und Tone*. Angabe von Verff., mit denen die Verarbeitung armer Kaoline durchführbar erscheint. (Keram. Rdsch. 37. 375—80. 30/5. Schnaittenbach.)

SALMANG.

H. N. Clark, *Vergleichende Versuche über monolithische feuerfeste Mörtel*. 3 Mörtel wurden im Laboratorium u. im Betriebe untersucht. (Journ. Amer. ceram. Soc. 12. 330—35. Mai. New York City, Refractory and Engineering Co.)

SALMANG.

Shoichiro Nagai, *Einige neue Moduli und Indices bezüglich der wichtigen hydraulischen Komponenten des Portlandzements*. I. Vf. weist nach, daß die bisher gebräuchlichen Moduli die Eigg. des abbindenden Zements u. seine Festigkeit nicht zu erklären vermögen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 73 B. März.)

SALMANG.

Shoichiro Nagai, *Einige neue Moduli und Indices bezüglich der wichtigen hydraulischen Komponenten des Portlandzements*. II. Vf. schlägt folgende Moduli vor: Kalk-Silicaverhältnis: $l = \frac{\text{CaO} - (1,65 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{SO}_3 + \text{freier CaO})}{\text{SiO}_2 - 0,80 \times \text{unl. Rest}}$

ferner: Kalk-Silica-Molarverhältnis: $m = 1,07 \cdot l$. Molarverhältnis von Tricalciumsilicat zu Dicalciumsilicat = $\frac{\text{Molar-}\% \text{ von } 3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}{\text{Molar-}\% \text{ von } 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2} = \frac{m - 2,00}{3,00 \cdot m}$ (Vgl. C. 1929. I. 2912.)

In einem Dreiecksdiagramm CaO-Al₂O₃-SiO₂ lassen sich die 3 Zementkomponenten zweckmäßig auf folgender Basis eintragen: CaO als Total-CaO — (0,70 SO₃ + freier CaO), SiO₂ als Total-SiO₂ — 0,80 × unl. Rest, Al₂O₃ durch Al₂O₃ + Fe₂O₃. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 73 B—75 B. März.)

SALMANG.

Hans Kühl und **Hans Lorenz**, *Die Kalkbindung durch die Bestandteile des Tonen bei fortschreitender Erhitzung von Zementrohmehl*. Bei der Erhitzung von Zementrohmehl ist bereits die Hälfte des Kalkes neue Verb. mit Ton eingegangen, wenn die letzte CO₂ aus dem Rohmehl entweicht. Der Aufbau der Klinkermineralien erfolgt von den kalkärmeren Verb. fortschreitend bis zu den kalkreichsten Verb. 2 CaO·SiO₂ bildet sich vorwiegend zwischen 1000 u. 1250°. Das Auftreten einer Sinterungsschmelze bei 1250° bewirkt stürm. Kalkbindung, bei welcher die intermediär gebildeten Kalksilicate u. -aluminate in die Klinkermineralien übergehen. Die von Ton bei 1250—1450° gebundenen Kalkmengen sind zu groß, als daß man 2 CaO·SiO₂ als Hauptbestandteil des Klinkers ansehen könnte. Der Verlauf der Kalkbindung steht in Einklang mit der Annahme, daß der Alit eine Mischungsreihe zwischen 3 CaO·SiO₂ u. Jäneckeit bildet oder rechner. eine Mischungsreihe 3 CaO·SiO₂ u. 3 CaO·Al₂O₃. Den Celit sehen Vf. in Übereinstimmung mit JÄNECKE als eine Mischungsreihe aus 2 CaO·Fe₂O₃ u. 4 CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ an. (Zement 18. 604—11. 9/5. Berlin-Lichterfelde.)

SALMANG.

Yosomatsu Shimizu, *Elektrische Untersuchung der Abbindung und Erhärtung schnell erhärtender Zemente*. (Vgl. C. 1928. I. 2530.) Der Vorgang der Abbindung u. Erhärtung von hochwertigen Zementen wurde durch Messung des elektr. Widerstandes derselben verfolgt. In den Leitfähigkeits-Zeitkurven von abbindenden Tonerdzementen wurden 2 Biegungen festgestellt, die der Hydratation des Ca-Aluminats u. des Alumosilicats bzw. Silicats entsprachen. Spezial-Portlandzemente zeigten nur einen Knick, der der Hydratation des Alumosilicats zuzuschreiben ist. Im Portlandzementklinker kommt nach Ansicht des Vf. kein Ca-Aluminat vor. (Science Reports Tohoku Imp. Univ. 17. 1213—25. Concrete 34. Nr. 5. 109—11. Dez. 1928.) Sendai, Japan, Univ.)

SALMANG.

R. Blin, *Praktische Angaben über die Herstellung der hydraulischen Kalke und Zemente*. Beschreibung der Kalksorten u. ihrer Herst. (Technique mod. **21**. 297 bis 301. 15/5.) SALMANG.

F. J. Williams und F. C. Westendick, *Beziehung zwischen der Zeit- und Ausdehnungskurve beim Abbinden von Gips*. Beim Abbinden erfolgt zuerst eine Kontraktion, dann eine Dehnung. Erstere ist auf Auflösung von $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen, wobei Schwindung erfolgt. Sobald die Lsg. gesätt. ist, krystallisiert das Dihydrat aus unter Dehnung. Die erste Schwindung verursacht Ausfüllung der feinsten Porenräume durch die Masse. Die Lsg. des Hemihydrats entbindet, die Krystallisation des Dihydrats bindet Wärme. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 377—81. Mai. Alfred, N. Y., School of Clayworking.) SALMANG.

Luz David, *Über neuere Erfahrungen in der Betonherstellung*. Es wird auf den Einfluß der Methode der Abmessung der Rohstoffe u. der möglichen Fehler bei der Siebung sowie ungeeigneter Zuschläge hingewiesen. (Tonind.-Ztg. **53**. 701—03. 16/5.) SALMANG.

M. Genel, *Druckfestigkeit, Biegefestigkeit des Betons bei verschiedenen Wasser-Zementfaktoren, Feinheitmoduli und größte Korngrößen*. Es wird neues experimentelles Material für die bekannten Tatsachen angeführt, daß die Festigkeit von W.-Zementfaktor u. Kornmoduli tiefgreifend beeinflußt wird. (Beton u. Eisen **28**. 184—88. 20/5.) SALMANG.

Richard Grün, *Betonschutz durch Anstriche*. Vf. arbeitete eine Reihe techn. Prüfverf. aus, die es gestatten, alle chem., physikal. u. Witterungseinflüsse planmäßig zu erfassen. Die Prüfergebnisse von 31 Anstrichen werden angegeben. (Tonind.-Ztg. **53**. 699—701. 16/5.) SALMANG.

Fred Weigel, *Prüfung von Beton auf Absorption*. Beschreibung einer einfachen Vorr. zur Prüfung der W.-Aufnahmefähigkeit eines Steines unter Druck. (Concrete **34**. Nr. 5. 35—37. Mai. Knoxville, Tennessee, Southern Cements Products Co.) SALM.

A. E. R. Westman, *Die Vorhersage der praktischen Verwendbarkeit aus Laboratoriumsversuchen*. Besprechung der Fehlerquellen durch ungeeignete Prüfmethode u. durch Schwankungen in der Güte des Materials. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 319—29. Mai. Univ. of Illinois.) SALMANG.

M. Köhn, *Eine neue Methode zur Korngrößenbestimmung bei keramischen Untersuchungen*. Die in der Bodenkunde bewährte Pipettanalyse wird auf keram. Rohstoffe übertragen. Mittels eines Pipettapparats wird aus verschiedenen Tiefen einer Suspension Probe genommen u. der Trockenrückstand bestimmt. Da die Tauchtiefe der Pipette u. die Fallzeit der Teilchen bekannt ist, kann die mittlere Korngröße berechnet werden. (Keram. Rdsch. **37**. 380—82. 30/5. Tonind.-Ztg. **53**. 729—31.) SALMANG.

Otto Krause und Werner Kiel, *Bemerkungen zur quantitativen Trennung und Bestimmung von Kieselsäure und Tonerde in der technischen Silicatanalyse*. Vf. prüften die Methode einmaliger SiO_2 -Fällung u. Restbest. der SiO_2 durch Abrauchen des Al_2O_3 -Nd. mit HF nach. Es wurde bestätigt, daß die mit Al u. Fe ausgefallte SiO_2 quantitativ verflüchtigt werden kann. Diese mitgeschleppte SiO_2 wird durch NH_3 für techn. Zwecke quantitativ gefällt. (Ber. Dtsch. keram. Ges. **10**. 257—60. Mai. Freiberg., Sa., Porzellanfabrik Kahla.) SALMANG.

Edward Schramm, *Eine Sandstrahlprüfmethode für Glasuren*. Die Härte von Glasuren läßt sich hiermit gut erproben. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 356—59. Mai. Syracuse, N. Y., Onondage Pottery Co. Lab.) SALMANG.

Oskar Lecher, *Verfahren zur Untersuchung feuerfester Silica- und Schamottesteine auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff geschmolzener Schlacken oder Glasflüsse*. Vf. hat folgendes Verf. zur Prüfung von Steinen auf Schlackenangriff ausgearbeitet: Aus den Steinen werden Würfel von 44 mm Kantenlänge hergestellt, die in einem unten gelochten Schamottetiegel (Frittetiegel) erhitzt werden. Dabei läßt man den angreifenden Stoff (Glasmenge, Schlacke, Glas o. dgl.) über die Würfel laufen, wobei immer auf Bedeckung derselben gesehen wird. Die Betriebsverhältnisse werden so am besten nachgeahmt oder können nach Wunsch z. B. durch Veränderung der Gasatmosphäre oder Strömungsverhältnisse herbeigeführt werden. Die Korrosion der Würfel ist dann ein Maß für den Angriff. (Sprechsaal **62**. 390—92. 30/5. Cottbus, Lausitzer Industrielab.) SALMANG.

J. Stanton Pierce und W. C. Setzer, *Bestimmung von Eisen- und Aluminiumoxyden, Magnesiumoxyd und Calciumoxyd in Portlandzement. Schnellmethode*. Da die Hydroxyde von Fe u. Al in genau neutralen Lsgg. beide unl. sind, wird die Fällung

bei dem pH-Wert 7 unter Zuhilfenahme von Bromothymolblau vorgenommen. Die Hydroxyde werden filtriert, gewaschen, wieder gel., gefällt u. wie üblich bestimmt. Trinitrobenzol gibt in gesätt. Ca(OH)₂-Lsgg. tief ziegelrote Färbung. Man fällt Mg(OH)₂ durch carbonatfreies Alkali in Ggw. von Trinitrobenzol, filtriert Mg(OH)₂ ab, wäscht aus, löst in überschüssiger Normalsäure u. titriert deren Überschuß zurück, wobei Dimethylaminoazobenzol als Indicator gebraucht wird. Aus dem Filtrat von Mg(OH)₂ wird Ca durch Soda gefällt, in überschüssiger Säure gel. u. der Überschuß mit Dimethylaminoazobenzol als Indicator zurücktitriert. Es werden genaue Ausführungsbestimmungen gegeben. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 25—26. 15/1. Georgetown, Kentucky, Georgetown College.) SALMANG.

Jules Alexis Faut, Frankreich, *Glasieren*. Portlandzement, Schlackenzement, ein Farbstoff u. ein in W. u. A. unl. organ. Stoff, vorzugsweise das Schwermetallsalz einer Fettsäure, werden innig gemischt, gesiebt, die Mischung mit W. zum Brei angerührt u. auf den zu emaillierenden Gegenstand aufgetragen. Die Erzeugnisse werden zwecks Umwandlung von vorhandenem Ca(OH)₂ in CaCO₃, gegebenenfalls nach Behandlung mit einer wss. Lsg., welche ein l. Carbonat u. Silicat enthält, bei 10—20° mit CO₂-haltiger Luft behandelt. (F. P. 655 921 vom 29/10. 1927, ausg. 25/4. 1929.) KÜHLING.

J. E. Thornton, St. Brelade, Jersey, *Nicht splitterndes Glas*. Man vereinigt zwei Glasscheiben, die mit einer stark klebenden Schicht überzogen sind, mit einer zweckmäßig erweichten Schicht aus Celluloseacetat durch Pressen. Die stark klebende Schicht wird durch Überziehen mit einer Lsg. von Gelatine u. Celluloseacetat in Essigsäure u. Aceton hergestellt; das Glas wird vorher gereinigt u. gewünschtenfalls durch HF oder Wasserglaslg. geraut. Die Kanten werden durch Eintauchen in eine Lsg. von Gelatine u. Celluloseacetat in Essigsäure u. Aceton geschlossen. (E. P. 308 117 vom 25/5. 1928, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.

J. E. Thornton, St. Brelade, Jersey, *Nicht splitterndes Glas*. (Vgl. vorst. Ref.) Man vereinigt zwei Glasscheiben, die mit einer fest haftenden dünnen Schicht aus Gelatine, der etwas Chromalaun oder Bichromat u. erforderlichenfalls Essigsäure zugesetzt ist, mit einer stärkeren Schicht aus Gelatine durch Pressen in der Wärme. Vor dem Aufbringen der dünnen Gelatineschicht kann das Glas durch Behandeln mit Wasserglaslg. oder HF geraut werden. Die Kanten der zusammengesetzten Scheibe können durch Eintauchen in eine Lsg. von Celluloseestern u. Gelatine in Essigsäure u. Aceton geschlossen werden. (E. P. 308 119 vom 29/5. 1928, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.

Otto Friedrich Honus, Marienberg, *Herstellung von tonerde- bzw. eisenoxydreichem Zement oder Barytzement neben schwefliger Säure*, 1. dad. gek., daß an Stelle von Bauxit tonerdereicher Gips verwendet wird, welcher nach Zusatz von Haldenschiefer (Kohlenschiefer), Ton oder Raseneisenerz wieder geschmolzen wird. — 2. dad. gek., daß tonerdereicher Gips mit schwefelhaltigen Bariumverb., welche SiO₂ u. Al₂O₃ enthalten, oder, wenn diese fehlen, nach Zusatz von Tonerdesilicat u. Kiesabbrand niedergeschmolzen wird. — Die Erzeugnisse sind den Schmelzzementen gleichwertig, aber erheblich billiger. (D. R. P. 477 270 Kl. 80b vom 1/4. 1926, ausg. 4/6. 1929. Tschechoslow. Prior. 20/4. 1925.) KÜHLING.

Soc. pour l'Exploitation des Procédés Petrus, Paris, übert. von: **L. Perrin und B. Tuscher**, Genf, *Zement*. Fein gemahlener Puzzolan, dem gegebenenfalls etwas Na₂CO₃, K₂SO₄ oder BaCl₂ zugesetzt wird, oder fein gemahlene Hochofenschlacke, Portlandzement u. fein verteilter CaO werden, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas CaSO₄, gemischt. (E. P. 305 170 vom 28/1. 1929. Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 1/2. 1928.) KÜHLING.

Robert de Luce, Los Angeles, V. St. A., *Zement*. Mischungen von CaO, Al₂O₃ u. Feldspat o. dgl. werden unter lebhaftem Durchrühren mittels Dampfes u. hohen Drucks 2—6 Stdn. lang auf Temp. von mehr als 100°, zweckmäßig 200—250°, erhitzt, der kaliumfreie unl. Anteil des Erzeugnisses wird abgefiltert, bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt u. gemahlen. (A. P. 1 713 172 vom 11/1. 1927, ausg. 14/5. 1929.) KÜHLING.

Louisville Cement Co., Louisville, V. St. A., *Brennen von Kalkstein und Zement*. Beim Glühen von Kalkstein u. natürlichem Zementgestein im Drehofen werden die Rohstoffe u. die Heizgase im Gleichstrom durch den Ofen geführt u. am Austragsende des Ofens eine größere Schichtdicke des Brenngutes erhalten als am Eintrittsende. Wird ein Vorwärmer verwendet, so durchläuft das Brenngut diesen im Gegenstrom zu den Heizgasen. (E. P. 306 856 vom 21/10. 1927, ausg. 28/3. 1929.) KÜHLING.

Soc. Lap und J. C. Seailles, Paris, *Geformte Massen*. Hydraul. Stoffe werden mit einer Fl. oder einem ausreichend feuchten Brei gemischt, die Massen in Formen gefüllt u. in diesen zwecks Entfernung von Luftblasen schnell wiederholten Erschütterungen ausgesetzt. Überschüssige Fl. wird bei Verwendung flüssigkeitsdichter Formen abgossen oder läuft bei gelochten Formen, freiwillig ab. Vor dem Abbinden werden die Gegenstände aus den Formen entfernt. (E. P. 307 638 vom 23/3. 1928, ausg. 4/4. 1929.)

KÜHLING.

Joshio Ueybara, Formosa, *Anstrichmittel für Betonmauern*. Z. B. werden 3 Teile fein gemahlene NaOH u. 6 Teile Na₂S mit 2,6 Teilen W., 30 Teilen FeSO₄ u. 8 Teilen Scheröl gut verrührt, bis das Scheröl emulgiert ist u. sich eine schwarze klebrige M. gebildet hat. Durch Anrühren derselben mit der 50-fachen Menge W. erhält man eine einheitliche Emulsion, die zum Bestreichen der Betonformbretter dient. Durch ihre Verwendung wird erreicht, daß sich die Bretter leicht u. ohne Beschädigung vom geformten Beton abnehmen lassen. (Japan. P. 79 175 vom 26/5. 1928, ausg. 19/12. 1928.)

IMADA u. RADDE.

Flintkote Co., Boston, übert. von: **Albert Lewis Clapp**, Danvers, Massachusetts, *Herstellung von Dachschindeln*. Man vermischt in einem Holländer harte Asbestfasern mit Zellstoff, Farbstoffen u. wasserdichtmachenden Mitteln in W., versetzt mit einem Bindemittel u. gibt dann ein Fallungsmittel zu; hierauf wird auf der Papiermaschine geformt u. getrocknet. (Can. P. 270 963 vom 16/5. 1924, ausg. 24/5. 1927.)

Emilio Damour, Cours de verrerie professé au Conservatoire national des arts et métiers. Première partie. La Chimie du verre. Paris et Liège: Ch. Béranger 1929. (VIII. 194 S.) 4°.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

C. Dreyspring, C. Krügel und R. Pantke, *Über die Wurzellöslichkeit der Phosphorsäure des Super-, Neutral-, Reform- und Alger-Phosphats*. Keimpflanzenverss. mit Gerste nach NEUBAUER. Untersucht wurden Superphosphat, Reformphosphat, tschech. „Neutralphosphat Heller“, Phosphate activé“, weicherdiges Algerrohphosphat, alle durch ein „100-Maschensieb“ getrieben. Die P₂O₅-Gaben pro Keimchale waren: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 u. 80 mg in 4—6 Parallelen; Ernte nach 18 Tagen. Vom 9. Tage an traten Schädigungen ein bereits durch 30 mg „Super-“, 40 mg französ. Neutralphosphat, 50 mg tschech. Neutralphosphat. Die Rk. in den „Supergefäßen“ lag zwischen p_H 5,4—5,8, die der Neutralphosphate bei p_H 6,0—6,3. Vff. folgern daraus, daß die Schädigung nicht durch die saure Rk., sondern durch einseitige Aufnahme von P₂O₅ hervorgerufen wird. Das Verhältnis der Wurzellöslichkeit von Superphosphat zu französ. Neutral-, zu tschech. Neutralphosphat, Reformphosphat, Algerphosphat ist abgerundet 10:7:5,5:2:1. (Superphosphate 2. 61—69. 81—89. April. Hamburg-Horn, Vers.-Stat.)

TRÉNEL.

—, *Die Verwendung von Gaswasser als Dünger. Fesländische Versuche*. Zus. u. Eigg. des Gaswassers wie der einzelnen Verb., Vorbereitung für die Verwendung zum Düngen, verwendbare Mengen u. Ernteergebnisse bei Gras, Getreide, Kartoffeln, Gemüsen, Radieschen u. Rüben, Frucht bäumen u. Rosen sowie in Gewächshäusern, antisept. Eigg. (Gas World 90. 473. 4/5.)

WOLFFRAM.

J. Garola, *Beitrag zur Kenntnis des Kalibedarfs von Mohn*. Der Mohn entzieht dem Boden etwa 600 kg KCl je ha jährlich. (Ann. Science agronom. Française 46. 169—75. März/April. Stat. Agron. de Chartres.)

TRÉNEL.

Karl Beinert, *Erfahrungen und Erfolge auf dem Gebiete der Stallmist-Heißvergärung (Edelmistbereitung)*. Krit. Literaturbesprechung mit prakt. Hinweisen. (Ztschr. Spiritusind. 52. 169—71. 23/5.)

TRÉNEL.

Kuhnert, *Die Rolle des Stickstoffdüngers bei der Versorgung der Fischeiche mit Kunstdünger*. Der Aufsatz betont die Bedeutung des N für oben genannten Zweck. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 8. 202—05. April.)

TRÉNEL.

J. Weigert und F. Fürst, *Über die Verwertung steigender Stickstoffgaben durch verschiedene Sorten von Winterroggen*. 10-jährige Verss. auf N-armen, kalkhaltigen leichten Sandböden über Hochterrassenschotter, Höhenlage 514 m über N.N. Rk. neutral. In den ersten 3 Jahren wurden die Nährstoffe in steigenden Gaben gegeben, später zu einer K-P-Grunddüngung steigende N-Gaben (bis 85 kg N/ha). Im ersten Versuchsjahr wurden Rhenaniaphosphat, KCl, Kalkstickstoff (im Herbst), (NH₄)₂SO₄

(im Frühjahr), in den folgenden Jahren Thomasmehl, KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (im Frühjahr) verabreicht. Die N-Wrkg. trat gewöhnlich Anfang April in Erscheinung. Der Eintritt der Blüte u. der Reife wurde nur unwesentlich beeinflusst. „Schrickers“ u. „Petkuser“ erwiesen sich als am stärksten „lagerfest“. Diese beiden Sorten zeigten sich auch am dankbarsten für die N-Düngung. Die Landsorten nutzten höhere N-Gaben schlechter aus als die Zuchtsorten. Die Unterschiede prägten sich in den Körnererträgen stärker aus als in den Stroherträgen. Das Tausendkorngewicht wurde zunächst erhöht, ging in späteren Jahren jedoch wieder zurück. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 8. 161—202. April. München, Landesanst. für Pflanz.) TRÉNEL.

Densch, Steinfatt und Günther, *Ein Düngungsversuch mit Natronsalpeter, Chilesalpeter und Jod zu Möhren*. Vff. gaben 1—2 mg KJO_3/kg . Die Möhren wurden durch die J-Gabe schwer geschädigt, die Krautentw. dagegen günstig beeinflusst. Das zugeführte J wurde fast restlos in der Pflanze wiedergefunden. Zwischen Natron- u. Chilesalpeter jedoch ergeben sich keine Unterschiede. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 8. 205—11. April. Landsberg a. W., Inst. f. Bodenkd.) TRÉNEL.

Kurt Nehring, *Der Einfluß der Bodenreaktion auf die Umsetzungen der verschiedenen Stickstoffverbindungen im Boden und auf ihre Ausnutzung durch die Pflanzen*. Verss. auf humosem, sandigen Lehm, der künstlich durch H_2SO_4 bzw. NaOH auf pH 4, 4,5, 5, 6, 7 u. 8 gebracht wurde; mit Gerste u. Nitrifikationsverss. auf 3 natürlichen Böden von der Rk. pH 5,0—7,6 mit Gerste u. Hafer. Untersucht wurden folgende Düngemittel: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, „Kalkstickstoff“, „Leunaphos“ u. „Nitrophoska“ (mit 16,8% N). Die Ertragskurven der Gerste zeigen zwei Maxima (bei pH 5 u. pH 7), den Angaben von OSWALD u. O. ARRHENIUS entsprechend. Bei stark alkal. Bodenrk. (pH 8) gibt $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ den höchsten Ertrag, das gleiche gilt für Kalkstickstoff, während $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ bei pH 7 am besten wirkt. „Leunaphos“ u. „Nitrophoska“ wirken auf sauren Boden ungünstig; die Salpeterarten entfalten ihre günstigste Wrkg. zwischen pH 5—6. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, „Leunaphos“, „Nitrophoska“ erwiesen sich als physiolog.-sauer, die Salpeterarten als physiolog.-alkal. Beim $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ u. „Kalkstickstoff“ unterscheidet Vf. 2 Phasen; er glaubt, daß beide zunächst alkalisierend, später infolge Umwandlung ansauernd wirken; im Endeffekt ist der Harnstoff physiolog. sauer, der „Kalkstickstoff“ jedoch schwach alkal. Die Nitrifikation in Böden saurer als pH 5 ist gering, bei pH 6,2 stark verzögert u. erst oberhalb pH 6,5 ungehindert. Bei säureunempfindlichem Hafer ist die Wrkg. der verschiedenen N-Dünger durch die Bodenrk. nicht beeinflusst, während die säureempfindliche Gerste deutlich in ihrer Ausnutzung der verschiedenen N-Dünger von der Rk. des Bodens abhängig ist: In Böden saurer als pH 6,5 werden von der Gerste die Salpeterverb., in Böden alkalischer als pH 6,5 jedoch die NH_4 -Verb. besser ausgenutzt. (Landwirtschl. Jahrbch. 69. 105—48. Königsberg, Univ.) TRÉNEL.

Robert C. Williams, *Laboratoriumsverfahren zum Messen der relativen Adhäsionskraft fungiciden Staubs*. Zur Prüfung der Adhäsionskraft von Schwefelstaub wurden 10 mit Schellack überzogene Objektträger unter einer Glasglocke durch Einblasen mit einem Zerstäuber bestäubt. Die Proben wurden kondensiertem Wasserdampf ausgesetzt, 10-mal in W. getaucht, getrocknet u. gewogen. Der abgewaschene S wurde abfiltriert, getrocknet u. in CCl_4 gel. zur Best. fremder Substanzen. Die Resultate ergaben gute Übereinstimmung mit Feldverss. Eine Reihe Verss. wurde in gleicher Weise mit Apfelblättern vorgenommen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1. 81—82. 15/4. Wooster, Ohio.) JUNG.

Walther Kubiena, *Verfahren zur abgekürzten mechanischen Bodenanalyse mit einfachen Behelfen*. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 4. 313—16. 15/5. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) TRÉNEL.

K. Utescher, *Chemische Bodenanalyse und Molekularverhältnis*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. II. 931.) Auch bei im humiden Klima (Schottland) entstandenen Böden hat sich das Verf. der Preuß. Geol. Landesanst. bewährt. Der Auszug des Bodens mit kochender konz. HCl kann durch schwächere Agentien nicht ersetzt werden, wenn es darauf ankommt, die verwitterten Silicate aufzuschließen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 13. 265—73. Preuß. Geol. Landesanst.) TRÉNEL.

Max Trénel, *Ein einfaches, tragbares Gerät zur elektrometrischen Bestimmung der „Wasserstoffionenkonzentration“, insbesondere der Bodenreaktion*. (Mitt. Laborat. Preuß. Geol. Landesanstalt 1926. Nr. 6. 1—19.) TRÉNEL.

Árpád Ráth, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung für die Beurteilung des Kalkzustandes der Böden zwischen Donau und Theiß*. Die Messung der [H⁺] des Bodens ist nicht immer ein zuverlässiges Kriterium für dessen Kalkzustand bzw. dessen zur Sättigung erforderlichen Kalkbedarf, da bei dem untersuchten Gebiete auch auf Böden mit bereits erheblicheren hydrolyt. Aciditäten u. sonstigen Anzeichen für Kalkbedürfnis, nur ganz schwach saure, neutrale oder zuweilen auch schwach alkal. Rkk. in wss. u. sogar in n. KCl-Aufschlammung gemessen wurden. (Mezőgazdasági-Kutatások 1. 121—26. Nov./Dez. 1928. Kecskemét, Agrochem. Inst. d. Landwirtschaftskammer.) SPETER.

Eugen Becker, *Vergleichende Untersuchungen und Versuche mit verschiedenen Methoden für Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses der Böden an Phosphorsäure und Kali*. Vf. vergleicht die Methoden nach LEMMERMANN, NEUBAUER u. SIGMOND, u. glaubt, den Methoden von NEUBAUER u. SIGMOND den Vorzug geben zu können. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 13. 274—93. Budapest, Techn. Hochschule.) TRÉNEL.

Franz Wohack, *Zur Bestimmung des Kalkbedarfes von Ackerböden*. Vf. hat das Verf. von GEHRING-WEHRMANN insofern abgeändert, als er nur kleine Mengen Boden u. Fl. anwendet u. dadurch in 5 Stdn. die Auslaugung mit NaCl-Lsg. durchführt. Vf. verwendet 5 g Boden u. 20 ccm 1-n. NaCl-Lsg. u. arbeitet bei 90°. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 239—40. 15/4.) TRÉNEL.

Soc. l'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude und E. Urbain, Paris, *Düngemittel*. Gemenge von KCl u. NH₄Cl werden mit erheblich mehr als der äquivalenten Menge H₃PO₄ auf Temp. bis zu 260° erhitzt u. das nun chlorfreie Erzeugnis wird bei etwa 150° mit NH₃ behandelt, bis 1 oder 2 Wasserstoffatome der H₃PO₄ durch NH₄ ersetzt sind. Die entwickelte HCl wird zur Umwandlung von Ca₃(PO₄)₂ in CaHPO₄ verwendet. (E. P. 305 132 vom 18/1. 1929, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 31/1. 1928.) KÜHLING.

Hermann Bollmann und Bruno Rewald, Hamburg, *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 1. dad. gek., daß den Lsgg. zur Erhöhung der Haftfestigkeit auf den Pflanzen u. zur besseren Emulgierung Phosphatide pflanzlichen oder tier. Ursprungs, gegebenenfalls unter Alkalizusatz, zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß ölhaltige Phosphatide verwendet werden. — 3. dad. gek., daß die Mischung einen geringen Alkalizusatz erhält. — Z. B. werden 3 Tle. *Pflanzenlecithin* u. 10 Tle. Na₃AsO₄ in 97 Tln. W. gel. u. das Ganze wird kräftig durchmischt. — Oder man löst 1 Teil aus *Sojabohnen* gewonnene *Phosphatide* mit 35% Ölgeh. unter schwachem Erwärmen in 100 Tln. W., gibt hierzu etwas NH₃ u. 20 Tle. *Schweinfurtergrün*. Beim Umrühren wird eine haltbare, zum Bespritzen von Pflanzen geeignete Emulsion erhalten. (D. R. P. 476 293 Kl. 451 vom 8/12. 1927, ausg. 13/5. 1929.) SARRE.

Arnold Nesbitt Mac Nicol, Melbourne, Australien, *Arsenhaltige Seife*. Man mischt *Wollfett* mit Alkalihydroxyd u. Alkaliarsenit u. emulsiioniert das erhaltene Gemisch. Man kann dieser Mischung geringe Mengen (1—3%) von Schutzkolloiden, wie Protein, Gelatine, Casein, Hausenblase oder Stärke zufügen. (A. P. 1 711 503 vom 21/6. 1923, ausg. 7/5. 1929. Aust. Prior. 7/7. 1922.) ENGEROFF.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung eines insbesondere zur Schädlingsbekämpfung geeigneten Gemisches von Blausäure und einem Reizstoff*. (D. R. P. 476 427 Kl. 451 vom 23/5. 1926, ausg. 18/5. 1929. — C. 1929. I. 2228.) SARRE.

Gustave E. Benschel, Spreckels, V. St. A., *Unkrautvertilgungsmittel*, bestehend aus einer salzsauren Lsg. von *Arsenrichlorid*, Ferro- oder Ferrisulfat u. Säureschlamm, stammend von der Behandlung von Mineralölen mit Säuren. — Man löst As₂O₃ in überschüssiger Salzsäure unter Erwärmen u. gibt *Eisensulfat*, vorzugsweise FeSO₄, u. Säureschlamm hinzu. Das Mittel wird vor der Anwendung mit 9 Tln. W. verd. (A. P. 1 657 062 vom 28/12. 1925, ausg. 24/1. 1928.) SARRE.

Bibliographie der Pflanzenschutzliteratur. Das J. 1928. Bearb. von Hermann Morstatt. Berlin: P. Parey, J. Springer 1929. (IV, 251 S.) 4°. nn. M. 13.50.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. S. Parsons, *Selective Flotation von Blei-Zinkerzen in Kanada*. 7 verschiedene Erzsorten wurden mit den den Erzvorkk. entsprechenden Flotationsmitteln auf-

gearbeitet. Die Zus. der Erze, der Flotationsmittel u. das Ergebnis der Verss. sind ausführlich wiedergegeben. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 158—61. 5/1. Kanada, Dep. of Mines.)

WILKE.

Bureau of Mines, *Eine neue Richtung der Erzaufbereitung*. Das grobe Sandflotationsproblem ist im Michigan-Cu-Distrikt gel. worden. Sie schließt die Flotation des groben Gesteins mit darauffolgender Klassifizierung u. Tafelkonz. ein. Die Flotation entfernt die feinen u. mittelfeinen Mineralkörner. Der Überfluß des Klassierers ist Abfall. Metallurg. u. ökonom. soll das Verf. sehr vorteilhaft sein. Beispiele lassen erkennen, daß es auch mit gleichem Erfolg bei Erzen anderer Bezirke angewandt werden kann. Dieses Verf. erfordert keine Flotation zur Wiedergewinnung unverhältnismäßig großer Mineralkörner, noch sind Tafeln zur Gewinnung des Schlammes u. der feinsten mineral. Bestandteile, die nicht der Schwerkraft unterliegen, notwendig. Auch eines Klassierers zur vollständigen Entschlammung bedarf man nicht. (Journ. Franklin Inst. 207. 416. März. Moscow [Idaho], Bureau of Mines.)

WILKE.

Richard Franchot, *Hochofentheorie. Beobachtungen an Louthian Bells Untersuchungen*. Der Einfluß der Theorien von BECC u. JOHNSON, die Frage der Erzred. u. des maximalen möglichen CO₂-Verhältnisses sowie die Wärmebeziehungen bei der Erzred. u. die Beziehung des Lösungsverlustes zur Brennstoffenergie werden zuerst behandelt. Es wird dann ein Vergleich des LOWTHIAN BELL-Schmelzens von calciniertem Clevelanderz u. des Schmelzens bei Süd-Chicago, das von MATHESIUS beschrieben wurde, angestellt, woraus sich der Fehler der Red.-Gleichgewichtstheorie beim Erklären des hohen Koksverhältnisses u. niedriger Wirksamkeit ergibt. Die augenblickliche Form der Red.-Gleichgewichtstheorie scheint wie folgt zu sein: Wegen Mangel an Zeit, geringer Berührung zwischen Gas u. Erz usw. ist ein beträchtlicher Gasüberschuß über das Gleichgewicht notwendig, u. auch mit diesem nun angewandten großen Gasüberschuß gelangt ein bemerkenswerter Teil des Erzes in den Herd u. bringt diesem so viel Red.-Arbeit, daß ein beträchtlicher Teil der dem Herd zur Verfügung stehenden Wärme absorbiert wird. Hierdurch wird der relativ hohe Verbrauch an Koks u. Luft mit dem folgenden Gasüberschuß bewirkt. Vf. weist wegen der weiteren Erklärung dieser Vorgänge auf die N₂-Hypothese hin, die nach seiner Ansicht auf Tatsachen aufgebaut ist u. eine zufriedenstellende Erklärung des Hochofenverh. gibt. Danach wird die durch die Luftverbrennung in dem Herd entwickelte Wärme durch N₂-Bindung vermindert, die verfügbare Verbrennungswärme für Hochtemperaturarbeit durch diesen Vorgang stark begrenzt u. dementsprechend ist eine größere Koksmenge zur Arbeitsleistung als sonst notwendig. Die einzige Entgegnung, die bisher dieser Hypothese gemacht worden ist, besteht darin, daß Messungen der Cyanidkonz., die an einem Hochofen im Süden gemacht worden sind, keine größeren Mengen Cyanid-dämpfe in den Herdgasen zeigen. Die bei diesen Verss. angewandte Methodik war jedoch fehlerhaft. Vf. gelang es in Gasen, die durch die Schlackenspur nach dem Eisengießen gingen, 2—9 lbs KCN auf 1000 Kubikfuß Gas nachzuweisen, was eine kräftige Stütze der oben erwähnten N₂-Hypothese ist. (Iron Coal Trades Rev. 118. 565. 603—04. 26/4.)

WILKE.

A. L. Boegehold, *Der Hochofengang beeinflusst die Qualität des Roheisens und der Gußstücke*. Die Unters.-Methode bestand darin, daß eine Reihe physikal. Prüfungen von Gußeisen derselben Analyse gemacht wurden, die unter ähnlichen Bedingungen aus Roh-Fe derselben chem. Zus. in verschiedenen Zeiten aus verschiedenen Öfen erhalten wurden u. deren Hochofengeschichte so vollständig wie nur möglich bekannt war. Die Änderungen in den Eigg. der Gußeisen werden als Anzeichen für Unterschiede in der Qualität des benutzten Roheisens gewertet. Die Zus. war etwa wie folgt: 3,00—3,30% C, 2,25—2,35% Si, 0,55—0,75% Mn, maximal 0,10% S u. maximal 0,20% P. Da das Roheisen Gegenstand der Unters. war, mußte besondere Sorgfalt auf genaue Einhaltung der Kupolofenbedingungen verwendet werden, damit alle Variablen möglichst konstant blieben. Zuerst wird gezeigt, daß der Koks sehr verschieden ist u. seinerseits das Roheisen stark beeinflusst. Die Wassermenge, die als Windfeuchtigkeit eingeführt wird, ist ebenfalls von Bedeutung. An einem Beispiel wird gezeigt, daß die Schwankungen bis 550% (auf 1 lb Fe bezogen) betragen. Dieser Faktor ist durch seinen Einfluß auf den Koksverbrauch u. die Wärmeentw. wichtig. Die größte Wassermenge bei 11 Chargen wurde zu 121,6 lbs auf 1 t Fe festgestellt, aber unter bestimmten Bedingungen kann sie leicht bis auf 200 lbs steigen. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, wenn die Strukturen der Roheisen trotz gleicher chem. Zus. unterschiedlich waren. Hohe Feuchtigkeit des Kupolofenwindes

beim Herstellen der Gußstücke ruft eine stärkere Wrkg. beim Schalenenguß hervor. Keine niedrigen Werte für diese Wrkg. konnten bei hoher Feuchtigkeit erhalten werden. Es wird angenommen, daß der Oxydationsgrad des Roh-Fe im Hochofen u. des Graugusses im Kupolofen eine wichtige Ursache der Bldg. von weißem Fe ist, aber dies konnte nicht untersucht werden. Bei niedrigem Feuchtigkeitsgehalt des Windes können noch andere Einflüsse eine starke Wrkg. beim Schalenenguß hervorrufen. Aus den weiteren Verss. geht hervor, daß die Feuchtigkeit scheinbar der wichtigste der Einflüsse ist, der den gebundenen C bestimmt. Im Roheisen gelöste Oxyde, die auf unvollständige Red. des Erzes zurückzuführen sind, wachsen mit der Schnelligkeit des Erzdurchsatzes an u. vermindern so die Größe der Lunker oder der Schwindhohlräume im Gußstück. Hierdurch ist also einwandfrei erwiesen, daß die Betriebsbedingungen im Hochofen noch im Gußstück des Kupolofens ihren Einfluß zeigen. Der Kontrolle usw. wegen ist schnell brennbarer Koks u. Anwendung von viel Luft wünschenswert. Die Qualität des Kokes hat nach vorigem einen Einfluß auf die Schnelligkeit des Durchsatzes im Hochofen, der die Produktionsmenge des Roheisens bestimmt, auf die Zeit des Erzes im Ofen, was die Schwinderscheinungen des Fe beeinflusst, auf die Höhe der zugeführten Luft je t hergestellten Fe u. auf die Wassermenge je t hergestellten Fe, die durch den Ofen geht. Die maschinelle Bearbeitbarkeit wird durch die Entfernung des W. aus dem Winde verbessert. Gut desoxydiertes Roheisen ergibt Gußeisen, das sich besser bearbeiten läßt. Gußeisen von demselben Roheisen u. unter gleichen Bedingungen im Kupolofen lassen sich besser bearbeiten, wenn sie weicher sind. Zum Schluß werden die Härte, Zugfestigkeit u. spezif. D. eingehender erörtert. (Foundry 57. 322—25. 330. 388—92. 421—25. 15/4. 1/5. 15/5. Detroit, General Motors Corp.)

WILKE.

Iron and Steel Institute, Erster Bericht über Hochofenwerk und -praxis. Bei der modernen Hochofenarbeit müssen 3 Punkte erreicht werden: Gleichmäßigkeit in der Qualität des Prod., maximale Ökonomie in der Produktion u. maximales Ausbringen in der Zeiteinheit. Dabei müssen 15 Punkte stets beobachtet werden, die dann insgesamt einen guten Betrieb gewährleisten: Auswahl der Rohmaterialien, Herrichtung der Materialien, mechan. Bewegungen der Materialien, Ofenchargieren u. Aufsatzverteilung, innere Ofenauskleidung, Heißwindöfen, Gasreinigung u. -vorwärmung (trockne Filtration, Wassersprühwaschen u. elektr. Reinigung), Gasbrennen u. überschüssiges Gas, Windeinrichtung, Krafteinrichtung, trockner Wind, Roheisenguß, allgemeine Anlage des Werkes, Benutzung der Anzeigegeräte in Verbindung mit dem Gang des Hochofens u. O₂-Anreicherung des Windes. Auf die ausführliche Behandlung aller dieser Fragen kann nur hingewiesen werden. (Iron Coal Trades Rev. 118. 645—48. 3/5.)

WILKE.

Erich Killing, Abhängigkeitsbedingungen der Frischmittelwirkung im Siemens-Martin-Ofen. Nach kurzer Besprechung der gesamten bekannten Faktoren, die für die Wrkg. u. Wirtschaftlichkeit eines Frischmittels im SIEMENS-MARTIN-Ofen bedeutsam sind, wird im besonderen auf Grund von Verss. der Einfluß der Form der O-Gebundenheit u. des Säuren- u. Basengeh. der Frischmittel (Fe-Erze) behandelt. Die theoret. zu errechnende höhere Wrkg. von Oxydul-Oxydieren gegenüber Oxydieren wurde durch den Vers. bestätigt. Ein höherer SiO₂-Geh. vermindert die Wirtschaftlichkeit des Frischmittels. (Stahl u. Eisen 49. 527—31. 18/4. Julienhütte Bobrek [O.-S.], Stahlwerksausschuß des Ver. dtsh. Eisenhüttenleute.)

SCHULZ.

J. E. Hurst, Eisenschmelzen im Kupolofen. (Vgl. C. 1929. I. 1984.) Der große Unterschied in der Wirksamkeit zwischen den beiden Hauptklassen von Gebläsen ist zu einem großen Teil durch die allgemeine Einführung der elektr. Antriebsvorrichtung u. der vielen Verbesserungen in der Konstruktion der Zentrifugalflügel verschwunden. Die Messung des Luftvolumens ist ein außerordentlich wichtiger Faktor im Kupolofenbetrieb, wie dies nun im einzelnen ausgeführt wird, wird dann erläutert. Besondere Sorten von feuerfestem Ton in rechteckigen u. Spezialformen haben die Sandsteinauskleidung, die früher das Innere aller Kupolöfen umgab, verdrängt. In einigen vereinzelt Fällen legen die Praktiker Wert auf die Benutzung einer Spezialsteinauskleidung, aber die allgemeine Praxis ist für die Benutzung von Ziegelsteinen. Wegen der unterbrochenen Tätigkeit ist die Ziegelauskleidung eines Kupolofens stärkeren Anforderungen ausgesetzt wie sonst bei den durchschnittlichen Ofenauskleidungen. Das Problem der Zersplitterung durch abwechselndes Ausdehnen u. Zusammenziehen ist stets neben den üblichen Problemen der Abnutzung u. Schlackenerosion vorhanden. Viele Vorteile werden den besonderen Abstichlochblocks aus Ziegelmaterial oder

Graphitmischungen, die in der Zus. denen für Graphittiegel ähnlich sind, nachgerührt. (Foundry 57. 326—29. 414—17. 15/5.) WILKE.

W. F. Graham, *Die Kontrolle der Ofenatmosphäre beim Weichguß verbessert das Verfahren und die Qualität des Produktes*. Durch das Mischen von Feuergasen mit der einströmenden Luft wurde eine sehr gleichmäßige Temp. in dem Ofen erhalten, u. die Ergebnisse der Kontrolle u. Qualität des Prod. waren zufriedenstellend. (Fuels and Furnaces 7. 705—06. Mai.) WILKE.

Guy A. Barker, *Feuerfeste Materialien und Wärmeisolation in Beziehung zum Ofenbau*. Vf. beschreibt die Änderung des Ofenbaues von der Benutzung großer Massen Ziegelsteinen bis zu den modernen dünnwandigen Öfen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 851—58. Mai. San Francisco, JOHNS-MAUVILLE, Inc.) WILKE.

A. N. Otis, *Fortschritt in der Anwendung elektrischer Öfen bei der Wärmebehandlung*. Die augenblickliche Lage der Ausbildung der elektr. Öfen, der Anwendungsbereich bei der Wärmebehandlung u. einige neue Typen, die kürzlich herausgekommen sind, werden beschrieben, weiter die Entw. der elektr. Öfen u. ihre Vorteile bei der Wärmebehandlung. Das schnelle Anwachsen der Benutzung der elektr. Öfen wird durch eine Liste der hauptsächlichsten Installationen gezeigt, wobei einige besondere Öfen u. ihre Wirkungsweise kurz behandelt werden. Die verschiedenen Typen werden photograph. dargestellt. Es werden auch Hinweise auf besondere Anwendungen gegeben, wie Öfen zum Anlassen von Werkzeugbarren u. Elevatoröfen zum Anlassen von Stahlblechen für elektr. Maschinen, die letzteren ohne Benutzung von Behältern. Von neueren Anwendungen sind zu nennen: elektr. Öfen zum Schmieden, kontinuierliche Öfen für das neue Verf. des Vermessingen von Cu u. zum Anlassen in gegen Oxydation schützenden Gasen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 767—95. Mai. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) WILKE.

Hermann Schmidt und Wilhelm Liesegang, *Spektralpyrometrische Messungen am Siemens-Martin-Ofen*. Ergänzend zu der C. 1928. II. 104 mitgeteilten Arbeit ist festzustellen, daß die Strahlung des Ofens Dispersion im Sinne der freien Steinstrahlung aufweist, jedoch in vermindertem Betrag. In dieser Verminderung zeigt sich die Hohlraumwrkg. des Ofens; eine zu Anfang der Ofenreise rasch erfolgende Abnahme der Dispersion wird man dem fortschreitenden Ausgleich der Temp. u. der zunehmenden Schwärzung der Steinoberflächen durch Kalk-, Mn- u. Eisenoxyd während der Ofenreise zuschreiben müssen. Die Temperaturdispersion ΔS ergab sich für freistrahrende Silicasteine im Mittel zu 53° bei einer Temp. von etwa 1500°; bei dem neu in Betrieb genommenen Ofen betrug sie während des Anheizens im Temperaturgebiet von 1550 bis 1650° 55°, bei dem Ofen im besten Schmelzzustand nach etwa 20 Schmelzungen in etwa gleichem Temperaturgebiet 20° u. nach etwa 150 Schmelzungen 30°. Die im blauen Licht beobachteten Höchsttemp. liegen bei etwa 1720°. Die Erweichungsgrenze der Steine u. die Abschätzung der Farbtemp. der Ofenstrahlung zeigen, daß diese Strahlungstemp. als Herdraum-Höchsttemp. angesehen werden können. Demgemäß empfiehlt es sich, im blauen Licht zu pyrometrieren. Die Strahlungstemp. des roten Lichtes liegt tiefer. Die bei fortgeschrittener Ofenreise beobachtete Dispersion von 20—30° würde bei vollkommener Schwärze des blauen Lichtes bei 1725° einem „Ofenabsorptionsvermögen“ von 0,85—0,9 bei rotem Licht entsprechen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 71—89. 1928.) WILKE.

Bureau of Mines, *Die Herstellung von Ferromangan aus manganhaltigen Eisenerzen*. Mit einem kleinen 6 t-Hochofen u. einem kleinen Siemens-Martinofen wird gezeigt, daß es möglich ist, aus Mn-haltigen Fe-Erzen mit 5—10% Mn (durchschnittlich 7,5%) eine Schlacke zu erhalten, die 40—50% Mn u. einen zulässigen Fe- u. P-Geh. hat. Schlacken mit weniger als 10% SiO₂ wurden auch hergestellt, aber die erforderliche Zeit ist länger, entsprechend der durch den geringen SiO₂-Geh. bedingten erhöhten Schlackenviscosität. Ein großer Siemens-Martinofen zu Versuchszwecken mit Kippmöglichkeit ist nahe der Vollendung. (Journ. Franklin Inst. 207. 414—15. März. Minneapolis [Min.], Bureau of Mines u. Minnesota School of Mines Experiment Station.) WILKE.

James Silberstein, *Die Herstellung von Ferrosilicium im elektrischen Ofen*. (Canadian Chem. Metallurg. 13. 91—94. April. Chicago [Ill.]. — C. 1929. I. 791.) WILKE.

G. J. Sizoo und C. Zwicker, *Zur Kenntnis des Systems Nickel-Eisen*. Durch Absaugen in einem dünnen Quarzrohr wurden aus reinen Ni-Fe-Schmelzen lange dünne Einkristalle hergestellt, die im Gegensatz zu gleich zusammengesetzten vielkristallinen Stäben gut zieh- u. walzbar waren. In so hergestellten Drähten von

0,25 mm Durchmesser wurde die elektr. Leitfähigkeit u. der Temp.-Koeffizient der Fe-Ni-Legierungen systemat. bestimmt (Eindhoven). (Ztschr. Metallkunde 21. 125 bis 126. April. Eindhoven.) SCHULZ.

Hans Heinz Meyer, *Die Reduktionsgeschwindigkeit von Eisenerzen in strömenden Gasen*. Die Reduktionsgeschwindigkeit hängt von der Sinterung des reduzierten Fe, der C-Abscheidung u. der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ab. Bei 650° beginnt das vom H₂ reduzierte Fe zu sintern; der H₂ diffundiert bis zum unreduzierten Kern der Erzprobe dadurch langsamer. Die Reduktionsgeschwindigkeit nimmt um so mehr ab, je schneller u. stärker die Sinterung einsetzt. Über 900° nimmt sie wieder zu, da im γ -Feld die Diffusionsgeschwindigkeit des H₂ ansteigt. Beim CO tritt eine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit durch Sinterung nicht ein, da diese durch die Kohleabscheidung verhindert wird. Außer in den Temp.-Gebieten, in denen beim H₂ die Red. durch Sinterung stark gehemmt ist, ist die Reduktionsgeschwindigkeit beim H₂ größer als beim CO. Für die techn. Verff. erhält man bei Anwendung von CO-H₂-Gemischen die günstigsten Bedingungen, da durch die C-Abscheidung die Sinterung des reduzierten Fe verhindert wird u. der H₂ die Geschwindigkeit der Red. beschleunigt. Die Kohleabscheidung tritt beim Magnetit vor allem an der Oberfläche auf (bis 900°). Je höher die Temp., desto größere Reduktionsgrade sind nötig, um die Kohleabscheidung einzuleiten. Der H₂ verstärkt noch diese Abscheidung. Bei der Minette sind die Ergebnisse dieselben. Nur infolge der Porosität des Erzes die Reduktionsgeschwindigkeit höher u. die C-Abscheidung findet auch im Innern statt. Bei 1000° tritt durch den höheren SiO₂-Geh. Silicatbdg. u. damit Verstopfung der Poren ein. — Die Rk.-Geschwindigkeit kann man zu Beginn der Red. beobachten, wenn Sinterung, C-Abscheidung usw. noch keine Rolle spielt. Sie ist in allen Temp.-Gebieten beim H₂ ungefähr 4-mal so groß wie beim CO. Für die Red. mit CO-H₂-Gemischen konnte gezeigt werden, daß ein großer Teil der Red. durch H₂ erfolgt u. das gebildete W. vom CO wieder zu H₂ regeneriert wird. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 107—16. 1928.) WILKE.

H. A. Schwartz, *Die Wärmebehandlung von weichem Gußeisen*. Das Metall muß auf die prakt. höchste Temp. für ein Minimum von Zeit, die genügt, um den Zementit zum großen Teil zu zerstören, erhitzt werden, hierauf wird es langsam oder schnell unter A abgekühlt, wobei die Temp. immer noch genügend hoch sein muß, um ein Fortschreiten der Graphitbdg. mit genügender Geschwindigkeit zu gestatten. Das Metall wird so zwischen 650 u. 760° bei konstanter oder langsam fallender Temp. gehalten, bis der restliche eutektoide Zementit zerstört ist, worauf schnell gekühlt wird. Die dazu zu benutzenden Öfen werden zum Schluß beschrieben. (Fuels and Furnaces 7. 187—91. Febr.) WILKE.

Fritz Wüst und Otto Leihener, *Das Wachsen von Gußeisen*. Der Einfluß der chem. Zus. auf das Wachsen von Gußeisen wird von anderen Faktoren überdeckt. Das Wachsen in neutraler Atm. kann mit dem Zementitzerfall allein nicht erklärt werden. Je feiner die Graphitausbdg. des Gußeisens ist, um so kleiner ist der Betrag des Wachsens. Dabei wächst das Material aus der Mitte eines Gußblockes stärker als das aus der Randzone. Dem Gasgeh. des Gußeisens kommt eine wesentliche Bedeutung hinsichtlich des Wachsens zu. Die Frage, in welcher Weise das Gas fördernd auf das Wachsen wirkt, läßt sich noch nicht beantworten. Auch wurden Verss. in oxydierender Atm. u. zwar im überhitzten Dampf angestellt. Die Temp. des Dampfes betrug 330° bei einer Pressung von 19 atü. Trotz langer Erhitzungsdauer von über 5000 Stdn. waren die Wachstumsbeträge recht niedrig. Vor allem der Graphit wurde dabei oxydiert, weniger die die Graphitadern umgebenden Bereiche. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 265—81. 1928.) WILKE.

G. Brodsky, *Über die Anwendung von Nickel im Graueisenguß*. Durch Zusatz von 2,5% Ni-Schrot zum geschm. Eisen wird die Temp. der Legierung beträchtlich erhöht u. dadurch der Schmelzfluß viel flüssiger, so daß alle okkludierten Gase leicht zur Oberfläche entweichen u. C u. S schneller verbrennen können. Wird nach Beruhigung der zunächst kochenden Oberfläche des Metallbades das Metall in Formen gefüllt, so resultiert ein feinkörniger, dichter, zäher, blasenfreier Guß, der leicht zu bearbeiten ist, u. dessen frische Bruchflächen leicht mit Gußstahl zu verwechseln sind. — Vf. weist darauf hin, daß dieser fehlerfreie Ni-Fe-Guß für die Fabrikation wissenschaftlicher Instrumente sehr geeignet ist. (Journ. scient. Instruments 6. 168—69. Mai.) COHN.

G. R. Bolsover, *Brüchigkeit von Flußeisen*. Flußeisen wird brüchig, wenn es über bestimmte Grenzen deformiert u. auf rund 250° wieder erhitzt wird, während die undeformierten Teile desselben Stahles vollkommen duktil bleiben. Die Schlagwerte werden bei der angegebenen Kaltarbeit u. Wiedererhitzung von rund 90 Fuß/lbs auf weniger als 10 erniedrigt, wenn die Unters. bei Raumtemp. ausgeführt wird. Der Schlagwiderstand steigt mit einer Erhöhung der Untersuchungstemp., bis bei 80° die Verminderung nur so ist, wie man sie in Anbetracht der erhöhten Härte durch die Kaltbearbeitung erwartet. Die Temp., bei der die hervorgerufene Brüchigkeit verschwindet, ist für die verschiedenen Stahlbedingungen schwankend. Flußeisen im gehärteten u. getemperten Zustande bleibt bis zu einer niedrigeren Temp. duktil als gewöhnlicher Stahl im n. Zustande, während ursprüngliches langsames Abkühlen Brüchigkeit bei einer höheren Temp. bewirkt. Normalisierter Stahl, der darauffolgend bearbeitet u. erhitzt worden ist, wird bei einer höheren Untersuchungstemp. brüchiger, als der nur bearbeitet wurde u. dieser wiederum bei einer höheren Temp. als das normalisierte Material. Steigende P-Gehalte erhöhen den Duktilitätsverlust in jedem der obigen Zustände, aber dies ist besonders in den Stählen deutlich, die nach der Kaltbearbeitung wiedererhitzt wurden. Abgesehen von ihrem Einfluß auf die Frage der Schlagverss. sind die Ergebnisse von großem Interesse in Verb. mit gepreßten Artikeln insbesondere, wenn sie danach wieder erhitzt werden. (Iron Coal Trades Rev. 118. 665—67. 3/5.)

WILKE.

Frank E. Goeckler *Bedeutung der Pyrometrie bei der Herstellung und Wärmebehandlung von Schmiedestücken*. Eine zusammenfassende Darst. (Fuels and Furnaces 7. 687—92. 712. Mai. Midvale [Pa.], Midvale Co.)

WILKE.

P. Oberhoffer, H. Hochstein und W. Hessenbruch, *Sauerstoff in Eisen und Stahl*. II. *Der Einfluß des Sauerstoffs auf das Gefüge und einige Eigenschaften verschiedener Baustähle*. Anschließend an eine frühere Arbeit (C. 1927. II. 1508) wurden O-freie u. O-reiche Stähle, u. zwar mit Ni, Ni + Cr, Cr + W, W, Cr, Mo u. V legierte, in Form von Laboratoriumsschmelzen (10 kg) hergestellt u. auf Verb. beim Gießen, Schmieden, bei Rotbruchprobe, auf Gefüge, Härtebereich, Neigung zum Überhitzen u. Anlaßsprödigkeit untersucht. Die O-reichen Stähle wurden dadurch erzeugt, daß vor Zusatz der Legierungsmetalle 1 Min. lang Luft durch die Schmelze geblasen wurde; in einigen Fällen bewirkte dann aber der Legierungszusatz eine Desoxydation u. Abscheidung des O, so daß dann O-reiche Stähle nicht erzielt wurden. Die O-Bestst. wurden nach dem Vakuum-Red.-Verf. durchgeführt. Die ermittelten O-Geh. schwankten bei den nicht mit Luft behandelten (O-armen) Stählen zwischen rund 0,005 u. 0,033, bei den mit Luft behandelten (O-reichen) zwischen rund 0,007 u. 0,168 (meist aber unter 0,04). Ein Teil der O-reichen Stähle zeigte im Gußblock viele Blasen; das Bruchkorn der Gußblöcke war in allen Fällen, außer beim mit V legierten Stahl, bei den O-reichen Stählen größer als bei den O-armen. Beim Schmieden u. bei der Rotbruchprobe — Biegen einer warmen eingekerbten Stange um 180° — erwiesen sich — wieder mit Ausnahme der V-legierten Stähle — die O-reichen Stähle im allgemeinen als rotbrüchig. Es wird bzgl. des Rotbruchs dem O-Geh. eine größere Bedeutung beigemessen als dem S-Geh., dabei ist aber der Mn-Geh. von großem Einfluß. Im Primärgefüge trat ein wesentlicher Unterschied zwischen den O-reichen u. O-armen Stählen nicht auf, dagegen zeigten die O-reichen Stähle ein gröberes Sekundärgefüge. Bei der Zementation war bei den O-reichen Stählen die Zementationszone weniger tief u. das Korn in der übereutektoiden Zone unregelmäßig. Bei Härtungsverss. zeigten die O-reichen Stähle einen kleineren Härtebereich, stärkere Neigung zur Überhitzung, gröberen Martensit u. mehr Neigung zur Troostitldg. Während die O-armen Stähle ausnahmslos keinen Schieferbruch zeigten, trat dieser bei O-reichen zum größeren Teil auf. Ein eindeutiger Einfluß des O-Geh. auf die Anlaßsprödigkeit konnte nicht festgestellt werden. — In der Diskussion wird besonders auf die Bedeutung der Art der Bindung usw. des O im Stahl hingewiesen u. die Wrkg. verschiedener Desoxydationsmittel z. B. auf die Alterungsneigung besprochen. Es wird die Frage aufgeworfen, ob es zweckmäßig ist, die Forschung über den O-Geh. des Stahles in den bisherigen Bahnen fortzusetzen. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 725—38. Mai. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochsch., Werkstoffausschuß d. Vereins dtsh. Eisenhüttenleute.)

SCHULZ.

Friedrich Körber und Anton Pomp, *Mechanische Eigenschaften von Stahlguß bei erhöhten Temperaturen*. Mit einem Anhang: *Einfluß der Probenform und der Lage der Proben im Gußstück auf die Ergebnisse der Kerbschlagprüfung*. Zur Unters. kamen

12 Sorten Stahlguß, von denen 7 aus bas. Siemens-Martinöfen von 5—28 t Fassungsvermögen, einer aus einem sauren Ofen von 25 t, 3 aus der Kleinbessemerbirne u. einer aus einem bas. 5 t-Elektroofen stammten. Die Prüfung der Probestäbe aus den geglähten Gußstücken erstreckte sich auf Elastizitätsgrenze (0,01 u. 0,03% bleibende Dehnung), Streckgrenze (0,2-Grenze u. Naturgrenze), Zugfestigkeit, Dehnung (Meßlänge 100 cm), Einschnürung u. Kerbzähigkeit. Diese Eigg. wurden bei Versuchstemp. von 20, 100, 200, 300, 400 u. 500° ermittelt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. Schaubildern zusammengestellt u. besprochen. Im Anhang wird gezeigt, in wie hohem Maße gerade bei Stahlguß das Ergebnis der Kerbschlagprüfung von der Art der Probenahme abhängig ist. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 91—105. 1928.)

WILKE.

Peter Bardenheuer und Gustav Thanheiser, *Untersuchungen über das Beizen von kohlenstoffarmen Flußstahlblechen*. Nach einer Übersicht über die im Schrifttum vertretenen Ansichten über die Beizblasenbildung werden die Ergebnisse mkr. Unters. von Beizblasen mitgeteilt. Durch Verss. wird die Auffassung, daß die H₂-Ansammlungen im Werkstoff die Beizblasenbildung verursachen, gestützt. Mit steigender Temp. der Beizsäure wächst die Menge des je qdm u. Stde. entwickelten u. diffundierten H₂. Dagegen fällt der Anteil des diffundierten am entwickelten H₂. Bei höherer Beiztemp. wurde eine Verminderung der Schutzwirkg. des Beizzusatzes festgestellt. Es ist daher notwendig, für jeden Zusatz zu bestimmen, bis zu welcher Temp. er angewandt werden kann. Mit steigender Konz. der H₂SO₄ wächst die Menge des diffundierten u. entwickelten H₂ bis zu einer Konz. von etwa 700 g H₂SO₄ je Liter, um dann wieder zu fallen. Der Anteil des diffundierten H₂ am entwickelten fällt in dem für den Beizbetrieb in Frage kommenden Konzentrationsbereich mit steigender Konz. der H₂SO₄. Mit steigender Konz. der HCl steigt die Menge des entwickelten H₂, die des diffundierten fällt, ebenso der Anteil des diffundierten am entwickelten H₂. Dieser Anteil ist bei Verwendung von HCl bedeutend kleiner als bei H₂SO₄. Werkstoffe, die starke Gasblasenseigerung oder unverschweißte Gasblasen aufweisen, sind besonders beizempfindlich. Aus diesem Grunde neigen auch Bleche aus dem Blockkopf leichter zur Blasenbildung, als die aus dem Blockfuß. Blechteile, die aus der Bandblasenzone des Blockes stammen, sind nicht beizempfindlich, da die Randblasen vollkommen verschweißen. Eine hohe Walztemp. vermindert im allgemeinen die Beizempfindlichkeit, weil dadurch Fehlstellen besser verschweißt werden. Bei Blöcken mit starker Gasblasenseigerung kann jedoch auch bei hohen Walztemp. ein vollständiges Verschweißen nicht erreicht werden. Ein beizempfindlicher Werkstoff ist derart zu beizen, daß möglichst wenig H₂ von ihm aufgenommen wird. Dies kann durch Beizen mit stärkeren Säuren, wenn möglich HCl, in der Wärme oder durch Zugabe eines Beizzusatzes, der die H₂-Entw. unterdrückt, bewerkstelligt werden. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 323—42. 1928.)

WILKE.

Gustav Thanheiser, *Über die Ursache der Blasenbildung beim Beizen von Flußstahlblechen durch eindiffundierenden Wasserstoff*. Vf. zeigt, daß die Beizblasenbildung auf der Ansammlung von molekularem Wasserstoff im Innern des Werkstoffs beruht (vgl. BARDENHEUER u. THANHEISER, vorst. Ref.) u. abhängig von der Menge des bis zum Blankbeizen eindiffundierenden, atomaren Wasserstoffs ist. Diese Wasserstoffdiffusion nimmt nach Sättigung des Blechs linear mit der Zeit zu u. ist im untersuchten Bereich von 0,75 bis 8 mm Dicke annähernd umgekehrt proportional der Blechstärke. Bei Temp.-Erhöhung nimmt sowohl die Menge des entwickelten u. des diffundierenden Wasserstoffs zu, jedoch nicht das Verhältnis $H_{diff}/H_{entw.}$. Beizzusätze, welche das metall. Eisen vor Angriff schützen, vermindern sowohl die H-Entw. wie Diffusion. — Die chem. Zus. u. Vorbehandlung des Werkstoffs hat einen außerordentlich großen Einfluß auf die Diffusion. Durch Proben mit kugeligem Zementit diffundiert in gleichen Zeiten eine vielfach größere Menge Wasserstoff als durch Bleche mit lamellarem Perlit. (Ztschr. techn. Physik 10. 143—46. 8/4. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.)

COHN.

A. L. Norbury, *Konstitutionsdiagramm für Gußeisen und abgeschreckte Stähle*. Konstitutionsdiagramme sind für Fe-C-Legierungen mit 0, 2 u. 4% Si konstruiert worden. In diesen Diagrammen werden n. u. überkühlte Systeme für das Austenit-Graphit- u. das Austenit-Zementit-Eutektikum gezeigt. Bei Grauguß wird angenommen, daß es entsprechend dem n. Graphit-Austenit-System kristallisiert, wenn Graphitkeime in der Schmelze sind. Solche Fe enthalten grobe Graphitflocken u. neigen zur Perlitbildung. Umgekehrt findet, wenn Graphitkeime nicht vorhanden sind, Unterkühlung

statt, u. der Graphit wird in sehr feinen Flocken ausgeschieden, die sich mit Ferrit zu vergesellschaften neigen. Im Falle von Weiß-Fe ist angenommen worden, daß Keime die Ausscheidung kleiner Mengen des Graphiteutektikums verursachen, die wiederum die Ausscheidung von weißem Fe-Eutektikum bei der maximal möglichen Temp. u. mit folgendem Zusammenballen hervorrufen. In Grauguß wird die Neigung der Vergesellschaftung von grobem Graphit mit Perlit u. feinem Graphit mit Ferrit durch die Annahme erklärt, daß die feste an die Graphitflocken angrenzende γ -Lsg. C in fester Form hält, entsprechend der niedrigeren festen Löslichkeit des Graphits, während die von den Graphitflocken entfernte den C in Lsg. hält, entsprechend der höheren festen Löslichkeit von Zementit. Dementsprechend ist mit gröberen u. weniger Graphitflocken der C-Geh. in fester Lsg. höher. Die Temp. u. Zus. in den Konstitutionsdiagrammen mit 0,2 u. 4% Si sind in den meisten Fällen aus vorhandenen Angaben bestimmt worden. Die Erniedrigung der Änderungspunkte im Stahl, die durch das Abschrecken hervorgerufen werden, sind auch in einem Diagramm als eine Art der Unterkühlung dargestellt worden. (Iron Coal Trades Rev. 118. 667—68. 673 bis 674. 3/5.) WILKE.

Frank B. Lounsberry und Walter R. Breeler, Eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften gewisser Chrom-Aluminiumstähle. Die besonders untersuchten Cr-Al-Stähle sind kurz wie folgt charakterisiert: Legierungen mit rund 2—6% Al, 7—13% Cr u. 1% maximal an Si u. C, sie besitzen hohe krit. Bereiche u. eine sehr stabile α -Phase, deren Stabilität mit steigendem Geh. an Al, Cr u. Si erhöht wird. Die Hartbarkeit ändert sich umgekehrt mit der Stabilität der α -Phase u. direkt mit dem C-Geh. Stähle mit rund 5,5% Al, 9,5% Cr, 1% Si u. 0,50% C sind vorherrschend bei allen Temp. ferrit. Entsprechend dem Gesamtgeh. an Al, Cr u. Si leisten diese Legierungen vollkommenen Widerstand gegen Oxydation bei Temp. von 850—1010°. Die besonderen Zus., die im angelassenen Zustand untersucht wurden, waren ohne Bedeutung vom Standpunkt des Widerstandes gegen atmosphär. Korrosion. Vollkommene Schmiebarkeit zeichnet diejenigen Stähle aus, die einen Gesamtgeh. an Al u. Si von nicht mehr als 5,5% bei einem maximalen Si-Geh. von 1% besitzen. Die Zugfestigkeit u. Bruchfestigkeit hängt in erster Linie von den Al- u. Si-Geh. ab. Mit Si von rund 1% u. Al von rund 4% oder weniger, oder mit Si fallend bis rund 0,25% u. Al steigend bis zu einem Maximum von rund 5,2% erhält man n. Werte für gute Festigkeit, Duktilität u. Bruchfestigkeit. Ist Al oder Si im Überschuß oberhalb dieser Grenzen vorhanden, so fällt die Duktilität u. Bruchfestigkeit, ohne daß die Zerreißfestigkeit stark beeinflusst wird. Die Zugfestigkeiten bei höheren Temp. waren ausnehmend gut. Der Zusatz zu obiger grundlegender Zus. von einem der Legierungselemente Ni, W, Mo, Cu, V, Mn oder Co in Beträgen, wie sie in der Arbeit untersucht wurden, beeinflusst die physikal. Eigg. wie folgt: Die Wrkg. des Ni hängt von dem Wert des Verhältnisses % Ni: (Gesamt-% Al + Cr + Si) ab. Ist diese Verhältniszahl rund 0,20 u. weniger, so ist die Wrkg. auf Härte, Mikrostruktur u. wärmebeständige Eigg. gleich Null. Mit einer Erhöhung des Wertes über 0,20 erniedrigt Ni den krit. Bereich, ruft eine stabilere γ -Phase, eine weniger stabile α -Phase hervor u. erniedrigt die spanbildende Temp. Eine ungewöhnliche Erhöhung der Härte fand in Ni-Stählen durch Wiedererhitzen auf 595° mit nachfolgendem Abschrecken in Öl oder W. von rund 720° statt. Ni unterstützt den Widerstand gegen atmosphär. Korrosion wenig u. macht die Stähle gegen Warmbearbeitung empfindlicher. W u. Mo bewirken eine wünschenswerte Art von oxydierter Oberfläche bei der Oxydation bei hohen Temp. u. können als geeignete Zusätze betrachtet werden, wo diese Eig. verlangt wird. 1% Cr ruft eine deutliche Erhöhung des Widerstandes gegen atmosphär. Korrosion hervor. 1% V dehnt die Grenzen für die Gehalte von Al u. Si für die Duktilität u. Bruchfestigkeit auf rund 5,6% Al bei unter 0,40% Si aus. V unterstützt auch die Kornverfeinerung. Mn vermindert den Widerstand gegen Oxydation bei hohen Temp., während eine Wrkg. des Cr auf keine der physikal. Eigg. festgestellt werden konnte. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 733—66. Mai. Dunkirk [N. Y.], Atlas Steel Corp.) WILKE.

Owen K. Parmiter, Hochchromhaltige Stähle. 5 korrosionsbeständige Stahlarten sind im Handel: Standard Messertyp (A), abgeänderte Messertyp (B), Turbinentyp (T), weiche Type (M) u. superkorrosionsbeständige Type (Nirosta). Eine typ. Zus. der Messerart (A) ist: 0,35% C, 13,50% Cr u. kein Ni; der B-Art: 0,65% C, 16,50% Cr u. kein Ni, der Turbine-Art: 0,12% C u. darunter, 12,50% Cr, unter 0,50% Ni, der weichen Sorten: 0,08% C u. über 16% Cr u. der Nirosta-Gruppe: 0,15% C, 18% Cr u. 8% Ni. Die Eigg. dieser Legierungen u. ihre weitere Behandlung zur Erlangung

besonderer Eig. sind angegeben. Besonders eingehend wird die letzte Gruppe betrachtet u. die Drehvers., Ermüdung, Wrkg. der Kaltbearbeitung, Wrkg. der Wärmebehandlung nach der Kaltbehandlung, der therm. Ausdehnungskoeffizient, elektr. Widerstand, die magnet. Eig., der Widerstand gegen Spanldg., die Festigkeit bei hohen Temp., spezif. Wärme, Anwendungen usw., werden besprochen. In Tabellenform ist die Wrkg. der verschiedenen Chemikalien auf korrosionsbeständigem Stahl zusammengestellt. Die verschiedenen hochchromhaltigen Werkzeugstähle u. ihre Anwendungen beschließen die Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 15. 796—816. Mai. Mc Keesport [Pa.], Firth-Sterling Steel Co.) WILKE.

Charles Parsons und **H. M. Duncan**, *Neues Verfahren zur Herstellung gesunden Stahles*. Seigerung u. axiale Fehler werden vermieden, wenn man den Ingot vom Boden aufwärts erstarren läßt, da die Isothermen im wesentlichen dem Boden des Ingots parallel laufen. Zu diesem Zweck wird das Gießen der Stahlingots in einer Form ausgeführt, die größere longitudinale als vertikale Dimensionen hat. Starke feuerfeste Materialien bedecken die Seiten der Form, die auf die Temp. des geschmolzenen Stahles, der darin vergossen wird, erhitzt wird. Außerdem wird ständig der oberen Oberfläche des geschmolzenen Metalles nach dem Guß Wärme zugeführt, so daß die oberste Schicht die letzte ist, die erstarrt. Die guten Erfolge, die mit diesem Verf. erzielt werden, sind dann beschrieben. (Iron Coal Trades Rev. 118. 654 bis 655. 3/5.) WILKE.

Joaquin Orland, *Die Wirkung des Anlassens auf die mechanischen Eigenschaften von Stahl*. (Fuels and Furnaces 7. 217—18. Febr. — C. 1929. I. 230.) WILKE.

H. Sutton, *Der Einfluß der Beizoperationen auf die Stahleigenschaften*. Im allgemeinen wird Stahl durch Beizen brüchig. Der Grad der Brüchigkeit hängt von der Zus. u. dem Zustande des Stahles, wie auch von den Beizbedingungen ab. Die durch Beizen hervorgerufene Brüchigkeit bei einem Stahl ist am größten, wenn dieser Stahl im härtesten Zustande vorliegt, u. am geringsten, wenn er am weichsten ist. Ein Eintauchen für 30 Min. in kochendes W. vermindert die Brüchigkeit sehr stark u. gibt prakt. die maximale Wiedergewinnung. Dasselbe Resultat erreicht man, wenn der gebeizte Stahl mehrere Tage bei n. Temp. stehen bleibt. Das Brüchigwerden des Stahles kann mit einer Verminderung der Zugfestigkeit Hand in Hand gehen. Solch eine Verminderung wurde nur an Stählen beobachtet, die durch Wärmebehandlung relativ hart gemacht werden können, u. in diesen Stählen, wenn überhaupt, nur nach einer Härtung u. Anlassung bei niedrigen oder mittleren Temp. Werden mittel- u. hochkohlenstoffhaltige Stähle, die in einem bestimmten Temp.-Bereich gehärtet u. getempert sind, einer Deformation unterworfen, während sie in diesem Zustand sind, so neigen sie zur Bruchldg. während des Beizens an den Stellen, an denen die Deformation stattgefunden hat. Es konnte gezeigt werden, daß diese Brüche während des Beizens entstehen u. vollständigen Bruch einleiten können. Beizbrüche wurden nicht in den untersuchten Legierungsstählen u. Flußeisen beobachtet. Der Zusatz bestimmter organ. Substanzen zum Beizbade beeinflusst den Angriff der Säure auf den Stahl. Es wurde festgestellt, daß der Zusatz der organ. Substanzen u. Kolloide zum Beizbade die Brüchigkeit des Stahles nicht verhindert, aber einige Verb. vermindern sie beträchtlich, vor allem Pyridin u. Chinolin. Elektrolyt. Beizen in neutralen oder alkal. Lsgg. kann unter bestimmten Umständen ohne merkbare Brüchigkeit des Stahles durchgeführt werden. In dieser Hinsicht ist anod. Beizen günstiger als kathod. Die Unters. geben Zeugnis von dem schädlichen Einfluß des an der Stahloberfläche während des Beizens entwickelten H₂. (Iron Coal Trades Rev. 118. 674—76. 3/5.) WIL.

Bureau of Mines, *Anormalität einsatzgehärteten Stahles*. Es wurde gefunden, daß Stähle 2 unterschiedliche Arten Anormalität beim Carburieren zeigen: Anormalität in Korngröße u. Struktur. Erstere ist gewöhnlich auf den Zusatz gewisser Elemente zum Stahl zurückzuführen u. kann durch die zugesetzten Elemente bei der Stahlherst. beeinflusst werden. Z. B. verursacht eine Erhöhung des Mn-Geh. Kornwachstum u. ein V-Zusatz verfeinert das Korn, u. das gekohlte Stück zeigt dann Anormalität in der Korngröße, d. h. kleinere Körner als sonst üblich. Wärmebehandlung kann diese Art Anormalität stark beeinflussen. Strukturelle Anormalitäten wurden gemeinsam entweder mit einem hohen FeO-Geh. oder in Ggw. sehr kleiner Einschlüsse in den Untersuchungsstählen ermittelt. Mit dem Größerwerden der Einschlüsse wird ihr Einfluß auf die Strukturanomalie allmählich geringer. In diesem Falle beeinflusst eine Wärmebehandlung die Anormalität nicht. Weitere Unters.-

Ergebnisse über diese Erscheinungen an Probestücken, die in einem Vakuumschmelzofen, u. an solchen, die mit verschiedenen Desoxydationsmitteln hergestellt worden waren u. dementsprechend verschiedene Arten von Einschlüssen hatten, sind dann zusammengestellt. (Journ. Franklin Inst. 207. 415—16. März. Pittsburgh, Bureau of Mines.)

WILKE.

Iron and Steel Institute, Dritter Bericht über die Heterogenität von Stahlblöcken. (2. Bericht vgl. C. 1928. II. 2187.) Der 1. Teil ist nur einführend, der 2. behandelt die Liquidus- u. Solidusbereiche einiger handelsüblicher Stähle u. ist von **J. H. Andrew** u. **David Binnie** verfaßt. Es wird gezeigt, daß die Liquidus- u. Soliduskurven dieser Stähle mit dem Fe-C-Diagramm in bezug auf C-Geh. u. Temp. übereinstimmen, vorausgesetzt, daß der Mn-Geh. unter 0,45% liegt. Ni-Cr- u. Ni-Stähle erstarrten bei einer tieferen Temp. als die reinen C-Stähle, die Temp. hängt von den Ni- u. Cr-Gehh. ab. Die FF. oder Solidus liegen bei ungefähr derselben Temp. wie bei den reinen C-Stählen derselben C-Gehh. Ein Verf. wird angegeben, um die Erstarrungs- u. Schmelzbereiche wenig nickel- u. wenig chromhaltiger Stähle zu berechnen. Ni-Cr-Stähle mit Mo unterscheiden sich von Ni-Cr-Stählen ohne Mo darin, daß ihre EE. durch die geringen anwesenden Mo-Mengen nicht beeinflußt werden, ihre FF. scheinen durch Mo im Verhältnis des anwesenden Betrags beträchtlich erniedrigt zu werden. Es wird eine Erklärung dafür gegeben, daß Ni- u. Ni-Cr-Stähle weniger Saigerung in bezug auf den C zeigen, denn die Liquidus- u. Soliduslinien liegen dichter bei einander bzgl. der Temp. als bei reinen C-Stählen u. in Stählen, bei denen die peritekt. Transformation verwischt ist, ist dies selbst schon ein Grund für ihre größere Homogenität. Ni-Cr-Stähle mit Mo zeigen eine Molybdäncarbidsaigerung wegen der Verbreiterung des Liquidus-Solidusbereiches durch diese Verb. Es ist ein notwendiger Widerstreit, daß Metalle, die eine feste Lsg. mit der Fe-Phase bilden, nur den E. erniedrigen, wohingegen Metalle, die ein Carbid bilden, die Soliduslinie bzgl. der Temp. erniedrigen. Mikrographien von den verschiedenen Teilen eines Probestückes, das unterschiedlich erhitzt u. an einem Ende geschmolzen war, zeigen die Bedeutung der peritekt. Rk. in C-Stählen u. weiter, daß die Diffusion des C viel geringer ist als gewöhnlich angenommen wird. Die Liquidus- u. Soliduskurven der C-Stähle verlaufen denen von **CARPENTER** u. **KEELING** fast parallel. — Der 3. Teil behandelt die Löslichkeit der Eisen- u. Mangansulfide in Stahl, er ist von **J. H. Andrew** u. **David Binnie** bearbeitet worden. S kann durch schnelles Abkühlen der Schmelze in einer Fe-S-Legierung in Lsg. gehalten werden. Ausscheidung von Eisensulfiden findet beim Wiedererwärmen der Legierung auf eine Temp. über 900° statt. In Hinsicht auf die gleiche Arbeit über Mn-S-Legierungen sind die Resultate zu unbestimmt als daß irgendein bestimmter Schluß daraus gezogen werden könnte. Immerhin scheinen sie zu zeigen, daß das MnS, wenn es überhaupt in festem Fe l. ist, es nur in sehr geringem Maße sein kann. — Der 4. Teil, von **Cecil H. Desch** u. **B. S. Smith** verfaßt, beschäftigt sich mit der D. des geschmolzenen Stahles. Zur Best. wurde das archimed. Prinzip angewandt, indem an dem einen Arm einer Waage ein Senkkörper befestigt wurde, der in Luft, Hg u. fl. Fe u. Stahl gewogen wurde. Die bisherigen Ergebnisse sind nur als vorläufige zu betrachten, aber ihre Übereinstimmung ist so gut, daß sie vermutlich nicht weit vom richtigen Wert liegen. Danach beträgt die D. bei 0,03% C u. 1530° 6,79, bei 0,04% C u. 1545—1560° 6,95—7,06, bei 3,38% C u. 1300° 7,26 usw. — Im 5. Abschnitt unternimmt **N. M. H. Lightfort** einen Vers., um die Wrkg. der latenten Wärme auf die Erstarrung der Stahlingots zu bestimmen. Eine mathemat. Erörterung ist hierfür abgeleitet worden. (Iron Coal Trades Rev. 118. 640—44. 3/5.)

WILKE.

F. Pölzgueter und **W. Zieler**, *Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Güte von Wolframstahl.* Bei der Verarbeitung von Stahl für Schneidwerkzeuge u. Dauermagnete treten nicht selten noch ungeklärte Fehler auf, insbesondere ungenügende Härtebarkeit, geringe Schmitthaltigkeit, schlechte magnet. Eigg. Die Erscheinungen werden an einer Reihe prakt. verwendeter W-Stähle näher dargelegt u. es wird festgestellt, daß es für die meisten W-Stähle bestimmte krit. Temp.-Gebiete gibt, innerhalb deren bei längerer Glühung eine Abscheidung von WC eintritt; hierauf ist die Verminderung der Güte zurückzuführen. Falls bei hohem W-Geh. auch ein hoher C-Geh. vorliegt, ist der Vorgang von geringerem Einfluß. Die Lage des krit. Temp.-Bereichs wechselt je nach chem. Zus. Cr-Zusatz macht die Stähle unempfindlicher gegen die Wärmebehandlung, wirkt also günstig. Im Zusammenhang mit diesen Feststellungen wird auch das Zustands-Diagramm Fe-C-W einer Betrachtung unterzogen. Diskussion über die Zwangsläufigkeit der beobachteten Erscheinungen, über

Schwarzbruch. (Stahl u. Eisen 49. 521—27. 18/4. Werkstoff-Ausschuß d. Ver. dtsh. Eisenhüttenleute.) SCHULZ.

C. H. Herty und **G. R. Fitterer**, *Die Desoxydation mit Silicium und die Bildung von Eisensilicateinschlüssen im Stahl*. Zunächst wurde das System FeO-SiO_2 therm. u. mkr. untersucht, wobei im Gegensatz zu früheren Arbeiten der F. der beiden fayalithaltigen Eutektika mit 1240 u. 1260°, der F. des Fayalits zu 1335° ermittelt wurden. — Die Desoxydation des Stahles mit Hilfe von Ferrosilicium geht hauptsächlich nach den beiden Rkk.: $\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ u. $\text{SiO}_2 + 2\text{FeO} = 2\text{FeSiO}_3$ vor sich. Für die Bldg. von Schlackeneinschlüssen ist neben dem F. der Schlacke auch die Neigung zur Zsammenballung von Wichtigkeit. Für die einzelnen Rkk. wurden auch die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. (Stahl u. Eisen 49. 664—66. 2/5. Düsseldorf.) LÜDER.

A. Kühle, *Einfluß des Alterns und Blaubruchs auf die Dauerschlagprobe*. An zwei weichen Flußstählen, von denen der eine wenig, der andere stark zum Altern neigte, wurde der Einfluß der Kaltverformung u. Alterungsbehandlung auf die Dauerschlagzahl untersucht. Ferner wurden Dauerschlagverss. bei erhöhter Temp. durchgeführt u. der Einfluß von „Erholungspausen“ auf die Dauerschlagzahl geprüft. Es zeigte sich, daß die Dauerschlagzahlen, die die Werkstoffe bis zum ersten Anriß aushalten, proportional der Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit sind u. daß vom Antritt des ersten Anbruchs ab die restliche Dauerschlagzahl von der Kerbempfindlichkeit des Werkstoffs beeinflußt wird. Wegen der übrigen Einzelergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund I. 83—102.) SCHULZ.

Albert Sauveur und **C. H. Chou**, *Allotropische Transformation bei der Wärmebehandlung von reinem Eisen*. Es wird angenommen, daß wenn γ -Fe beim Erreichen vom A_3 -Punkt bei rund 900° transformiert, sich nicht jedes Korn in ein oder mehrere α -Körner umwandelt, sondern daß die α -Phase sich zuerst längs den Grenzen u. den kristallograph. Ebenen der Austenitkörner bildet. Wenn es möglich sein würde, das teilweise umgewandelte reine Fe bei Raumtemp. festzuhalten, so müßte eine widmanstätten. Struktur oder wenigstens eine martensit. Struktur beobachtet werden. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurden Abschreckverss. ausgeführt, wobei noch nicht einmal fl. Luft genügend wirksam war, wahrscheinlich wegen des Nichtinberührungbringens des Probestückes mit der Abschreckfl., da das umgebende Vakuum die Kühlwrkg. verzögerte, was an der Ausführungsart des Vers. liegt. Mit Hg wurde dann ein voller Erfolg erreicht u. obige Ansicht bestätigt gefunden. (Fuels and Furnaces 7. 535—38. April.) WILKE.

R. S. Dean, **R. O. Day** und **J. L. Gregg**, *Einfluß des Stickstoffs auf bei niedrigen Temperaturen angelassenes Eisen*. 3 Fe-Sorten wurden zur Unters. der Härtung beim Wiedererhitzen nach einer Kaltbearbeitung herangezogen: Im Vakuum geschmolzenes Elektrolyt-Fe (magnet. Permeabilität über 20000), elektrolyt. Fe, das in Luft in einem kleinen Laboratoriumsofen geschmolzen war, u. handelsübliches Armco-Fe. Dabei zeigte das im Vakuum geschmolzene Elektrolyt-Fe keine Härtewrkg., wohingegen das in Luft geschmolzene Fe durch Wiedererhitzen auf 250° stark in der Härte anstieg. Das Armco-Fe liegt mit seinen Werten dazwischen. Eine mkr. Unters. zeigte, daß beim Schmelzen in Luft ein beträchtlicher Geh. an Verunreinigung, scheinbar Nitrid, aufgenommen worden ist. Beim Wiedererhitzen auf 500° u. Abkühlen in Luft verschwanden diese nitridähnlichen Nadeln. Die Analyse zeigte 0,07% N an. Beim Wiedererhitzen von angelassenem Material fand die Härtung erst bei 350° statt, wohingegen dies im gehärteten Material deutlich bei 250° wahrnehmbar war. Aus weiteren Verss. schließen Vff., daß bei handelsüblichem Fe die Härtewrkg. beim Wiedererhitzen nach der Kaltverformung sowie die Erhöhung der Zugfestigkeit im Bereich von 100 bis 300° auf die Lsg. kleiner Mengen Eisennitrid zurückzuführen ist. Das Fe-N-System ist ein Raumtemp.-Härtensystem u. ohne Kaltbearbeitung ist sehr wenig Erhöhung der Löslichkeit unter 350° festzustellen, aber nach Erreichung dieser Temp. ist ein starkes Anwachsen bis 500° vorhanden. Das Fe-N-System ist ein typ. Dispersions-Härtensystem, das in bedeutendem Maße Härtung bei Raumtemp. zeigt. (Fuel and Furnaces 7. 367—69. März.) WILKE.

Eug. Prost und **M. van de Putte**, *Neue Forschungen über die Reduzierbarkeit der nachgerösteten Zinkblenden*. Das Nachrösten der Blenden kann auf zweierlei Weise vorgenommen werden: Bei dem Verf. der Gesellschaft Vieille Montagne wird die im Muffelofen vorgeröstete Blende mit einigen Anteilen von Kohle versetzt u. die Ent-

schwefelung durch Nachrösten im DWIGHT-LLOYD-App. beendet; die Gesellschaft Overpelt verfährt dabei so, daß die im SPIRLET-Ofen vorgeröstete Blende angefeuchtet u. mit einem Bindestoff versetzt, in einer Mahlanlage zerkleinert u. nach dem Trocknen im DWIGHT-LLOYD-App. behandelt wird. In einem aufgeführten Beispiel stieg der Zn-Geh. von 44,59% bei der einfach gerösteten auf 54,20% bei der nachgerösteten Blende, während der S-Geh. von 7,16% auf 2,12% fiel. In einem anderen Fall betrug der S-Geh. nur 0,45% bei der nachgerösteten Blende. Verschiedene Proben wurden mit Graphit vermischt, in feuerfeste Röhren aufgegeben u. in einem gasgefeuerten Muffelofen erhitzt. Nach einer gewissen Zeit wurden die Proben aus dem Ofen gezogen, analysiert u. wieder in den Ofen gebracht. Die Ofentemp. waren 990—1100°. Die Verss. haben ergeben, daß die Reduzierbarkeit der nachgerösteten Erze größer ist als diejenige der einer einfachen im Muffelofen vorgenommenen Röstung unterworfenen Erze. Durch das Nachrösten hat das Erz ein größeres spezif. Gewicht erhalten u. infolge des hierdurch erhöhten Aufnahmevermögens des Ofens ist die Zn-Ausbeute auch höher geworden. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 1. 300—02. 15/5.)

KALPERS.

R. Hoffmann, *Das Walzverfahren*. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 76. 537—53. 1928. — C. 1929. I. 1144.)

WILKE.

George B. Hogaboom, *Nickelbäder*. MACNAUGHTON u. HOTHERSALE (Brass World, Dez. 1928) benutzen bei ihren Verss. Lsgg., die NaF u. Na₂SO₄ enthielten u. deren Elektrodenwirksamkeit niedrig war. In vorliegender Unters. wird der Einfluß solcher Zusätze auf die Anodenkorrosion festgestellt, wobei sich ergab, daß nicht nur die Anodenwirksamkeit gering war, sondern auch mit jedem Salz der Charakter der Korrosion geändert wurde. Bei Zusatz obiger Salze wird der Nd. lose u. feine Teilchen schwimmen im Bade herum. Die Benutzung eines Chlorids wird allgemein bei Vorhandensein von sehr reinen Anoden empfohlen, doch ist die bisher angewandte Zus. nicht gut. Gut hat sich bei den Verss. des Vf.s ein Bad mit 28,5ozs. Ni₂SO₄ je Gallone, 6,0 NiCl₂ u. 3,0 Borsäure bewährt, wenn das Bad w. war, im umgekehrten Falle gibt er folgende Zus. in ozs. je Gallone an: 14 NiSO₄, 2 NiCl₂, 2 NH₄Cl u. 2 Borsäure. An Beispielen wird dann der günstige Einfluß selbst kleiner Chloridmengen bei der Benutzung w. Bäder gezeigt. Eine allgemeine Ansicht ist, daß mit einem höheren Chloridgeh. im Ni-Bad der Metallgeh. des Bades ansteigt. Vf. fand, daß der Korrosionsbetrag der Anode nicht erhöht, wohl aber der Charakter der Anodenkorrosion sehr geändert wird. Wenn das Ni-Bad kein Chlorid enthielt, bedeckte ein harter, schwarzer Überzug die Anode. Bei 3 ozs. NiCl₂ je Gallone entstand ein schwarzer, schwammiger Überzug, während bei 6 ozs. die Anode klar blieb. Der Einfluß der Borsäure ist bei diesen Verss. nicht besonders berücksichtigt worden. In k. u. w. Badern ohne Borsäure konnten aber auf der Anode Vertiefungen überall festgestellt werden, die in w. Bädern nicht so stark ausgeprägt waren wie in den k. (Metal Ind. [New York] 27. 172—75. April. Matawan [N. J.], Hanson-Van Winkle-Munning Co.)

WILKE.

E. Scheil, *Über die Transkrystallisation des Aluminiums*. Durch Gießverss. von Rein-Al in verschiedenen hoch erhitzten Eisenkokillen verschiedener Wanddicke u. bei verschiedenen Gießtemp. wurde die Abhängigkeit des Grades der Transkrystallisation von den Gießbedingungen untersucht u. in makroskop. Gefügaufnahmen dargestellt. Die Gründe für die verschiedene Ausbildung werden diskutiert. (Ztschr. Metallkunde 21. 121—24. April. Dortmund, Forschungsinst. d. Vereinigte Stahlwerke A.-G.)

SCHULZ.

Peter Hidnert, *Die thermische Ausdehnung von Tantal*. Vf. mißt zwischen —190 u. + 500° an bearbeitetem u. getempertem Ta (> 99,9% Ta; D.₂₃ 16,55) mit einem Präzisionskomparator. Bei etwa 600° fängt Ta an der Luft an zu oxydieren. Beide Ta-Sorten haben fast gleiche Eigg. (größter Unterschied 14 · 10⁻⁶ der Länge), so daß man die Beobachtungen in eine Formel zusammenfassen kann: $L_t = L_0 [1 + (6,59 \cdot t + 0,0008 \cdot t^2) 10^{-6}]$; gültig für $t = 0$ bis + 500°. Man kann prakt. stets mit dem Ausdehnungskoeffizienten 6,6 · 10⁻⁶ rechnen. Bemerkungen über die Verwendbarkeit des Ta (Instrumente, Spindnisen für Viscose, Schmuckgegenstände, namentlich wegen der schönen Interferenzfarben bei teilweiser elektrolyt. Oxydation). (Bureau Standards Journ. Res. 2. 887—96. Mai. Washington, Bur. of Stand.)

W. A. ROTH.

—, *Die Kontrolle des Claudet-Silberprozesses*. Es werden die Analysenmethoden mitgeteilt, die bei der CLAUDET-Methode zur Silberextraktion u. Jodwiedergewinnung angewendet werden, um das Verf. in jeder Phase kontrollieren zu können. (Chem. Age 20. Nr. 514. Monthly Metallurg. Sect. 34—35. 4/5.)

JUNG.

F. C. Johns, *Abänderungen beim Silberprobieren*. Die verschiedenen Probierverrf. werden verglichen u. ein Muffelofen beschrieben. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 152—54. 5/1. Broken Hill [N. S. W.].) WILKE.

Arthur G. Boyden, *Fortschritte der Rand-Goldgewinnungsindustrie*. Beschreibung der Bewetterung der in großen Tiefen befindlichen Schachte mit Angaben über Gesundheits- u. Unfallstatistik. (Engin. Mining Journ. 127. 836—38. 25/5.) ENSZLIN.

E. S. Leaver und Jesse A. Woolf, *Cyanidextraktion von Gold und Silber in arsen- und antimonhaltigen Erzen*. Für kurze Zeit wird eine Tieftemp.-Röstung der Erze empfohlen, u. zwar etwa 30 Min. bei 450°. Die gewöhnliche Röstung bei 600° u. darüber führt zur Bldg. von Arsenaten u. Antimonaten, die das Au u. Ag in Cyanidsgg. unl. machen. Direkte Cyanidbehandlung des gerösteten Prod. würde einen großen Cyanidverlust u. Faulen der Lsg. bewirken. Beides wird durch Kalkzusatz vor der Cyanidbehandlung vermieden. Es ist vorteilhaft, As u. Sb sofort nachdem sie sich umgesetzt haben, zu entfernen. Zu diesem Zweck wird oft C als Kohle oder S als Pyrit zugesetzt, die die beiden Elemente in gasförmiger Bindung fortführen. Günstig kann auch ein Kalkzusatz vor dem Rösten sein, da sich dann das As₂O₃ eher mit dem CaO verbindet als mit anderen Substanzen u. das Calciumarsenat auf die Auslaugung nicht so ungünstig einwirkt wie die anderen Arsenate. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 221—23. 5/3. U. S. A., Bureau of Mines.) WILKE.

H. Bohner, *Zugfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit von Reinaluminium- und Aluminium-Leitlegierungsdrähten in Abhängigkeit von mechanischer und thermischer Behandlung*. Die bei Rein-Al u. Al-Leitlegierungen theoret. zu erwartenden Zusammenhänge von Zugfestigkeit u. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von chem. Zus. u. therm. u. mechan. Behandlung, der Einfluß des Anlassens bei Rein-Al u. den vergütbaren Al-Leitlegierungen vom theoret. Standpunkte u. die durch das Anlassen hart gezogener Al- u. Al-Mischkristall-Legierungsdrähte zu erwartenden Unterschiede werden zuerst dem Leser verständlich gemacht. Je nach der Zus. der Legierungen, der Abschrecktemp. u. dem Kaltnachverdichtungsgrade des Walzdrahtes ist ein unterschiedliches Verh. der harten Drähte von Legierungen gleicher chem. Zus. gegenüber den nur abgeschreckten, jedoch unter gleichen Bedingungen angelassenen Legierungsdrähten (gleicher chem. Zus.) zu erwarten. Die Größe u. die Art der Unterschiede werden auf Grund von Überlegungen besprochen. Die durchgeführten Festigkeits- u. Leitfähigkeitsunterss. bestätigen eindeutig die angestellten Überlegungen u. geben Anhaltspunkte für eine Kontrolle der Betriebe, bzw. der anzuwendenden therm. u. mechan. Behandlungen an. Durch mkr. Unterss. werden die durch die einzelnen therm. u. mechan. Behandlungen bedingten u. auftretenden Gefügeänderungen an Hand von Schlibbildern erläutert. Zum Schluß wird eine Erklärung dafür gegeben, weshalb bei Al-Leitlegierungen durch Kaltnachverdichten u. Anlassen des abgeschreckten Materials kein oder nur ein geringer Festigkeitsanstieg auftritt gegenüber dem des gleich starken, abgeschreckten u. nur lediglich unter gleichen Bedingungen angelassenen Materials. (Aluminium-Ztschr. 1929. 12—30. April/Mai. Lautawerk.) WILKE.

Fay Leone Faurote, *Die Wärmebehandlung der Aluminiumlegierungen*. Eine erhöhte Anwendung der elektr. Öfen in den Automobil- u. Flugzeugfabriken hat zum Bau einiger runder Schachtofen zur Wärmebehandlung dieser Legierungen geführt. Diese Öfen haben den Vorteil einer ausgezeichneten Kraftökonomie. Für einen gegebenen Rauminhalt ist die Strahlungsoberfläche prakt. ein Minimum. Außerdem bieten sie ein angenehmes Mittel, um kleine u. große Al-Gußstücke unter genauester Temp.-Kontrolle zu behandeln. Sie lassen sich mit großer Leichtigkeit füllen u. entleeren. Die kürzliche Aufstellung solcher Öfen wird an Hand von Abb. beschrieben. Größere Öfen mit einem Kammerdurchmesser von 6 Fuß u. einer wirksamen Höhe von rund 5 Fuß sind in 3 Zonen eingeteilt, die jede für sich erhitzt wird u. deren Temp. auch gesondert festgestellt werden. (Iron Age 123. 1347—48. 16/5. New York.) WILKE.

A. Vosmaer, *Neue Aluminiumlegierungen und Beryllium*. Besprechung von *Lautel* (Al mit 4% Cu u. 2% Si). Hinweis auf die neueren Legierungen des Be, dessen hoher F. von 1280—1300° Unbrennbarkeit, Beständigkeit u. hohe latente Schmelzwärme von 277 kcal., sowie der große Elastizitätsmodulus besonders wertvoll sind. (Chem. Weckbl. 26. 186. 30/3. Brüssel.) GROSZFELD.

Lee Wallis Gibbons, *Chrom-Nickellegierungen für die Sulfiteinrichtung*. Wo die sog. Sulfitbronzen, Pb u. Cu jetzt benutzt werden, können mit Vorteil die Cr-Ni-Legierungen an ihre Stelle treten u. zwar am besten die mit 18% Cr u. 8% Ni. Geschweißte oder genietete Rohre sind gut für Abblaserohre aus dem Digestor geeignet.

Wegen ihrer hohen Festigkeit in gewalztem Zustande konnten mit Hilfe dieser Legierungen die augenblicklichen sehr schweren Konstruktionen vermieden werden. Schweißung ist natürlich vorzuziehen, da die Schweißung dann fortfällt. Auch sonstige Leitungen, Rohre usw. sind aus diesem Material herstellbar. Viel verwendet wird der Guß; dabei wird besonderer Wert auf genaue Einhaltung des C-Geh. gelegt. In gewalzten Prodd. wird der C gewöhnlich bei rund 0,12% gehalten, einige Fabriken gestatten einen höheren C-Geh. u. andere lassen nur 0,07% zu. Der C-Geh. ruft zweifelsohne Unterschiede in der Duktilität des Metalles u. damit in der Qualität des Endprod. hervor, er ist aber wahrscheinlich kein Kontrollfaktor. Da Gußstücke nicht einer k. oder h. Bearbeitung unterworfen werden u. Gußstücke mit so niedrigem C-Geh. eine grobe Krystallstruktur haben u. porös sind, so liegt der C-Geh. bei ihnen zwischen 0,25—0,35%. Zum Schluß werden die verschiedenen Rohrverbb. u. die einzelnen Teile in der Sulfiteinrichtung, die aus Cr-Ni-Legierungen hergestellt werden können, aufgezählt. (Paper Trade Journ. 88. No. 19. 61—63. Pulp Paper Magazine Canada 27. 715—16. 760. 16/5.)

WILKE.

K. Löbbbecke, *Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen auf der Grundlage Kobalt-Chrom-Wolfram (Stellite)*. Als mittlere Zus. der durch hervorragende Schneidfähigkeit sowie hohen Verschleiß- u. hohen Korrosionswiderstand ausgezeichneten Stellitelegierungen kann angenommen werden: 55% Co, 28% Cr, 15% W, 2,5% C u. kleine Verunreinigungen insbesondere durch Fe. Untersucht wurde der Einfluß eines wechselnden Geh. der 3 Metalle u. des C auf Gefüge, Härte, Verschleißwiderstand u. Korrosionswiderstand u. zwar wurden geprüft Legierungen mit 40—60% Co, 15—35% Cr, 10—18% W; der C-Geh. lag dabei zwischen rund 2,2 u. 2,6. Ferner wurde in einer Legierung aus rund 58% Co, 28% Cr u. 10% W der C-Geh. variiert zwischen 0,64 u. 6,0%. Endlich wurde in 2 Legierungen noch der Einfluß verschiedener Wärmebehandlung untersucht. Die Härte der Legierungen steigt mit steigendem Cr u. fallendem Co-Geh., W hat kaum einen Einfluß darauf. Bei einem zunehmenden C-Geh. steigt die Härte bis etwa 3,2%, um dann zu fallen u. gleich zu bleiben, dieser Einfluß des C ist der stärkste. Der Abfall der Härte bei mehr als 3,2% C wird auf die Bldg. von Graphit zurückgeführt, die auch durch besondere Wärmebehandlung (sehr langsame Abkühlung) hervorgerufen bzw. begünstigt werden kann. Die graphithaltigen Legierungen zeichneten sich durch besonders hohen Verschleißwiderstand aus; der Verschleißwiderstand wächst im übrigen mit abnehmendem Co-Geh., Cr u. W haben keinen bzw. geringen Einfluß darauf. Bei Korrosion durch verd. HCl u. Essigsäure erwies sich die Legierung mit 55% Co, 28% Cr u. 15% W am widerstandsfähigsten, auch hierbei spielt der C-Geh. eine große Rolle. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 1. 65—82.)

SCHULZ.

P. Röntgen und G. Schwietzke, *Über den Einfluß von SO₂ auf Bronze und Kupfer*. Wie bereits SIEVERTS (Stahl u. Eisen 30 [1910]. 1532) u. SIEBE (Ztschr. Metallkunde 19 [1927]. 311) nachgewiesen haben, löst sich SO₂ in fl. Cu nach der Gleichung $SO_2 + 6 Cu = Cu_2S + 2 Cu_2O$, die bei sinkender Temp. umgekehrt verläuft u. durch SO₂-Bldg. Porosität des Metalls hervorruft. Verss. ergaben, daß dagegen in Bronze das Sn an der Rk. teilnimmt im Sinne $SO_2 + 2 Cu + Sn = Cu_2S + SnO_2$ u. daß bei Sn-Bronze — wahrscheinlich auch bei Al-Bronze, Messing, Zn-haltigen Ni-Legierungen — durch die Bindung des O₂ an Sn (bzw. Al, Zn) daher bei sinkender Temp. keine Neubldg. von SO₂ u. damit auch keine Porosität eintritt. (Ztschr. Metallkunde 21. 117—20. April. Aachen, Inst. f. Metallhüttenkunde u. Elektrometallurgie, Techn. Hoehsch.)

SCHULZ.

L. Russell van Wert, *Wärmebehandlung von Messing*. Vf. hat beobachtet, daß Pb in geringen Beträgen von 0,3%, die Stabilität der übersätt. β -Lsg. vermindert, denn die unl. Pb-Kügelchen wirken als Keime für die beginnende Zers. innerhalb der Körner. Die Stelle der größten Unstabilität der übersätt. Lsg. ist an den Korngrenzen zu finden. Bei Wiedererhitzen der abgeschreckten Legierung auf Temp. unter 800° findet dieser Vorgang stärker statt u. zwar vor allem an den Spaltungsflächen. Das Erwärmen der abgeschreckten Legierung hat noch eine andere Wrkg., nämlich die Wiederlösung dieses Gelösten. Dieser Wiederlösungsvorgang findet ausschließlich an den Enden der rechteckigen Flächen statt, mit anderen Worten, die α -Inseln bleiben während dieser Zeit intakt u. die Größenverminderung findet allein in Form von Längenkürzung statt. Vf. beobachtete auch, daß 60:40 Messing, das von 800° abgeschreckt, dann bis zum β -Bereich wiedererwärmt u. abgeschreckt war, größere Körner hatte als nach dem 1. Erwärmen u. Abschrecken. In vielen Fällen war dies Kornwachstum so groß, daß 3 bis 1 Korn den ganzen Querschnitt ausfüllten. Das

große Kornwachstum bei schnell abgeschreckten Proben kann vielleicht auf den Spannungszustand der β -Phase in der abgeschreckten Legierung zurückgeführt werden, der beim Wiedererwärmen auf 800° dieses Wachstum einleitet. (Fuels and Furnaces 7. 523—25. April.) WILKE.

W. C. Ellis und Earle E. Schumacher, *Wärmebehandlung von nickel- und siliciumhaltigen Messing*. 3 α -Messinge, die 3% Ni + Si in dem zur Bldg. von Ni₂Si notwendigen Verhältnis enthielten, wurden untersucht. Das Härteverf. bestand in einem Abschrecken von einer Temp., bei der der Härtebestandteil in fester Lsg. ist, mit darauffolgendem Altern bei einer niedrigeren Temp., damit sich der gel. Bestandteil in einer fein zerteilten Form ausscheiden konnte. Die mechan. Eigg. können so weitgehend verändert werden. Die Proportionalitätsgrenze, die Zerreißfestigkeit u. Härte dieser Legierungen im gewalzten u. wärmebehandelten Zustande sind ungefähr die gleichen wie die von Federmessingblech mit nominal 35% Zn. Der Elastizitätsmodul einiger Zuss. ist viel höher u. die Duktilität, durch die Dehnung dargestellt, ist viel höher als bei dem Federmessingblech. Diese Legierungen haben noch eine andere wünschenswerte Eig. Die Härtung wird nicht durch Kaltbearbeitung, sondern durch Wärmebehandlung hervorgerufen. Dies gestattet an dem weichen Material Formoperationen hervorzurufen; die gewünschte Härte u. Festigkeit wird dann durch die nachfolgende Wärmebehandlung sichergestellt. Eine weitere Steigerung der Zugfestigkeit u. Härte dieser Legierungen erfolgt durch Kaltwalzen des wärmebehandelten Materials. Die Proportionalitätsgrenze wird dadurch nicht stark beeinflusst, wohl aber wird der Elastizitätsmodul merkbar erniedrigt. Auch die mechan. Eigg. der Cu-Sn-Legierungen mit Ni u. Si können durch Wärmebehandlung geändert werden. (Fuels and Furnaces 7. 385—86. März.) WILKE.

A. Hopwood, *Das Gießen von Nichtisenmetallen*. Die oft anzutreffenden schlechten Schmelzbedingungen u. das Herstellen u. Gießen von P-Bronze werden erörtert. (Metal Ind. [London] 34. 537. 31/5.) WILKE.

—, *Mikroskop für Brinelluntersuchungen*. Das BUSCH-SCHUMANN-Projektor-Mikroskop wird kurz beschrieben. (Metal Ind. [London] 34. 534. 31/5.) WILKE.

Peter Bardenheuer und Heinz Schmidt, *Der Einfluß der Kaltverformung und der Wärmebehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer, Aluminium und Eisen*. Die allgemein durch die Kaltbearbeitung hervorgerufene Erniedrigung der Leitfähigkeit ist dem Auftreten von Kaltbearbeitungsspannungen zuzuschreiben, die in hohem Maße von der Art der Kaltformgebung abhängig sind. Die Aufhebung der Spannungen durch Erhitzen auf Temp., die eine Rekrystallisation noch nicht herbeiführen (Krystallerholung), hat allgemein einen Wiederanstieg der Leitfähigkeit zur Folge. Die Wrkg. der Rekrystallisation ist bei den verschiedenen Werkstoffen nicht die gleiche. Der Höchstwert der Leitfähigkeit des Elektrolyteisens wird bei 1std. Glühdauer bei 500° erreicht; Glühen bei höheren Temp. hat einen Abfall zur Folge. Die Leitfähigkeit von Weicheisen u. Stahl steigt mit zunehmender Glühtemp. nach erfolgter Rekrystallisation noch weiter an. Eine Steigerung der Glühtemp. über die Rekrystallisationstemp. hinaus hat sowohl bei Au als auch bei Al, in geringem Maße ebenfalls beim Elektrolyt-Fe, einen Abfall der Leitfähigkeit zur Folge. Bei Cu liegt der Abfall der Leitfähigkeit bei ungefähr 600°. Als Glühtemp. genügt prakt. die Temp. etwas über 250°. Es ist nicht möglich, ein durch Überhitzen verdorbenes Cu durch nachträgliche Wärmebehandlung bei niedrigen Temp. wieder so weit zu regenerieren, daß dadurch ein Wiederanstieg der Leitfähigkeit um einen nennenswerten Betrag erreicht wird. Die Leitfähigkeit des Al fällt ab, wenn die Glühtemp. etwa 200° übersteigt, also schon bevor die Rekrystallisation vollständig ist. Die Leitfähigkeit des Weicheisens ist unabhängig von der Korngröße. Zum Schluß wird die Gesetzmäßigkeit der Beeinflussung des Leitwiderstandes des Stahles durch den C-Geh. bei verschiedener Form des Perlits gezeigt. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 10. 193 bis 212. 1928.) WILKE.

—, *Mikroskope für metallurgische Arbeiten*. Eine Beschreibung neuerer App. an Hand von Abb. (Metal Ind. [London] 34. 493—95. 517—18. 24/5.) WILKE.

E. Houdremont und R. Mailänder, *Dauerbiegeversuche mit Stählen*. Die Auswertung von 170 Versuchsreihen an Stählen verschiedener Zus. u. Wärmebehandlung ließ erkennen, daß die Beziehung der Biegeschwüfungsfestigkeit zu den Werten des Zerreivers. am ehesten darzustellen ist durch die Gleichung: Biegeschwüfungsfestigkeit = 0,25 · (Zugfestigkeit + Dehnung) + 5, wobei allerdings der mit 0,25 eingesetzten Koeffizient in Einzelfällen auch noch erheblich schwanken kann (zwischen

0,19 u. 0,31 bei den mitgeteilten Verss.). Die Abhängigkeit dieser Verhältnisse von der Zus., vom Gefüge u. der Wärmebehandlung werden im einzelnen behandelt, ohne daß im allgemeinen endgültige Schlüsse gezogen werden können. Deutlich ist die Abnahme der Schwingungsfestigkeit mit steigender Korngröße im Weicheisen. Beim Kaltrecken nimmt die Schwingungsfestigkeit mit steigendem Reckgrad noch langsamer zu als die Zugfestigkeit, damit wesentlich langsamer als die Streckgrenze. Ferner wird die Frage der Kerbempfindlichkeit des Stahls beim Dauerbiegevers. behandelt. (Krupp. Monatsh. 10. 39—49. April/Mai.) SCHULZ.

Edwin M. Baker, *Automatische Plattierungsmaschine*. Vf. beschreibt nach Ausführung der vorbereitenden Operationen die halb- bzw. ganzautomat. Plattierung von Metallwaren auf elektrochem. Wege (Diagramme u. Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 21. 400—04. Mai. Ann. Arbor [Mich.], Univ.) HERZOG.

H. Kalpers, *Das Metallieren von Kleiseisenzeug*. Es wird auf die Verwendung der Schrägtrommel der *Metallisator-A.-G.*, die zur Spritzverzinkung von Nägeln, Stiften, Schrauben, Muttern, Fitings, Beschlägen, Bootteilen usw. dient, verwiesen. Aus den mitgeteilten Unterss. über das Verh. des mit der Schrägtrommel verzinkten Kleiseisenzeugs geht der Erfolg des Verf. hervor. (DINGLERS polytechn. Journ. 344. 100—102. Mai.) KALPERS.

Karl Schuch, *Die galvanische Drahtverzinkung*. Der Draht läuft automat. gleichmäßig durch die Beiz-, Entfettungs-, Scheuer-, Zinkbad-, Spül- u. Trockenbottiche. Neuzeitliche Anlagen erlauben einen gleichzeitigen Durchzug von 50—60 Drähten. Die Länge solcher kompletten Anlagen beträgt 35—40 m. Für das Beizen u. Entzundern werden in besonderen Glühöfen sehr dünne Oxydschichten erzielt, die das Beizen erleichtern. Diese Durchziehöfen erhalten meist eine Länge von 10—15 m u. werden mit Generatorgas geheizt. Hartgezogene Drähte u. solche unter 1,5 mm Durchmesser passieren nicht erst den Glühofen, sondern werden von Ziehschmierern durch Abkochen in Ätznatronlsg. befreit, in einem besonderen Beizraum gebeizt u. getrocknet. Die vorgebeizten oder gegluhten Drähte können statt mit einer gewöhnlichen Beize, durch die elektrolyt. Reinigung dekapiert werden. Es kommt eine Auflösung von verd. H_2SO_4 , Na_2SO_4 u. $NaCl$ in 30—40%ig. Lsg. in Anwendung; als Anoden verwendet man Stahl- oder Bleistreifen, die je zu 2 Anodenreihen zwischen 5—8 Drähten angeordnet werden. Man arbeitet mit 5 V bei 4—6 Amp. je qdm. Die Drähte sollen sich mindestens 5—8 cm unter der Oberfläche des Zn-Bades bewegen. Als Anoden verwendet man Zn-Streifen, so daß zwischen je 2 Anodenreihen 5—10 Drähte laufen. Man arbeitet mit 5 V u. 5—15 Amp./qdm bei mittleren Drahtstärken. Die Durchzugsgeschwindigkeiten der einzelnen Drähte richtet sich nach dem Durchmesser, der Beschaffenheit des Materials u. der verlangten Zn-Auflage u. liegt zwischen 5—15 m in der Minute. Als Zn-Bad wird empfohlen: 100 l W., 32 kg $ZnSO_4$, 9 kg $(NH_4)_2SO_4$, 5 kg Na_2SO_4 u. 3,5 kg Borsäure. Die beste Badtemp. ist 45—50°. (Chem.-Ztg. 53. 397—98. 22/5.) WILKE.

A. P. Petrie, *Sherardisieren*. Das Stück wird in Zn-Staub erhitzt, wobei das Grundmetall mit Zn imprägniert wird, das dann eine Legierung mit erhöhter Festigkeit bildet. Von der tiefsten Stelle der Eindringung des Zn wächst der Zn-Geh. mit Annäherung an die Oberfläche schnell an, um dort eine Legierung mit 92% Zn u. 8% Fe zu bilden. Darüber befindet sich dann noch eine etwa 0,005 Zoll starke Schicht von fast reinem Zn. Der Zn-Staub, der bei diesem Verf. benutzt wird, hat die Eig. W. katalyt. zu zersetzen u. leider scheint auch dies nicht bei dem im Fe befindlichen Zn verschwunden zu sein. Damit steht fest, daß die sherardisierten Artikel nicht mit W. in Berührung kommen dürfen. Trotzdem bei einem auf diesem Wege rostsicher gemachtem Fe oder Stahl auch in HCl u. H_2SO_4 der Zn-Schutz verloren geht, ist dies nicht bei sherardisiertem Messing der Fall. Sogar ein dicker Zn-Überzug auf der Oberfläche des sherardisierten Messing wird durch diese Säuren nicht beeinflusst. Hierauf werden die prakt. Betrachtungen u. Geldkosten dieses Verf. gegeben. Der größte Feind der guten Sherardisierung ist der Span, da durch dieses Verf. die Verunreinigungen nicht überbrückt werden. Polieren der Stücke am Ende des Verf. ist nicht zu empfehlen, da die gesamte schützende Oberfläche an Ecken u. erhabenen Stellen dadurch wieder entfernt werden kann. Bei sherardisiertem Messing ist gegen ein Polieren zum Schluß kaum etwas einzuwenden. (Metal Ind. [London] 34. 483—84. 17/5.) WILKE.

A. Müller, *Das emailierfähige Gußeisen*. (Vgl. C. 1929. I. 3031.) Für das Gelingen einer Emaillierung sind die Schwindungsverhältnisse des Gußeisens u. der Emaille von grundsätzlicher Bedeutung. Vf. erörtert die verschiedenen Faktoren,

die die Schwindung beeinflussen, u. macht Angaben über die günstigste Zus. des Gusses u. die Beschaffenheit u. Fehler der Stücke. (Gießerei-Ztg. 26. 247—50. 1/5. Berlin.) LÜD.

Walter M. Mitchell, *Rostsicheres Eisen für die Salpetersäureeinrichtung*. (Ind. engin. Chem. 21. 442—45. Mai. Massillon [Ohio], Central Alloy Steel Corp. — C. 1929. I. 1258. II. 345.)

WILKE.

Thomas Harbison Donahue und Frederick F. Frick, Anaconda, V. St. A., *Schaumschwimmittel*. Wss. Lsgg. von Xanthaten werden mit überschüssigem Cl₂ behandelt u. die entstehenden Emulsionen dem zu flottierenden Erz während des Naßvermahls oder dem fertigen Erzbrei zugesetzt. (A. P. 1 711 087 vom 3/5. 1926, ausg. 30/4. 1929.)

KÜHLING.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: J. A. Seede, Schenectady, V. St. A., *Trennung von Erzbestandteilen*. Man läßt die feingemahlene Erze durch magnet. Wechselstromfelder fallen, wobei Bestandteile von verschiedener Leitfähigkeit zerstreut u. für sich aufgefangen werden. (E. P. 305 102 vom 30/1. 1929, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 30/1. 1928.)

KÜHLING.

Alexandre Folliet und Nicolas Sainderichin, Frankreich, *Verarbeitung armer Metallerze*. Die zerkleinerten, vorzugsweise zinkhaltigen Erze, werden mit Stein- oder Braunkohle u. NaCl gemischt u. in stetigem Betriebe mit einem 650—800° w. Luftstrom behandelt. (F. P. 655 375 vom 30/5. 1928, ausg. 18/4. 1929.)

KÜHLING.

Consolidation Coal Products Co., Wilmington, übert. von: Charles V. McIntire, East Orange, V. St. A., *Verwertung von Hochofengstaub*. Der Staub wird mit weicher Kohle gemischt, die Mischung auf 450—600° erhitzt u. zu Stücken geformt, welche zwecks Gewinnung des im Staub enthaltenen Fe Hochofenbeschickungen zugesetzt werden. (A. P. 1 711 153 vom 6/7. 1925, ausg. 30/4. 1929.)

KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, übert. von: Paul Heskamp, Duisburg-Ruhrort, *Verwertung von Hochofengstaub*. Der in üblicher Weise gesammelte Hochofengstaub wird mittels nicht oxydierender, zweckmäßig Hochofenabgase, in einen Teil des Hochofens zurückgeführt, welcher oberhalb der Schmelzzone, aber doch so weit unterhalb der Oberfläche der Beschickung liegt, daß der Staub nicht mehr mit den Hochofengasen entweichen kann u. mit den gröber dispersen Anteilen der Beschickung als Metall gewonnen wird. Auch beliebige Zusätze zur Beschickung können fein gemahlen u. gegebenenfalls mit Hochofengstaub vermischt, dieser Zone des Hochofens mittels nicht oxydierender Gase zugeblasen werden. (A. PP. 1 713 435 vom 5/11. 1926, ausg. 14/5. 1929. D. Prior. 6/4. 1926 u. 1 713 436 vom 5/11. 1926, ausg. 14/5. 1929. D. Prior. 8/9. 1926.)

KÜHLING.

National Processes Ltd., London, und S. Robson, Avonmouth, England, *Rösten pyritischer Erze*. Die Erze werden mit grob gekörnten auflockernden Stoffen, wie Rückständen früherer Ausführungen des Verf., Bimsstein, Schlacke o. dgl. gemischt u. die zur Röstung erforderliche Menge Luft unter Verhinderung des willkürlichen Zutrittes von Luft durch die Mischung gepreßt, um unmittelbar zur Gewinnung von H₂SO₄ geeignete gasförmige Erzeugnisse zu erhalten. (E. P. 307 439 vom 8/11. 1927, ausg. 4/4. 1929.)

KÜHLING.

Soc. Minière et Métallurgique de Penarroya, Frankreich, *Glühen und Rösten von fein verteilten Erzen*. Die Erze werden zwecks gleichmäßigeren Eindringens der Heizgase bzw. der Röstluft mit feuchten organ. Stoffen, besonders Holzmehl, Papierabfall o. dgl. gemischt. (F. P. 655 615 vom 11/6. 1928, ausg. 22/4. 1929.)

KÜHLING.

J. W. Hornsey, New York, *Eisengewinnung*. Bei der Eisengewinnung aus Erzen o. dgl. in gegeneinander geneigt angeordneten, gekoppelten Drehofen (vgl. E. P. 284040; C. 1928. I. 2301) wird die Red. so geleitet, daß die Beschickung durch die Verbrennungsluft nicht geschädigt wird. Am oberen Ende des Reduktionsrohrs wird ein Reduktionsmittel, vorzugsweise Kohle eingeführt, in das untere Ende mündet ein Brenner für zerstäubten Brennstoff. (E. P. 306 561 vom 18/8. 1927, ausg. 17/4. 1929.)

KÜHLING.

Trent Process Corp., übert. von: W. E. Trent, New York, *Eisengewinnung*. Gemische von oxyd. Eisenerz, Brennstoff u. einem Flußmittel werden in einem Vorwärmer auf Temp. erhitzt, bei denen die Red. des Erzes einsetzt, aber noch kein Sintern erfolgt. Aus dem Vorwärmer gelangt das Gemisch in einen unter ihm angeordneten Schmelzofen (Hochofen), dessen Abgase zur indirekten Erhitzung des Vorwärmers dienen. (E. P. 306 949 vom 15/2. 1929. Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 28/2. 1928.)

KÜHLING.

Gathmys Research Corp., übert. von: **Samuel L. Madorsky**, Chicago, V. St. A., *Eisen aus Erzen*. Zwecks Gewinnung von Fe, welches frei ist von Ti, Si, Mn u. anderen, zuweilen unerwünschten Beimengungen, aus Verb. dieser Elemente enthaltenden Erzen werden diese in einem elektr. Ofen geschmolzen u. die Schmelze in eine Bessemerbirne abgelassen, durch deren falschen Boden zunächst k., später vorgewärmter H₂ eingeblasen wird. Um die Beschickung im Schmelzfluß zu erhalten, wird gegebenenfalls in den oberen Teil der Bessemerbirne O₂ eingeführt. Die Temp.-Bedingungen werden so gewählt, daß nur die Eisenverb. zu Metall reduziert werden, die Verb. des Ti, Si, Mn usw. aber unreduziert bleiben u. in die Schlacke übergehen. (A. P. 1 711 738 vom 1/2. 1926, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

Ludlum Steel Co., Watervliet, übert. von: **Ralph P. de Vries**, Menands, und **Henry A. de Fries**, Albany, V. St. A., *Säurebeständige Stahlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 14—30% Ni, 6—20% Cr, 1—3% Si, 1—3% Ta, möglichst wenig, jedenfalls nicht mehr als 1% C u. die üblichen Mengen von Mn, P u. Schwefel. Der Geh. an C soll der Formel 1,6—0,6 y entsprechen, in welcher y die Menge des Ni bedeutet. (A. P. 1 712 030 vom 26/11. 1926, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

P. A. E. Armstrong, New York, *Kost-, säure- und hitzebeständige Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 7—25% Cr, weniger als 10% Ta, weniger als 1,25% C u. gegebenenfalls Si, Mn oder beide. (A. P. 1 711 484 vom 8/8. 1925, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

John L. Cox, Philadelphia, V. St. A., *Stahlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 0,35—1,5% C, 4—20% Cr, 6—10% W u. 1—6% Al. Die Menge des W soll nicht weniger als 1/4 der Menge des Cr, die des Al nicht weniger als 1/8 von der des W betragen. Die Erzeugnisse schuppen nicht in der Hitze u. sind besonders vor Herst. von Ventilen geeignet. (A. P. 1 711 519 vom 12/2. 1927, ausg. 7/5. 1929.) KÜHLING.

H. Hanemann, Berlin, *Stahlverbesserung*. Die in ihren Eigg. zu verbessernden Stahlstücke werden lange Zeit auf 50—20° unterhalb ihrer krit. Punkte liegende Temp., dann rasch über ihren krit. Punkt hinaus erhitzt u. das Erhitzen unmittelbar nach Überschreiten dieses Punktes unterbrochen. (E. P. 304 196 vom 10/1. 1929. Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 16/1. 1928.) KÜHLING.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Härten von Stahl, Eisen u. dgl.* Das Härten erfolgt in Salzbadern, z. B. Badern von geschmolzenen Metalchloriden, welchen fein verteilte Kohle u. gegebenenfalls Alkali-hydroxyde, -carbonate, -cyanide, -cyanamide o. dgl. zugesetzt sind. Die Temp. der Bäder soll mehr als 850°, zweckmäßig 900—950°, betragen. (E. P. 304 209 vom 15/1. 1929, Auszug veröff. 13/3. 1929. Prior. 16/1. 1928.) KÜHLING.

S. Robson, Avonmouth, England, *Rösten sulfidischer Zinkerze*. Die Erze werden mit grob gekörnten Zuschlägen, wie Rückständen früherer Ausführungen des Verf. Bimsstein, Schlacke o. dgl., gemischt u. die Röstung unter Durchleiten der erforderlichen Luft, aber unter Abschluß von Außenluft bewirkt, um ein gasförmiges Erzeugnis zu erzielen, welches unmittelbar zur Gewinnung von H₂SO₄ geeignet ist. (E. P. 306 569 vom 24/10. 1927, ausg. 21/3. 1929.) KÜHLING.

Real Compañia Asturiana de Minas, Spanien, *Verarbeiten von Zinkblenden*. Die Blenden werden auf einen Geh. von 2—3% Schwefel abgeröstet u. dann mit Kieselsäure oder besser eisen- u. kieselsäurehaltigen, bzw. kalkhaltigem Galmei unter Zusatz von SiO₂ sowie Kohlepulver gemischt. Die Mischungen liefern bei der Verarbeitung weniger als 1% Schwefel enthaltende Erzeugnisse u. die in die Luft entweichenden Gase enthalten nur 0,25—0,3% SO₂. (F. P. 654 463 vom 19/5. 1928, ausg. 6/4. 1929. Span. Prior. 14/9. 1927.) KÜHLING.

W. Witter, Halle, **M. Lissauer**, **H. Lissauer**, und **B. Griesmann** (in Firma **Lissauer & Co.**), Köln, *Verarbeiten von Zinnerzen*. Die Erze werden mit Kohle gemischt oder mit einem anderen festen, fl. oder gasförmigen Reduktionsmittel behandelt u. auf Temp. erhitzt, bei denen nacheinander As, Sb, Pb, Bi u. ein Teil des Zn abdest. Enthält das Erz auch Cu auf Ag, so setzt man nach dieser Behandlung, gegebenenfalls aber auch schon früher, NaCl oder ein anderes chlorierendes Mittel zu. (E. P. 304 829 vom 27/10. 1927, ausg. 21/2. 1929.) KÜHLING.

Guggenheim Bros., übert. von: **P. Robinson**, New York, *Verarbeitung zinnhaltiger Stoffe*. Die gegebenenfalls zerkleinerten Rohstoffe werden von störenden Beimengungen befreit, z. B. durch Auslaugen mit Mineralsäuren u. Behandeln der ausgelaugten Stoffe mit Lsgg. von NaCl u. NaOH. Die so gereinigten Stoffe werden

mit kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln u. Mischungen von alkal. Verbb. u. erdalkal. Flußmitteln, z. B. Mischungen von Na_2CO_3 u. CaO erhitzt u. das ausgeschmolzene Sn durch Zentrifugieren abgetrennt. (E. P. 306 108 vom 30/5. 1928, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 16/2. 1928.)

KÜHLING.

Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Magdeburg-Buckau, *Getrennte Gewinnung von Blei und Zink aus oxydischen Erzen, Hüttenprodukten und Rückständen.* (D. R. P. 477 458 Kl. 40a vom 9/8. 1925, ausg. 7/6. 1929. Zus. zu D. R. P. 473 016; C. 1929. I. 2352. — C. 1926. II. 2748.)

KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Elektrische Kabel.* Um Brüchigwerden des als Leiter verwendeten Cu zu vermeiden, wird das Cu in geschmolzenem Zustand, z. B. mittels Ca, reduziert. (E. P. 307 080 vom 2/3. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 3/3. 1928.)

KÜHLING.

Vanadium Corp. of America, Bridgeville, übert. von: B. D. Saklatwalla, Crafton, V. St. A., *Vanadium und Vanadiumlegierungen.* Hochprozentiges V_2O_5 wird aluminotherm. oder andere Rohstoffe werden mittels Si reduziert u. die Erzeugnisse gegebenenfalls in geschmolzenem Stahl eingetragen. Je nach den Bedingungen entsteht 85—95% V, weniger als 1,25% Si u. weniger als 0,5% C enthaltendes Ferrovanadium oder 40—90% V, 3—15% Al, 5—30% Si u. weniger als 0,5% C enthaltende Legierungen. (E. P. 305 201 u. 305 202 vom 20/12. 1928, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 2/2. 1928.)

KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Magnesium und Magnesiumlegierungen.* Die Widerstandsfähigkeit der genannten Metalle gegen zerstörende Einwv. wird durch eine etwa 1-std. Behandlung mit kochenden, gegebenenfalls verd. HNO_3 enthaltenden wss. Lsgg. von Bichromat erhöht. (E. P. 305 197 vom 22/11. 1928, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 2/2. 1928.)

KÜHLING.

Dow Chemical Co., übert. von: John A. Gann, Midland, V. St. A., *Magnesiumlegierungen.* In Legierungen, welche neben Mg geringere Mengen eines oder mehrerer Metalle enthalten, wird die Menge der im Mg gel. Metalle über diejenige Menge gesteigert, welche geschmolzenes Mg löst, wenn die Legierungen längere Zeit auf hohe Temp. erhitzt werden, welche aber unterhalb des F. des am niedrigsten schm. Legierungsbestandteils liegen. Durch diese Behandlung wird die Festigkeit u. Bearbeitbarkeit der Legierungen wesentlich gesteigert. (A. P. 1 712 988 vom 28/11. 1921; 1 712 989 vom 13/1. 1927 u. 1 712 990 vom 29/3. 1927, ausg. 14/5. 1929.)

KÜHLING.

Bohn Aluminium & Brass Corp., übert. von: Randolph J. Roshirt, Detroit, V. St. A., *Hitzebehandlung von Aluminiumlegierungen.* Die Legierungen, besonders solche, welche bei überwiegendem Geh. von Al etwa 10% Cu, 1% Fe u. 0,5% Mg enthalten, werden etwa 2 Stdn. lang auf möglichst hohe Temp., bei denen aber noch keine Schädigung der Legierungen eintreten darf, z. B. auf 500—525° erhitzt, abgeschreckt u. von neuem auf etwa 220° erhitzt. Die Härte der Legierungen wird durch diese Behandlung auf mindestens 130—140 Brinell gesteigert. (A. P. 1 713 093 vom 18/1. 1926, ausg. 14/5. 1929.)

KÜHLING.

Standard Telephones & Cables, Ltd., London und **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Elektrolytische Erzeugung von Legierungen.* Legierungen von völlig gleichmäßigem Bau werden durch Elektrolyse von Lsgg. solcher Zus. erhalten, daß das Kathodenpotential der vorhandenen Metalle über den Bereich der verwendeten Stromdichten im wesentlichen gleich ist. Wenigstens eine Anode soll aus einem der Legierungsmetalle bestehen. Die Zus. der Elektrolyten wird konstant erhalten durch Regeln des Verhältnisses zwischen den Oberflächen der einzelnen Anoden u. den zugehörigen Strömen. An Stelle von mehreren Anoden kann eine einzige verwendet werden, welche sämtliche Metalle der herzustellenden Legierung enthält. (E. P. 304 354 vom 19/10. 1927, ausg. 14/2. 1929.)

KÜHLING.

American Machine and Foundry Co., V. St. A., *Bleilegierungen*, bestehend aus Pb u. etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % von Gewicht des Pb an Mg. Die Legierungen lassen sich zu Blättern von weniger als 0,0125 mm Dicke auswalzen u. dienen als Ersatz für Blattzinn für Verpackungszwecke. (F. P. 655 510 vom 8/6. 1928, ausg. 19/4. 1929.)

KÜHL.

Edmond Doppé, Frankreich, *Legierungen*, enthaltend 88—94% Al, 2—8% Si, 0,03—1,25% Mn, 0,03—1,25% Ni, 0,03—1,25% Mg, 0,03—2% Co u. 0,03—1,25% Cu. Die Legierungen können in Sandformen gegossen, gewalzt oder geprägt werden. (F. P. 655 927 vom 2/11. 1927, ausg. 25/4. 1929.)

KÜHLING.

C. H. F. Müller Akt.-Ges., *Röntgenröhrenfabrik*, Hamburg *Röntgenspektrographische Untersuchung von Stoffen, insbesondere Metallen*, gek. durch die Verwendung

einer Röntgenröhre, deren die Glühkathode umgebende Sammelvorr. aus einem Metall besteht, dessen Röntgenspektrallinien sich entweder mit den Spektrallinien des Anodenmetalls vollkommen decken oder soweit außerhalb des Bereichs des durch das Anodenmetall bestimmten Röntgenspektrums liegen, daß sie die Spektralreinheit der erzeugten Röntgenstrahlen nicht beeinträchtigen. — Für die Erzeugung besonders langwelliger Röntgenstrahlen erhält die Röhre zweckmäßig ein Fenster aus sogenanntem Lindemannglas. (D. R. P. 476 172 Kl. 21 vom 22/7. 1925, ausg. 11/5. 1929.)

KÜHLING.

Kohler Co., übert. von: **Frank G. Brotz**, Kohler, V. St. A., *Formsand*. Gewöhnlicher Sand wird mit pflanzlichen Faserstoffen, besonders Holzmehl, u. Ton vermischt. Natürlichem Formsand wird Holzmehl o. dgl. zugesetzt. In beiden Fällen entstehen Erzeugnisse, welche länger verwendbar sind u. weniger Abfall liefern, als die bekannten Formsande. (A. P. 1 711 136 vom 10/3. 1926, ausg. 30/4. 1929.)

KÜHLING.

H. E. Coley, London, *Kondensieren der Dämpfe flüchtiger Metalle*. Die Dämpfe werden in einem, zweckmäßig ummantelten Turm Strahlen senkrecht herabfallenden W. oder anderer Fl. entgegengeführt. (E. P. 306 425 vom 14/9. 1927, ausg. 21/3. 1929.)

KÜHLING.

Infra Soc. an., übert. von: **V. Sorrel** und **L. A. Lafont**, Grenoble, *Hitzebehandlung von Metallen*. Die Hitzebehandlung erfolgt innerhalb eines geneigt angeordneten, elektr. Röhrenofens. Etwas unterhalb der Mitte seiner Längenausdehnung enthält der Ofen eine zur Erzeugung eines magnet. Feldes geeignete Vorr. Beim Durchfallen durch den Ofen werden die Metalle gegebenenfalls so lange innerhalb des magnet. Feldes festgehalten, bis die Temp. erreicht ist, bei welcher das Feld nicht mehr wirkt. (E. P. 306 446 vom 2/10. 1928, Auszug veröff. 17/4. 1929. Prior. 20/2. 1928.)

KÜHL.

W. Morrell, Shipley, England, *Härtungsmittel für Metalle*, bestehend aus Mischungen von Steinsalz, $K_2Fe(CN)_6$ u. $C_{10}H_8$ oder Campher oder $C_{10}H_8$ u. Campher. (E. P. 307 233 vom 5/4. 1928, ausg. 28/3. 1929.)

KÜHLING.

Tommaso de Pravata, Frankreich, *Feilen*. Die zu Feilen zu verarbeitenden Stahlstücke werden in bekannter Weise aufgerauht u. zum negativen Pol einer galvan. Batterie in verd. H_2SO_4 gemacht. Positiver Pol ist innerhalb eines als Diaphragma dienenden porigen Gefäßes befindliche Kohle in verd. HNO_3 . Nach 5—15 Minn. langer Einw. werden die Stahlstücke gewaschen u. gehärtet. (F. P. 654 980 vom 30/5. 1928, ausg. 12/4. 1929.)

KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

J. Altenburg, *Herstellung und Verwendung des Glykols*. (Vgl. C. 1929. I. 1284.) Übersicht über die techn. Darstellungsweisen u. Eigg. des *Athylenglykols* u. die Verwendungsmöglichkeiten des Glykols u. seiner Derivv. an Hand von Literaturangaben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26. 147—49. 27/3.)

POETSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und **Martin Luther**, **Kurt Pieroh** und **Erich Kranepuhl**, Mannheim, *Verfahren zur katalytischen Dehydrierung organischer Verbindungen*. Zu den Ref. nach E. P. 262120; C. 1927. II. 864 u. E. P. 263877; C. 1927. II. 1619 ist folgendes nachzutragen: *Isobutylamin* liefert beim Überleiten über eine zu gleichen Teilen aus Cd- u. Zn-Arsenit bestehende Kontaktmasse in guter Ausbeute *Isobutyronitril*, Kp. 100—102. — *Terpentinöl*, bei 600° über Zn-Phosphit geleitet, geht zum Teil in *p-Cymol* über, Kp. 175°. — *Tetrahydronaphthalin* wird bei 650° über einem aus Ni u. Sb im H_2 -Strom erhaltenen Kontakt in *Naphthalin* zurückverwandelt. (A. P. 1 684 634 vom 27/11. 1926, ausg. 18/9. 1928. D. Prior. 30/11. 1925.)

ALTPETER.

Th. Goldschmidt A.-G., Deutschland, *Herstellung von Chlorhydrinen aus Olefinen und Chlorwasser*. Die Olefine werden der Behandlung mit einer fließenden wss. Lsg. von Cl unterworfen. Zwecks vollständiger Lsg. des Cl wird das Cl in das fließende W. eingeleitet, dem gleichzeitig unter Druck Olefine oder olefinhaltige Gase zugegeben werden. Die gebildeten *Chlorhydrine* werden, sobald die Chlorhydrinlsg. eine bestimmte Konz. bekommen hat, entfernt u. durch die entsprechende Menge frischen W. ersetzt (F. P. 656 947 vom 3/7. 1928, ausg. 15/5. 1929. D. Prior. 11/7. 1927.)

ULLRICH.

Th. Goldschmidt A.-G., Deutschland, *Herstellung von Alkylenoxyden aus Chlorhydrinen*. Man läßt in einer besonders hierzu konstruierten Apparatur eine Lsg. von *Chlorhydrin* u. eine wss. Lsg. von *Alkali* oder eine Suspension der berechneten Menge

Erdalkali in W. in fließendem Zustande aufeinander einwirken. Die Vorr. ist so beschaffen, daß die entweichenden, die *Alkylenoxyde* enthaltenden Dämpfe vorher mit Chlorhydrinlg. gewaschen werden. Durch kontinuierliches Arbeiten im Kreislauf u. durch unmittelbare Entfernung der Oxyde aus der Rk.-Mischung wird ein Verlust an Oxyden vermieden. (F. P. 656 996 vom 4/7. 1928, ausg. 15/5. 1929. D. Prior. 11/7. 1927.)

ULLRICH.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Harold Greville Smith** und **Charles Joseph Bridger**, England, *Herstellung von Äthylalkohol*. C₂H₄ u. W. werden unter Druck (150—200 at) u. erhöhter Temp. (300°) in Ggw. anorgan. Salze, wie HgCl₂, in A. übergeführt. (E. P. 308 468 vom 19/3. 1928, ausg. 18/4. 1929.)

ULLRICH.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Roland Edgar Slade**, England, *Herstellung von Äthylalkohol*. C₂H₄ wird mit W.-Dampf unter Druck (25—200 at) u. erhöhter Temp. (400—500°) in Ggw. von dehydrierend wirkenden Katalysatoren, wie *Thor*, *Phosphorsäure*, aufgetragen auf Kohle, behandelt. Zweckmäßig wird ein Überschuß von C₂H₄ verwendet. (E. P. 308 859 vom 30/1. 1928, ausg. 25/4. 1929.) ULLR.

Albert Maier, Deutschland, *Herstellung von Äthylenglykol aus Äthylchlorid*. Die Verseifung des C₂H₄Cl₂ erfolgt mit W. unter Druck bei 120°. Zwecks Neutralisation der entstehenden HCl werden kontinuierlich *Alkali* oder schwach bas. *Metalloxyde*, z. B. Oxyde des Mg, Al, Fe, Pb, Bi, Ag usw., die in der Rk.-Lsg. II. sind, zugegeben. Zweckmäßig arbeitet man in Ggw. eines Katalysators, wie z. B. Pt, V, Mn, Ti oder ihre Verbb., *Salze der Metalle der Fe-Gruppe*, der *Gruppe der seltenen Erden* oder andere *neutrale Salze*. Das entstandene *Glykol* wird aus der eingedickten krystallinen Lsg. durch Extraktion mit A. gewonnen. (F. P. 656 651 vom 29/6. 1928, ausg. 11/5. 1929. D. Prior. 21/7. 1927.)

ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole*. Die durch Kondensation von *Aldehyden* oder *Ketonen* oder deren Gemischen mit den gleichen oder anderen Aldehyden oder Ketonen erhaltlichen Rk.-Gemische werden bei An- oder Abwesenheit von Lösungsmm. unmittelbar oder nach Entfernung der unveränderten Aldehyde oder Ketone, jedoch ohne Abtrennung der kondensierten Prodd. von den angewandten Kondensationsmitteln, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation, der katalyt. Hydrierung mit oder ohne Anwendung von Druck u. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. unterworfen. — So z. B. erhält man aus dem rohen Aldolkondensationsprod. aus *n-Butylaldehyd* u. NaOH durch Hydrierung bei 70—80° u. 20—30 at in Ggw. von Ni: *α-Äthylhexanol*, aus *Rohaldol*: *1,3-Butylenglykol* bzw. n. primären *Butylalkohol*, aus dem Kondensationsprod. aus Aldol u. HCHO ein klares sirupöses, wasserlösliches Prod. (E. P. 309 200 vom 28/9. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole*. Die aus gleich- oder verschiedenartigen *Aldehyden* oder *Ketonen* erhaltenen Kondensationsprodd. werden in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsmm., bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp., gegebenenfalls unter Druck, unmittelbar oder nach ihrer Befreiung von unverändertem Aldehyd oder Keton, nach erfolgter Neutralisation, aber ohne vorherige Entfernung des Kondensationsmittels der katalyt. Hydrierung unterworfen. Zweckmäßig werden das oder die Kondensationsmittel vor der Hydrierung durch Zusatz geeigneter Stoffe in swl. oder unl. Prodd. ganz oder teilweise übergeführt. — So erhält man aus dem Kondensationsprod. von *Acetaldehyd* mit K₂CO₃ (*Aldol*) durch Red. mit Ni u. H₂: *1,3-Butylenglykol*, durch Red. des Aldolkondensationsprod. des *Butyraldehyds*: *α-Äthylhexanol*, aus dem Kondensationsprod. von Aldol u. HCHO einem durchsichtigen, sirupösen, in W. l. Stoff, der ein Gemenge verschiedener *mehrwertiger Alkohole* darstellt u. u. a. *Glykol* u. *Glycerin* enthält. (F. P. 656 178 vom 21/6. 1928, ausg. 30/4. 1929. D. Prior. 8/7. u. 19/8. 1927.) ULLRICH.

Henry A. Aaronson, New York, *Herstellung von Pentaerythritnitrat*. Man trägt Pentaerythrit in konz. HNO₃ unter Rühren ein u. setzt dieses fort, bis der Pentaerythrit vollständig zugegeben ist (etwa in 15 Min.). Man läßt das Gemisch alsdann absetzen, entfernt die erschöpfte Säure, unter Aufrechterhaltung einer Temp. von etwa 15°, entsäuert, trocknet u. krystallisiert nach der Behandlung mit einem Lösungsmittel um (hierzu vgl. auch A. P. 1 678 623; C. 1928. II. 1818). (A. P. 1 705 699 vom 8/11. 1923, ausg. 19/3. 1929.)

ENGEROFF.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Herbert W. Daudt**, Penns Grove, New Jersey, *Herstellung von Teträthylblei*. Man fügt eine

Lsg. von Äthylmagnesiumchlorid (30 Teile C_2H_5Cl + 10 Teile Mg in 125 Teilen Ä., der 1. Teil CH_3J u. einen J-Krystall enthält) zu einer Suspension von 60 Teilen $PbCl_2$ in 125 Teilen Ä. unter Aufrechterhaltung einer Temp. von 0—50° während der Zugabe u. 5 Stdn. anschließend. Die M. wird alsdann in 600 Teile W. gebracht. Nach dem Abdestillieren des Ä. erhält man schließlich durch Dampfdest. das $Pb(C_2H_5)_4$. (A. P. 1705 723 vom 15/10. 1926, ausg. 19/3. 1929.)
 ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von komplexen Antimonverbindungen, dad. gek., daß man Thioglykolsäure (I) mit Verb. des 5-wertigen Sb u. das entstandene Prod. vor oder nach der Isolierung mit Alkalien oder Erdalkalien behandelt. — Z. B. wird I mit Sb_2O_5 in W. bis zur völligen Lsg. erhitzt. Das Filtrat wird noch h. mit Na_2CO_3 neutralisiert u. vorsichtig eingedampft. Der 18,3% Sb enthaltende Rückstand ist in W. mit neutraler Rk. II. u. entspricht ungefähr der Zus. $Sb \cdot (S \cdot CH_2COONa)_5$. Beim Ansäuern der Lsg. fällt neben I eine Säure mit 40% Sb-Geh. — Durch Einw. von Sb_2O_5 auf I in h. wss. Lsg. entsteht die in W. wl. Antimonthioglykolsäure (II) $SbCl_5$, in 20%ig. HCl gel., wird mit I einige Zeit erwärmt, das Filtrat eingedampft u. der Rückstand mit Na_2CO_3 in Lsg. gebracht; beim Ansäuern fällt II aus. (Oe. P. 111 249 vom 28/1. 1926, ausg. 10/11. 1928. D. Prior. 19/2. 1925.)
 ALTPETER.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., Gampel, Schweiz, Herstellung von Metaldehyd. (D. R. P. 470 851 Kl. 12 o vom 24/6. 1924, ausg. 7/2. 1929. — G. 1926. I. 2510 [F. P. 587 261].)
 SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Acetaldehyd aus Acetylen. C_2H_2 oder C_2H_2 -haltige Gase werden mit einer Alkalisulfidlsg., die außerdem noch Hg-Verb. oder Verb. anderer Schwermetalle enthält, behandelt. Die Rk. kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Zweckmäßig hält man die Temp. zu Anfang unterhalb der Rk.-Temp. u. reguliert die Rk. so, daß die Absorption des C_2H_2 zu Beginn nicht das Maximum erreicht. Der entstandene Acetaldehyd, der ohne die Bldg. von Nebenprod. entsteht, wird durch höhere Alkohole, wie man sie bei der Hydrierung von CO erhält, aus den Gasen herausgewaschen. (F. P. 657 027 vom 5/7. 1928, ausg. 16/5. 1929. D. Prior. 18/8. 1927.)
 ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Trennung von Ameisensäure und Essigsäure durch Zusatz einer Fl., die mit Essigsäure, aber nicht mit Ameisensäure mischbar ist, z. B. von Bzn., CCl_4 u. anderer chlorierter KW-stoffe. Das Gemisch wird bei 75—80° destilliert, wobei die Ameisensäure mit der Zusatzfl. abdest., während die Essigsäure zurückbleibt. (E. P. 305 594 vom 7/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 7/2. 1928.)
 M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Estern höherer aliphatischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen in Ggw. geringer Mengen Metallseifen. — Äquimolare Mengen von Erdnußölsäure (S.-Z. 200) u. Glycerin werden unter Zusatz von 0,1% erdnußsaurer Sn 4 Stdn. bei 180—250° im Hochvakuum verrührt. Die SZ. ist auf 1—2 gefallen. In gleicher Weise wird Ölsäure aus Olivenöl (SZ. 180) mit Glycerin in Ggw. von Mg-Oleat verestert. (E. P. 302 411 vom 22/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.)
 M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Äthern und Estern von Kohlenhydraten, wie der Cellulose, der Stärke usw. Cellulose, Stärke usw. werden bei gewöhnlichem Druck oder unter Anwendung von Vakuum mit Gasen oder Dämpfen behandelt, wie z. B. mit CO_2 , $HCOOH$, CH_3CHO , CH_3COOH , CO , $HCHO$ usw., die durch das später in Anwendung kommende Reagens (Natronlauge) gebunden werden. Hierdurch wird die Luft vollständig aus den Kohlenhydraten (Cellulose) entfernt u. man erhält auf diese Weise einheitliche Äther u. Ester (Cellulosemethyläther, Nitrocellulose, Acetylcellulose). (F. P. 656 861 vom 30/6. 1928, ausg. 14/5. 1929. D. Prior. 30/6. u. 11/7. 1927.)
 ULLRICH.

Compagnie de l'Azote et des Fertilisants Soc. an., Genf, Herstellung einer Cyanamidlösung aus rohem Kalkstickstoff. (D. R. P. 476 516 Kl. 12k vom 8/11. 1924, ausg. 21/5. 1929. Schwz. Prior. 20/11. 1923. — G. 1926. I. 1715.)
 KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Oskar Neubert, Karl Schranz und Georg Wesenberg, Elberfeld), Verfahren zur Herstellung von kolloidal löslichen Quecksilberhodenverbindungen. (D. R. P. 475 533 Kl. 12 n vom 9/6. 1925, ausg. 27/4. 1929. — G. 1927. II. 1396 [A. P. 1 602 777].)
 JOHOW.

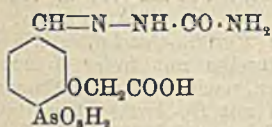
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Methylol-derivaten der Urethane durch Einw. von Polymeren des $HCHO$ auf geschmolzene

Urethane bei Ggw. von kondensierend wirkenden Mitteln. — Z. B. wird *Carbaminsäuremethylester (Methylurethan)* geschmolzen u. nach Zusatz von etwa 1,25% Ba(OH)₂ unter Rühren bei 60° *Paraformaldehyd* (I) eingetragen, welcher nach etwa 2 Stdn. völlig in Lsg geht. Das entstandene *N-Methylolmethylurethan*, CH₂(OH)·NH·CO·OCH₃, Krystalle aus Bzl., schm. bei 61—62°. — In gleicher Weise werden erhalten: *N-Methylol-n-propylurethan* aus *Carbaminsäure-n-propylester* u. I bei Ggw. von CaO, Krystalle aus Bzl., F. 63—64°. — *N-Methylol-n-butylurethan*, F. 62—63°. — *N-Methyloläthylglykoleurethan* CH₂(OH)·NH·CO·OC₂H₄·O·C₂H₅ aus *Carbaminsäureäthylglykolester* H₂N·CO₂·C₂H₄·OC₂H₅ (II) u. I bei Ggw. von CaO, Krystalle aus Bzl., F. 59—60°. II wird durch Einw. von COCl₂ auf *Glykolmonoäthyläther* unter Kühlung u. nachfolgende Einw. von NH₃-Gas auf den in Toluol gel. *Chlorkohlensäureester* erhalten; F. des Urethans 62°. — Zu den gleichen Verb. gelangt man auch durch Einw. von *Trioxymethylen* auf die Urethane. — Die Prodd. spalten bei erhöhter Temp. HCHO ab u. finden Verwendung zu *therapeut.* Zwecken sowie zur Herst. von *plast. Massen* aus *Eiweißverb.* (E. P. 309 108 vom 3/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.) ALTFETER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung eines Dialkylacetylarnstoffs.* Zu dem Ref. nach A. P. 1 633 392; C. 1927. II. 1079 [BOEDCKER] ist folgendes nachzutragen: Das aus *Diallylessigsäure*, Kp. 221°, u. SOCl₂ erhaltlichen *Diallylacetylchlorid*, farbloses Öl, Kp.₂₀ 74—76°, gibt beim Behandeln mit trockenem *Harnstoff* den *Diallylacetylarnstoff*, aus A. monokline Prismen, F. 157°, in h. A. ll., in k. A. weniger leicht l., in W. etwas leichter l. als der *Isopropylallylacetylarnstoff*. (Schwz. P. 129 798 vom 26/7. 1927, ausg. 2/1. 1929. Zus. zu Schwz. P. 123 234; C. 1928. II. 2060.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Olefinen.* Olefine sollen bei beliebigem Druck u. bei Rotglut durch Fe- oder Cu-Rohre geleitet werden, die mit Sn, Zn, Al oder Cr überzogen sind. — Beispiel: C₂H₄ wird bei 800° durch ein Fe-Rohr geleitet, das durch Erhitzen mit Al-Pulver oberflächlich alitiert ist. Man erhält fl. *Kw-stoffe*, von denen 70% unter 200° sd., u. die zu 60% aus arom. KW-stoffen, wie Bzl., Toluol u. Xylol bestehen. (E. P. 309 199 vom 28/9. 1927, ausg. 2/5. 1929.) DERSIN.

August Albert, München, *Herstellung von krystallisierten und schwefelhaltigen Arsenobenzolen.* Wird bei der Red. von organ. Arsinsäuren mittels H₃PO₂ (vgl. E. P. 259 245; C. 1928. I. 2306) in Ggw. von SO₂ gearbeitet, so ist die Zus. der entstehenden Red.-Prodd. von der Menge der angewendeten SO₂ abhängig. Bei Anwesenheit geringer Mengen (1/40—1/3 der H₃PO₂) entstehen krystallisierte Arsenobenzole, bei Verwendung größerer Mengen schwefelhaltige Verb. — Z. B. wird das *Semicarbazon der 3-Oxy-1-aldehydobenzol-4-arsinsäure* in verd. NaOH gel. mit einer Lsg. von NaH₂PO₂ in Eg. sowie einer geringen Menge SO₂-Lsg. versetzt u. hierauf in einer möglichst gefüllten Druckflasche am W.-Bad langsam auf 80—85° etwa 15—30 Min. erwärmt. Die entstandene *Arsenoverb.* scheidet sich als gelber Nd. ab, der nach Waschen mit Eg. im Vakuum getrocknet gelbliche Nadeln bildet, über 240° zers. — Wird eine mindestens 1 Mol betragende Menge SO₂ verwendet, so entsteht bei gleicher Arbeitsweise ein schwefelhaltiges Prod. vom F. 222—223°, ll. in überschüssiger NH₃. Letztere Verb. entsteht auch, wenn eine Lsg. von I in alkoh. HCl mit einer Lsg. von H₃PO₂ u. HJ versetzt u. hierauf alkoh. SO₂-Lsg. zugegeben wird; Temp. 20—25°, Dauer 20 Min. Hierauf filtriert man sofort u. trennt die nach 24 Stdn. abgeschiedenen Krystalle ab. — Ebenso läßt sich I durch Einw. von NaH₂PO₂ in Eg.-Lsg. u. kurzes Kochen am Rückfluß unter Zusatz von wss. SO₂ in ein schwefelhaltiges Prod.,



F. 230° überführen. Letzteres kann durch Auflösen in Na-Methylatlg., wobei schnell filtriert werden muß, in ein aus der Lsg. krystallisierendes, in W. ll. Na-Salz verwandelt werden. — Durch Red. der Verb. obiger Zus. mit NaH₂PO₂ u. 1/40 Mol SO₂ entsteht eine in hellgelben Tafelchen krystallisierende *Arsenoverb.*, ll. in Alkalien. — Aus *3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure* wird durch Red. mit H₃PO₂ bei Ggw. von HJ u. 1 Mol SO₂ eine krystallin. Verb. erhalten, die bei 200° sich verändert u. bei 230° zers. Die Patentschrift enthält ausführliche Angaben über die zur Anwendung gelangten Mengenverhältnisse u. Konz. der Lsgg. der Red.-Mittel. (E. P. 300 716 vom 26/8. 1927, ausg. 13/12. 1928. Schwz. P. 130 271 vom 2/9. 1927, ausg. 1/2. 1929. D. Prior. 6/9. 1926. Schwz. P. 130 795 vom 2/9. 1927, ausg. 1/3. 1929. D. Prior. 6/9. 1926.) ALT.

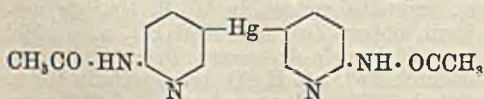
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Chlorsubstitutionsprodukten des 1,3-Dimethyl-4-nitrobenzols*. In 151 Teile 1,3-Dimethyl-4-nitrobenzol werden in Ggw. von 15 Teilen SbCl₅ oder FeCl₃ bei 15° 72 Teile Cl₂ eingeleitet. Man erhält durch fraktionierte Krystallisation u. Umkrystallisieren aus PAe. 1,3-Dimethyl-4-nitro-2-chlorbenzol, F. 46—47°, Kp.₇₆₀ 260°, Kp.₁₀ 131°, das zu 1,3-Dimethyl-4-amino-2-chlorbenzol, F. 48—49°, Kp.₈ 115°, reduziert werden kann, u. 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-chlorbenzol, F. 42—43°, Kp.₇₆₀ 262°, Kp.₁₀ 134°, das zu 1,3-Dimethyl-4-amino-6-chlorbenzol, F. 98—99°, Kp.₈ 128°, reduziert wird. — Beim Einleiten von 170 Teilen Cl₂ wird 1,3-Dimethyl-4-nitro-2,6-dichlorbenzol, F. 79—80°, Kp.₁₁ 149°, erhalten, das zu 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dichlorbenzol, F. 56—57°, Kp.₈ 141°, reduziert werden kann. — Man kann die Chlorierung auch in Ggw. von Lösungsm., wie z. B. Eg., H₂SO₄, CCl₄ oder Chlorbenzol, vornehmen. (Vgl. hierzu auch E. P. 278761; C. 1929. I. 2581.) (F. P. 644 573 vom 10/10. 1927, ausg. 10/10. 1928. D. Prior. 11/10. 1926.) NOUVEL.

May & Baker Ltd., übert. von: **Isidore Elkanah Balaban**, London, England, *Darstellung von 3-Oxy-4-aminobenzol-1-arsinsäure*. 3-Chlor-4-nitro-1-aminobenzol wird bei 0° diazotiert, der Diazorect durch Cu-Arsenitlsg. (erhalten durch Auflösen von As₂O₃ in NaOH u. Zusatz von CuSO₄-Lsg.) gegen den Arsinsäurerect ausgetauscht, wobei 1/2 Tag am W.-Bad erhitzt wird, u. die hierbei entstandene 3-Chlor-4-nitrobenzol-1-arsinsäure durch Kochen mit KOH am Rückfluß während 3 Stdn. in 3-Oxy-4-Nitrobenzol-1-arsinsäure übergeführt. Diese läßt sich durch Red. mittels Glucose, Na₂S₂O₄ oder FeSO₄ in alkal. Lsg. zur 4-Aminoverb. reduzieren. (E. P. 309 249 vom 24/1. 1929, ausg. 2/5. 1929.) ALT PETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung organischer Quecksilberverbindungen*. Zu den Ref. nach E. P. 206507; C. 1927. I. 950 u. Schwz. P. 123280; C. 1928. I. 1330 [Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roesler] ist folgendes nachzutragen: Die durch Erwärmen auf 70—90° unter Rühren während 1 1/2 Stdn. aus 4-Oxy-5-chlorphenylmethylketon u. Hg-Acetat (I) u. nachheriges Auswaschen mit A. erhaltliche Verb. schm. bei 174°, Krystalle aus 60%ig. CH₃COOH. Das durch Vermischen der essigsauren Lsg. der Verb. mit NaCl-Lsg. erhaltene Chlorid schm. bei 199°. — Verb. aus p-Brom-m-nitroacetophenon u. I, dargestellt durch Verschmelzen der Komponenten bei 135° (1 1/2 Stdn.), zers. sich bei 285°; nebenbei entsteht eine Hg-haltige Verb. vom F. 110°. — Die analog erhaltene J.-Verb. zers. sich bei 280°. — Verb. aus p-Brom-m-aminoacetophenon u. I, durch Vermischen der w. Lsgg. der Komponenten in CH₃OH erhalten, wobei nachher etwa 2 Stdn. am W.-Bad erwärmt wird, F. 120°. (Oe. P. 112 339 vom 24/10. 1923, ausg. 25/2. 1929. D. Prior. 31/10. 1922.) ALT PETER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roesler, Frankfurt a. M., *Herstellung von 2-Oxyppyridin-5-arseno-3'-glycin-4'-oxybenzol*. 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure wird in verd. NaOH bei Ggw. von KJ mit Cl-CH₂-CO₂H 2 Stdn. unter Rühren am W.-Bad erhitzt, die Lsg. mit HCl angesäuert u. mit SO₂ zum Arsenoxyd reduziert. Nach Einleiten von CO₂ zwecks Entfernung der überschüssigen SO₂ gibt man eine Lsg. von 2-Oxyppyridin-5-arsin zu, wobei die neue unsymm. Arsenoverb. ausfällt; gelbe, amorphe M., unl. in W., wl. in Säuren, ll. in Alkalien. Durch Einw. von methylalkoh. NaOH entsteht das in W. ll. Na-Salz. (Schwz. P. 130 849 vom 29/3. 1926, ausg. 1/3. 1929. D. Prior. 11/4. 1925. Zus. zu Schwz. P. 123 816; C. 1928. I. 2453.) ALT PETER.

Valentin Weickel, Frankfurt a. M., *Darstellung von Pyridin-Quecksilberverbindungen*, dad. gek., daß substituierte Verb. der Pyridinreihe mit freier 3- bzw 5-Stellung, welche Substituenten, wie OH oder NH₂ enthalten, nach üblichen Methoden mercuriert werden. Z. B. wird 2-Aminopyridin in CH₃OH mit Hg-Acetat (I) erhitzt. Aus der zunächst klaren Lsg. scheiden sich bald Krystalle vom F. 160—162° einer Verb. aus, die in 5-Stellung die Gruppe —HgO·OC·CH₃ trägt. Durch Erhitzen des



Filterats zum Sieden während 5 bis 6 Stdn. wird eine Verb. vom F. 206 bis 209° erhalten, welche auch in 3-Stellung den Hg-Rest trägt. — Aus 2-Acetylaminopyridin in CH₃OH entsteht durch Zusatz einer h. Lsg. von I in CH₃OH eine in verd. CH₃COOH l. Verb. obiger Zus., F. 230°. — Aus 2-Oxyppyridin u. I in CH₃OH wird eine Verb. vom F. 230° erhalten. — Die Verb., welche stark bactericid wirken, lassen sich durch Halogene, z. B. jodierende Mittel, in die entsprechenden Halogenverb. verwandeln,

welche neben Hg auch das Halogen enthalten. Bei Einw. von Alkali entsteht kein Hg-Oxyd. (Oe. P. 112 128 vom 17/10. 1925, ausg. 25/1. 1929.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorierung der 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfonsäure* mit Cl₂ oder anderen chlorierenden Mitteln in mineral-saurer Lsg., evtl. in Ggw. eines Katalysators. — Zu 220 Teilen *1,3-Dimethylbenzolsulfonsäure*, in 1000 Teilen W. gel., werden 630 Teile einer NaOCl-Lsg mit 73 Teilen akt. Cl₂ bei 40° langsam zugegeben. Dabei bildet sich das Na-Salz der *2-Chlor-1,3-Dimethylbenzolsulfonsäure*. Wird Cl₂ in die Lsg. der Sulfonsäure in konz. H₂SO₄ eingeleitet, so entsteht die freie chlorierte Sulfonsäure, die ein swl. Pb- u. Ba-Salz bildet. Beim Erhitzen des Na-Salzes mit H₂SO₄ (62° B_e) auf 160—170° u. bei gleichzeitigem Einblasen von auf 200° überhitztem W.-Dampf wird die Sulfongruppe abgespalten u. das *2-Chlor-1,3-dimethylbenzol* erhalten. In einem Beispiel wird mit Cl₂ in Ggw. von FeCl₃ als Katalysator eine Dichlorsulfonsäure u. durch Chlorieren mit NaOCl in HCl-saurer Lsg. die *2,5,6-Trichlor-1,3-Dimethylbenzol-4-sulfonsäure* erhalten, die bei der Hydrolyse mittels Säure das *2,5,6-Trichlor-1,3-dimethylbenzol* liefert. — In 220 Teilen *1,3-Dimethylbenzol-4-sulfonsäure*, in 1600 Teilen W. gel., werden bei 85° 170 Teile NaClO₃, in 850 Teilen W. gel., langsam zugegeben u. gleichzeitig 1000 Teile HCl (1,18) eingetragen. Das *Tetrachlor-1,3-dimethylbenzol* scheidet sich dabei in fester Form ab. Dasselbe Prod. wird bei Verwendung von Salzsäure in Ggw. von HNO₃ (1,38) erhalten. (F. P. 650 732 vom 10/3. 1928, ausg. 12/1. 1929. D. Prior. 12/3. 1927.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 2-Oxy-3-aminonaphthalin und dessen Derivaten*. O-Arylsulfonäureester des *2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäureamids* (I) werden dem HOFFMANNschen Abbau unterworfen u. hierauf der Arylsulfonäurerest abgespalten. — Z. B. wird der *p-Toluolsulfonäureester* von I (erhalten durch Einw. von *p-Toluolsulfochlorid* auf I in verd. NaOH, Nadeln aus Eg., F. 216°) in alkoh. Lsg. mit NaOCl-Lsg. vermischt u. nach Zusatz von W.-freiem Na₂CO₃ auf 65° erwärmt, hierauf einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Abdest. des A. u. Zusatz von W. scheidet sich das *2-(p-Toluolsulfonyl)-oxy-3-aminonaphthalin* aus, Krystalle aus A., F. 144—145°. Durch Einw. von versiefenden Mitteln, wie h. alkoh. NaOH entsteht hieraus *2-Oxy-3-aminonaphthalin* (II). In gleicher Weise wird der *Benzolsulfonäureester* von I (F. 170°) in II übergeführt. — *6-Brom-2-oxynaphthalin-3-carbonsäureamid* (dargestellt durch Einw. von SO₂Cl₂ auf *6-Brom-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* in Bzl.-Lsg. u. darauffolgende Umsetzung des Saurechlorids mit NH₃; F. 295°) liefert in gleicher Weise *6-Brom-3-amino-2-oxynaphthalin*, F. 222°. (E. P. 304 439 vom 15/12. 1927, ausg. 14/2. 1929. F. P. 645 919 vom 19/12. 1927, ausg. 5/11. 1928. D. Prior. 24/12. 1926.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von heteronuclear substituierten Derivaten des 1,4-Naphthochinons*, dad. gek., daß 7-Acylamino-1-oxynaphthalin oder dessen Derivv. oxydiert werden. — Z. B. wird *7-Acetylamino-1-oxynaphthalin* bei —10° in eine Lsg. von CrO₃ in Eg. eingetragen u. 2 Stdn. unter Kühlung gerührt. Nach Zusatz von W. filtriert man bei 0° u. extrahiert das Prod. mit sd. Chlf. oder Xylol. Aus der Lsg. wird durch Abdest. des Lösungsm. das *7-Acetylamino-1,4-naphthochinon* erhalten, gelbe Krystalle, bei 205° sich schwärzend, bei 228—230° zers. — In gleicher Weise wird *7-Benzoylamino-1,4-naphthochinon* dargestellt, Krystalle aus Trichlorbenzol, sintert bei 200°, bei 232° zers. — *7-Benzoylamino-1,4-naphthochinon-3-sulfonsäure*, nach beendeter Oxydation u. Zusatz von W. aus der Lsg. als Na-Salz ausgesalzen, Krystalle aus h. W. (F. P. 654 906 vom 26/5. 1928, ausg. 12/4. 1929. D. Prior. 23/5. 1927.) ALTPETER.

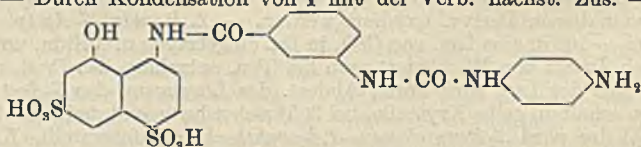
Rubber Service Laboratories Co., Acron, Ohio, übert. von: **Harold P. Roberts** und **Harry A. Merkle**, Nitro, West Virginia, V. St. A., *Herstellung von Arylthiazol-verbindungen*, dad. gek., daß Arylthioharnstoffe mit CS₂ u. S unter Druck erhitzt werden. — Z. B. werden molekulare Mengen *Diphenylthioharnstoff*, CS₂ u. S langsam im Autoklav erwärmt u. nach Erreichung einer Temp. von 225° in der Weise weiter auf 275° erhitzt, daß die Temp. in je 2 Min. um 1° steigt. Bei etwa 240° tritt eine erhebliche Drucksteigerung ein. Durch Umlösen der erkalteten Schmelze aus NaOH u. Ausfällen mittels Säure wird das entstandene *2-Mercaptobenzolthiazol* gereinigt. — In gleicher Weise lassen sich die aus anderen prim. arom. Aminen, wie *Xylidin* oder *Toluidin*, u. CS₂ erhältlichen Thioharnstoffe umsetzen. (A. P. 1 712 968 vom 13/8. 1926, ausg. 14/5. 1929.) ALTPETER.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung von 2-Amino-5-jodpyridin*. Bei der Diazotierung von *2,5-Diaminopyridin* (I)

u. Einw. von J auf die Diazoverb. wird die in 5-Stellung befindliche NH₂-Gruppe durch J ersetzt. — Z. B. wird das Hydrochlorid von I in verd. H₂SO₄ gel., KJ zugesetzt u. NaNO₂-Lsg. langsam zugelassen; die Rk.-M. wird einige Zeit am W.-Bad erwärmt u. nach Erkalten u. Neutralisation mit Alkalicarbonat mit Ä. extrahiert. Das aus W. umkrystallisierte 2-Amino-5-jodpyridin schm. bei 128°. Die Verb. besitzt baktericide Wrkg. (Schwz. P. 129 173 vom 11/5. 1926, ausg. 1/12. 1928. D. Prior. 28/5. 1925. Zus. zu Schwz. P. 117895; C. 1927. I. 2950.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Kondensationsprodukte der Benzodiazinreihe. Zu dem Ref. nach F. P. 645 585; C. 1929. I. 1510 ist folgendes nachzutragen: 2,4-Dichlorchinazolin (I) liefert mit 1,4-Diaminobenzol-2-carbonsäure (Na-Salz) in wss. Lsg. bei 45–50° ein Prod., in welchem die beiden Bzl.-Reste über die 4-Aminogruppen mit dem Chinazolinrest verknüpft sind, wl. in k. W., ll. in h. W. sowie bei Ggw. von wenig NaOH, gibt mit NaNO₂ u. HCl eine wl. Tetrazoverb. — In gleicher Weise läßt sich I mit zwei verschiedenen organ. Verbb. umsetzen, welche ein an N, S, O gebundenes reaktionsfähiges H-Atom enthalten. — Z. B. wird I zunächst mit 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II), hierauf mit 1 Mol. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure kondensiert; graues Pulver, l. in W. u. Alkali. — Hierbei läßt sich auch das zweite Halogenatom durch NH₂ durch Erhitzen unter Druck mit wss. NH₃ auf 110° ersetzen; z. B. ist das aus I, II u. NH₃ erhaltene Prod. ein graues, in W. ll. Pulver, dessen alkal. Lsg. nicht fluoresciert. — Prod. aus I, II u. Phenol, gelbliches Pulver, wl. in k. W., kuppelt mit Diazoverbb. — Ferner läßt sich das zweite Cl durch Einw. von NaOH bei 100° gegen OH oder durch Einw. von KOH u. überschüssigem CH₂OH gegen OCH₃ austauschen. In gleicher Weise wird bei Anwendung von Benzylalkohol die Benzyloxygruppe bzw. durch Cyklohexanol die Cyklohexyloxygruppe eingeführt; ferner läßt sich durch NaSH die SH-Gruppe einführen. Aus dem Prod. gleicher Moll. I u. II entsteht durch Einw. von Dithioglykol HS·CH₂·CH₂·SH eine Verb., in welcher 2 Moll. der aus I u. II erhaltenen Verb. über die Brücke —S·CH₂·CH₂·S— verbunden sind. — Das durch Kondensation von I mit 1,4-Diaminobenzol bei 30–40° bei Ggw. von W.-freiem Na-Acetat erhaltliche symm., nicht diazotierbare Prod. läßt sich durch Behandlung mit einer aus II (Na-Salz) unter Zusatz von Dioxan erhaltenen Lsg. bei 100° zu einer nunmehr auch durch die II-Reste substituierten Verb. umsetzen; braunes Pulver, l. in h. W., aussalzbar, gibt keine Diazoverb., 1 Mol. kuppelt mit 2 Moll. Diazoverb. — 1 Mol. I wird mit 1 Mol. 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure u. hierauf mit 1 Mol. II kondensiert. — Zum Ersatz des zweiten Cl-Atoms können auch aliph. oder arom. Amine verwendet werden; ferner läßt sich I zunächst mit 1 Mol. einer hydroxyhaltigen Verb., z. B. 1-Oxybenzol-2-carbonsäure-4-sulfonsäure u. hierauf mit Aminogruppen enthaltenden Verbb. wie 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure vereinigen. — Durch Kondensation von I mit der Verb. nachst. Zus. — 4''-Amino-



phenyltharnstoff-3'-aminobenzoyl-1-amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, dargestellt durch Kondensation gleicher Moll. 4-Nitrophenylisocyanat u. 3'-Aminobenzoyl-1-amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure in wss. Lsg. u. nachfolgende Red. mit Fe u. CH₃COOH u. darauffolgende Einw. von Na₂SO₃ bei 95–100°, wobei das zweite Cl-Atom gegen SO₃H ersetzt wird, entsteht ein grauweißes Prod., wl. in k. W., ll. in w. Na₂CO₃-Lsg. — Bei Einw. von wss. NH₃ bei 110° unter Druck auf das Prod. aus I u. 1,4-Diacetylaminonaphthalin-6-sulfonsäure wird unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen das zweite Cl-Atom durch NH₂ ersetzt. — Prod. aus I, II u. 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure, gelbbraunes Pulver, l. in W., reagiert nicht mit HNO₂. — An Stelle von I läßt sich auch die durch Einw. von 2 Moll. PBr₅ auf 1 Mol. 2,4-Dioxychinazolin erhaltliche Dibromverb. verwenden. (E. P. 309 102 vom 31/12. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

ALTPETER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von Gallensäuren, dad. gek., daß man 1. zur Entfernung der Fettsäuren u. der Gallenfarbstoffe das nach der Verseifung von Galle mit Mineralsäure gefällte Prod. bei Ggw. eines Salzes einer schwachen Säure mit einem Gemisch von W. u. Lösungsm. behandelt. — 2. bereits das Ausfallen der Gallensäuren nach der Verseifung bei Ggw. eines Salzes einer

schwachen Säure vornimmt. — Z. B. wird konz. *Ochsengalle* durch Kochen mit 10%ig. NaOH während 20 Stdn. verseift, nach Verdünnen mit W. das freie Alkali abgestumpft, die filtrierte Lsg. mit HCl kongosauer gemacht, worauf der Nd. unter Rühren bei 40—50° in ein Gemisch aus Toluol u. 4%ig. Na-Acetatlg. eingetragen wird. Das Toluol nimmt innerhalb etwa 1/2 Stde. die Farbstoffe u. Fettsäuren auf, während die Gallensäuren in kristallin. Form suspendiert bleiben. Nach Abfiltrieren u. Auskochen mit A. erhält man fast reine *Cholsäure*, die nach Umkrystallisieren aus A. den F. 196 bis 197° zeigt. — Wird nach der Verseifung das Alkali teilweise durch CH₃COOH abgestumpft u. hierauf durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure unter Vermeidung kongosaurer Rk. die Fällung vervollständigt, so läßt sich die erhaltene Suspension durch ein Fettlösungsmittel von Fetten u. Farbstoffen befreien. Die Entfernung der Beimengungen gelingt auch bei Verwendung von Na₂SO₃, NaHSO₃, CaCO₃. (Schwz. P. 128 727 vom 21/4. 1927, ausg. 16/11. 1928. D. Prior. 24/4. 1926. F. P. 634 234 vom 20/4. 1927, ausg. 11/2. 1928. D. Prior. 24/4. 1926. E. P. 269 925 vom 22/4. 1927, Auszug veröff. 22/6. 1927. D. Prior. 24/4. 1926.) ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

G. Bert, *Buntätzungen auf mit Schwefelfarbstoffen gefärbter Baumwolle*. Angabe einer Mischung für Chloratätzen unter Verwendung verschiedener Indigosole. (Boll. Assoc. Ital. Chimici Tessili Coloristi 5. 66—67. April.) KRÜGER.

Walter Obst, *Die Bedeutung der Adipinsäure und ihrer Derivate für die Textilindustrie*. Die Verwendungsmöglichkeiten der von den Deutschen Hydrierwerken A.-G. Rodleben neuerdings techn. hergestellten Adipinsäure u. ihrer Derivv. werden besprochen. (Melliands Textilber. 10. 383—84. Mai. Altona-Bahrenfeld.) BRAUNS.

C. F. Hoppe, *Die Vorbereitung und das Drucken von Kettenseide*. Vf. schildert in einem Vortrag die Nachfrage nach Kettengarn, das Drucken u. die Kontrolle der Spannung der Faser. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 219—20. 1/4.) BRAUNS.

H. D. Martin, *Die technische Seite der Herstellung von gefärbten Textilwaren*. Aufzählung der verschiedenen Operationen bei der Herst. von gefärbten Textilwaren. (Textile Colorist 51. 235. April.) BRAUNS.

Sherman Converse, *Farben von Rohbaumwolle in Zirkulationsmaschinen*. Die Vorbereitung der rohen Baumwolle durch Abkochen mit NaOH u. das Färben mit direkten, Schwefel- u. Küpenfarbstoffen wird besprochen. (Cotton 93. 614—16. 676. April.) BRAUNS.

Percy Bean, *Das Färben von Kunstseide*. Besprechung der wichtigsten Arten von Kunstseide, die richtige Auswahl der Farbstoffe, Fehler durch falsche Behandlung u. das Färben von Acetatseide. (Chemicals 31. Nr. 16. 29—31. 22/4.) BRAUNS.

Herbert Brandenburger, *Die Färberei der Acetatseide*. In Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. C. 1929. I. 2698) über die Färberei der *Acetatseide* behandelt Vf. das besondere färberische Verh. der *Acetatseide*. (Kunstseide 11. 183—86. Mai.) BRAUNS.

William H. Cotton, *Farbeneffekte auf Acetatseide*. In einem Vortrag schildert Vf. die schädliche Einw. von Lösungsm. auf die *Acetatseide*, die Verwendung spezieller Beizen für bas. Farbstoffe, die geeigneten sauren, S- u. Küpenfarbstoffe für *Acetatseide*, die Indigosole, den Musterdruck mit Küpenfarbstoffen, das Färben von Mischgeweben u. den Ätzdruck auf *Acetatseide*. (Amer. Dyestuff Reporter 18. 318—24. 13/5.) BRAUNS.

I. Adadurow, *Die Ausnutzung der Rückstände beim Küpenverfahren (Okschara) zur Herstellung von Lithopone und Zinkchlorid*. Bei der Auslaugung der Rückstände beim Küpenverf. (Okschara) von Natriumsalzen mit W. wird das Maximum der Auslaugbarkeit bei 40° erreicht. Der Rückstand wird auf dem Vakuumfilter abgesaugt u. getrocknet. Aus dem erhaltenen Prod. läßt sich mit HCl reines ZnCl₂ u. mit H₂SO₄ neutrales ZnSO₄, welches sich zur Herst. von Lithopone eignet, gewinnen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 5. 1018—19. 1928.) KLEVER.

—, *Die roten Teerfarblacke und ihre praktischen Verwendungsarten*. Aufführung von heute verwendeten orange- bis blauroten Teerfarblacken u. deren Ausgangsfarbstoffen mit ihren wichtigsten Eigg. u. Verwendungsgebieten. (Farbe u. Lack 1929. 272—73. 5/6.) KÖNIG.

E. Klumpp, *Pigment und Öl*. (Vgl. VAN HOEK, C. 1929. I. 3039.) Angabe einer Methode zur Best. des Ölbedarfs von Pigmenten durch Eintragen des Pigments in das

daneben aufgetropfte Bindemittel. Unterschied bei der Prüfung der Pigmente im unveränderten u. zerriebenen Zustand. (Farben-Ztg. 34. 2130—31. 8/6. Hamburg.) KÖN.

Friedrich C. Jacoby, *Eine spezielle Methode zur Bestimmung der Farbstoffdispersion in Färbebädern*. Eine Reihe von Farbstofflsgg. hat in wss. Lsg. Sole mit Kolloidteilchen von nicht kugeliger, sogenannter stäbchenförmiger Gestalt. Diese zeigen opt. Anisotropie. Die Methode zur Best. der Farbstoffdispersion beruht nun darauf, daß sich diese Teilchen beim Fließen ihrer Lsg. parallel zur Fließrichtung stellen u. sich so ihre opt. Eigg. addieren. Ein durch die fließende Schicht gehender Lichtstrahl wird nun ungleich stark gebrochen u. absorbiert, je nachdem, ob er in einer Ebene parallel oder senkrecht zur Fließrichtung schwingt. Steht die Fortpflanzungsrichtung des beispielsweise polarisierten Lichtes senkrecht zur Fließrichtung des Soles, so bietet dieses zwischen gekreuzten NIKOLSchen Prismen den gleichen Anblick wie ein opt. einachsiger Krystall, der senkrecht zu seiner opt. Achse geschnitten wurde. Handelt es sich um linear polarisiertes Licht u. steht die Strömungsrichtung des Soles um 45° gegen die Schwingungsebene geneigt, so wird das auftretende Licht in 2 Komponenten zerlegt, die ihrerseits das Sol parallel u. senkrecht zu dessen Fließrichtung durchsetzen u. sich nach dem Wiederaustritt zu einem Lichte von veränderter Schwingungsform vereinigen. Infolge der verschiedenen Brechungsindices im Sol haben die beiden Komponenten des Lichtes nämlich verschieden lange Zeit gebraucht, um das Sol zu passieren. Dadurch hat die eine Komponente gegenüber der anderen eine gewisse Verzögerung im Schwingungszustand erlitten u. bei der Zus. ist durch den Gangunterschied sogenanntes ellipt. schwingendes Licht entstanden. Da die Stärke der Doppelbrechung direkt abhängig ist von der Teilchengröße im Sol, so muß sie auch geeignet sein, um Aufschluß über den Grad der Farbstoffdispersion zu liefern. Zur quantitativen Messung wird die Apparatur von STAPELFELDT benutzt. (Melliands Textilber. 10. 389—90. Mai.) BRAUNS.

Deutsche Wollenwaren-Manufaktur Akt.-Ges., Grünberg, Schlesien, *Vorbehandeln von Wollgeweben zum Färben*. Man behandelt Wolle enthaltende Gewebe mit organ. Lösungsm. oder Gemischen von Lösungsm. für Celluloseester oder -äther u. entfernt die Lösungsm. durch W. unter 60°. Als Lösungsm. verwendet man die fl. Ester der Fettsäuren, wie Methylacetat, Äthylacetat, fl. Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Chlor-KW-stoffe, wie Isopropylchlorid, Methylenchlorid; die organ. Lösungsm. entfernen die Öl- u. Fettstoffe u. die Celluloseester, die z. B. in Kunstwollen vorhanden sein können, das W. entfernt die Appretur usw. (E. P. 308 605 vom 21/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 23/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Erich Fischer, Frankfurt a. M.-Höchst), *Färben von Celluloseestern und -äthern*. (D. R. P. 477 507 Kl. 8m vom 18/9. 1925, ausg. 8/6. 1929. — C. 1927. I. 1215 [E. P. 258611].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern*. Fäden oder Filme aus Chlorderiv. organ. Celluloseester färbt man mit bas. Farbstoffen. Filme oder Kunstfäden aus acetonlöslichem Celluloseacetat u. einem 6—8% Cl enthaltenden Cl-Deriv. färbt man mit einer 30—50%ig. Lsg. von Methylenblau in CH₃OH oder A. (E. P. 308 780 vom 14/2. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 29/3. 1928.) FRANZ.

R. Clavel, Augst b. Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Kunstseiden aus Celluloseestern und -äthern und Viscose*. Man behandelt die Faser mit Metallsalzen, die mit Farbstoffen Verbb. liefern, wie Zn-, Sn-, Al-, Cr-, Fe-Salzen oder ihren Mischungen. Die so erhaltenen Färbungen lassen sich leicht weißätzen. — Man erschwert Celluloseacetatseide mit Al-Salzen, färbt mit Neotolylschwarz 4B extra, bedruckt mit einer wss. Paste aus Gummi arabicum, Hydrosulfit u. Zinkweiß u. dämpft; man erhält weiße Muster auf schwarzem Grund. Man erschwert Viscoseseide mit Zinkphosphat, färbt mit Brillantsäureblau, bedruckt mit einer wss. gefärbten Ätzpaste aus Gummi arabicum, Tannin, Hydrosulfit, Zinkweiß u. Rhodamin 6GD extra, dämpft u. fixiert mit Brechweinstein. Ein Mischgewebe aus Viscoseseide, Acetatseide u. Wolle wird mit Zinkphosphat erschwert, mit Brillantsäureblau gefärbt u. mit einer gefärbten Ätzdruckpaste bedruckt u. dann wie beschrieben weiterverarbeitet. (E. P. 308 757 vom 3/8. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 31/3. 1928.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **W. Whitehead**, Cumberland, Maryland, *Färben von Faserstoffen*. Zum vorübergehenden Färben von Faserstoffen, Celluloseestern, -äthern, regenerierter Cellulose, Wolle, Flachs, Baumwolle usw. oder zum

dauernden Färben von Celluloseestern verwendet man Lsgg. von Farbstoffen in über 100° sd. Lösungsmm., wie zwei- u. mehrwertigen Alkoholen oder ihren Äthern; die Lsgg. dienen gleichzeitig zum Glätten u. Weichmachen der Fäden. Man verwendet z. B. *Glykol*, *Diäthylenglykol*, *Propylenglykol*, *Glycerin*, *Monoäthyläther des Äthylenglykols* u. *Diäthylenglykol* usw. Das vorübergehende Färben dient zum Wiedererkennen der einzelnen Partien. (E. P. 308 173 vom 18/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 17/3. 1928. Zus. zu E. P. 282036; C. 1928. I. 1717.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **H. Platt, W. Whitehead** und **F. J. Williams**, Cumberland, Maryland, *Färben von Kunstseiden und anderen Fasern mit unechten Farbstoffen*. Zum vorübergehenden Färben von Kunstseiden aus Celluloseestern, -äthern oder aus regenerierter Cellulose, Wolle, Seide oder Baumwolle verwendet man Lsgg. von unechten Farbstoffen in Ölen oder sulfonierten Ölen mit oder ohne Zusatz von W. Als Öl benutzt man Paraffinöl, Klauenöl, Olivenöl, Ricinusöl, Türkischrotöl oder sulfoniertes Olivenöl. Die Fäden werden hierdurch gleichzeitig gefärbt u. geschmiert. (E. P. 308 733 vom 27/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 27/3. 1928. Zus. zu D. P. 282 036; C. 1929. I. 1717 u. 308 173; vorst. Ref.) FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Färben und Mustern von Celluloseestern*. Man färbt mit Lsgg. von Celluloseester färbenden wasserunl. Farbstoffen in organ. Lösungsmm., denen man erforderlichenfalls noch Lösungsmm. oder Quellungsmittel für Celluloseester zusetzen kann. Die Lsgg. werden nach dem Spritzverf. aufgebracht, zur Erzeugung von Mustern verwendet man Schablonen, Reservieren usw. Zur Erhöhung der Wasch- u. Reibechtheit werden die Fasern mit trockenem Dampf gedämpft. Man verwendet z. B. eine 1,2%_{ig} Lsg. von 2,4-Dinitrodiphenylamin in Bzl. oder eine 2,5%_{ig} Lsg. von 1,4-Diaminoanthrachinon in A. oder eine Lsg. von p-Nitrobenzol-azo-diphenylamin in Bzl. oder A. oder eine Lsg. von 2-Methoxy-4-nitrobenzol-azo-diäthylanilin in einem Gemisch von 70 Teilen A. u. 30 Teilen Aceton. (E. P. 653 555 vom 28/4. 1928, ausg. 22/3. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erzeugung von Mustern auf Garnen oder Geweben aus Celluloseestern oder -äthern*. Beim Bedrucken von Garnen oder Geweben aus Celluloseestern mit verdickten *Harnstofflsgg.*, Trocknen, Dämpfen, Waschen u. Trocknen erhält man weiße oder gefärbte, matte Muster. Zur Erzeugung von bunten Musterungen setzt man den Druckpasten Celluloseacetatseide färbende Farbstoffe zu. (E. P. 309 194 vom 6/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 7/4. 1928.) FRANZ.

Fr. Küttner Akt.-Ges., Deutschland, *Vorrichtung zum Waschen, Bleichen und Färben von Kunstseide in Strang- oder Spinnkuchenform*, bestehend aus übereinandergelagerten Gestellen u. Hürden, die senkrecht von der Behandlungsfl. durchströmt werden. Man legt die Stränge oder die Spinnkuchen auf diese rostartigen Unterlagen in einfacher Schicht so eng wie möglich nebeneinander, so daß die Unterlagen völlig bedeckt werden, wobei der freie Raum zwischen zwei Rosten etwas geringer sein kann als die Schichthöhe der Fädenauflage. (F. P. 652 707 vom 14/4. 1928, ausg. 12/3. 1929. D. Prior. 16/4. 1927.) ENGEROFF.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Bei dem Verf. des E. P. 281336 verwendet man *Diäthyltartrat* als Verb., die in der Wärme Säure abgibt. — Man klotzt das Gewebe mit der Lsg. eines Ester-salzes der Leukoverb. des 3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinons, Tragant, Glycerin, NaClO₃, *Diäthyltartrat* u. NH₃-Vanadat, trocknet, dämpft u. seift; man erhält echte gelbe Färbungen. (E. P. 306 800 vom 28/11. 1927, ausg. 21/3. 1929. Zus. zu E. P. 220 964; C. 1925. I. 1017 und 281 336; C. 1928. I. 1722.) FRANZ.

O. A. Beriau, Quebec, Kanada, *Druckverfahren*. Zur Wiedergabe der natürlichen Zeichnung von Marmor, Holz u. anderen, aus harten u. weichen Teilen bestehenden Stoffen, werden von der abdruckenden Oberfläche die weichen Teile fortgeätzt. (E. P. 304 524 vom 10/4. 1928, ausg. 14/2. 1929.) KÜHLING.

Dr. Bekk & Kaulen, Chemische Fabrik Ges., Berlin, *Druckflächen*. Die Druckflächen werden mit Mischungen von Lsgg. von FeCl₃, HNO₃ u. gegebenenfalls JKJ behandelt. Die Mischungen wirken als Ätzmittel, reinigen u. erhöhen die Aufnahme-fähigkeit für Fettfarben. (E. P. 304 685 vom 15/12. 1928, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 24/1. 1928.) KÜHLING.

British Dyestuffs Corp. Ltd., England, *Deckfarbstoffe*. Zu Breien von gegebenenfalls fein verteilten Deckfarbstoffen werden wasserunl. Resinate oder Naphthenate

besonders des B, aber auch von organ. Basen, gegeben. Die mit diesen Stoffen versetzten Farbstoffe bewahren auch nach dem Trocknen den Feinheitsgrad, welchen sie in Breiform besessen haben. (F. P. 654 745 vom 10/4. 1928, ausg. 10/4. 1928. E. Prior. 11/4. 1927.) KÜHLING.

Soc. Minière „La Barytine“ und Maurice Raffin, Frankreich, *Titanfarbstoff*. Titanerz wird mit Kohle u. Na₂CO₃ innig gemischt, die Mischung anhaltend auf etwa 1200° erhitzt, nach dem Erkalten fein gepulvert u. mit k. verd. H₂SO₄ ausgezogen, welche das vorhandene Fe löst. Der filtrierte u. gewaschene Rückstand wird in h. H₂SO₄ gel. u. die filtrierte Lsg. mit Barytw. oder einem l. Salz des Ba gefällt. Das Erzeugnis wird von der Mutterlauge getrennt u. geglüht. (F. P. 655 085 vom 14/10. 1927, ausg. 15/4. 1929.) KÜHLING.

Soc. Roches et Minerais, Frankreich, *Titanfarbstoff*. Feingepulverter Ilmenit wird mit Gemischen von konz. H₂SO₄, FeSO₄ u. Ti(SO₄)₂ auf 300° erhitzt. Beim Auslaugen des Erzeugnisses bleibt eisenfreies TiO₂ zurück, das gesamte Fe wird als FeSO₄ gel. Der Rückstand wird in bekannter Weise in H₂SO₄ gel. u. durch Verdünnen u. Kochen gefällt. (F. P. 655 905 vom 28/10. 1927, ausg. 25/4. 1929.) KÜHLING.

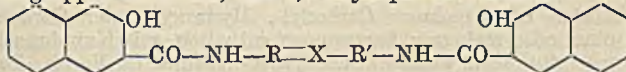
J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Trockne, haltbare Farbpräparate*. Man vermischt einen Küpenfarbstoff mit Hydrosulfit u. einem festen Alkalideriv. eines mehrwertigen Alkohols, wie Glykol, Glycerin, oder einer aliphat. Oxycarbonsäure, wie Glykolsäure, oder Alkaliphenolaten einer aromat. Oxycarbonsäure, wie Salicylsäure. Man verwendet z. B. *Dinatriumglykolat*, *Dinatriumsalicylat*. Die Präparate sind leicht netzbar u. geben mit w. W. leicht Küpen. (E. P. 308 730 vom 26/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 27/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Werner Schirmacher**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Diazosulfaminsäuren der aromatischen Reihen*, darin bestehend, daß man Diamine oder Polyamine dieser Reihen in Ggw. tert. Basen mit Halogensulfonsäuren oder deren Alkylestern u. die so entstandenen Di- oder Polysulfaminsäuren mit HNO₂ behandelt. — Hierbei bilden sich unter Verlust einer SO₂H-Gruppe *Monodiazosulfaminsäuren*, die die anderen SO₂H-Gruppen verhältnismäßig fester gebunden halten, so daß aus ihnen, z. B. durch Kuppelung mit β -Naphthol, größtenteils l. *Azofarbstoffe* hergestellt werden können. So kann man aus o-Diaminobenzol o-Diazobenzolsulfaminsäure, aus m-Diaminobenzol m-Diazobenzolsulfaminsäure, aus 1,5-Diaminonaphthalin die 1-Diazonaphthalin-5-sulfaminsäure, aus Benzidin eine Diazodiphenylsulfaminsäure erhalten. Auch amidierte Azoverbb. sind in gleicher Weise unwandelbar. In den mit den Verbb. hergestellten Azofarbstoffen lassen sich die SO₂H-Reste durch Erwärmen mit Säuren abspalten, u. es werden so Azofarbstoffe gewonnen, die als aus teilweise diazotierten Di- bzw. Polyaminen hergestellt erscheinen. Durch Ersatz des Diazorestes gegen andere Reste, z. B. nach der SANDMEYERschen Rk., lassen sich die Diazosulfaminsäuren in eine große Anzahl anderer, auf anderen Wegen nur schwierig techn. darstellbarer Verbb. überführen. Z. B. wird trocknes Pyridin unter Kühlung allmählich mit Cl-SO₂H versetzt, in die Mischung bei ca. 25–30° p-Phenylendiamin eingetragen u. das Gemisch alsdann ca. 2 Stdn. auf ca. 60–70° erwärmt. Man läßt erkalten, trägt die M. in eine wss. Na₂CO₃-Lsg. ein, treibt das Pyridin mit Dampf ab u. filtriert die klare rotbraune Lsg. des *Di-Na-Salzes* der p-Phenylendisulfaminsäure ab; gegen Alkali sehr beständig, beim Erhitzen mit Säuren unter stufenweiser Abgabe der SO₂H-Gruppen wieder in das ursprüngliche Diamin übergehend. Die mit Eis gekühlte Lsg. wird gerade angesäuert, HCl 20° B \acute{e} . zugegeben u. bei 0–5° eine wss. NaNO₂-Lsg. einlaufen gelassen. Nach einiger Zeit kristallisiert aus der Lsg. die p-Diazobenzolsulfaminsäure, fast farblose Krystalle, mit β -Naphthol einen in W. l. roten Azofarbstoff liefernd, aus. — Analog werden erhalten aus: 2,4-Diamino-1-methylbenzol über die Disulfaminsäure die 4-Monodiazol-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure, — o-Phenylendiamin über die Disulfaminsäure, die o-Diazobenzolsulfaminsäure, — Benzidin über die Diphenyl-4,4'-disulfaminsäure eine mit β -Naphthol einen bläulichroten Monoazofarbstoff liefernde Diazodiphenylsulfaminsäure, — 1,5-Diaminonaphthalin über die Naphthalin-1,5-disulfaminsäure die gelbgefärbte 1-Diazonaphthalin-5-sulfaminsäure, — 1,8-Diaminonaphthalin über die 1,8-Disulfaminsäure ebenfalls eine Diazonaphthalinsulfaminsäure, — o-Dianisidin über die Disulfaminsäure, Di-Na-Salz aus W. silberglänzende Blättchen, die 4-Diazo-3,3'-dimethoxydiphenyl-4'-sulfaminsäure, gibt mit β -Naphthol einen rotvioletten Azofarbstoff, — 1,2,4-Triaminobenzol über die Benzol-1,2,4-trisulfaminsäure, sl., eine mit β -Naphthol einen in W. l. violetten Azofarbstoff liefernde Diazobenzol-

disulfaminsäure, — 1,2-Diaminonaphthalin über die Naphthalin-1,2-disulfaminsäure eine o-Diazonaphthalinsulfaminsäure, — ebenso aus 1,4-Diamino- bzw. 1,3-Diaminonaphthalin über die bzgl. Disulfaminsäuren die entsprechenden Diazonaphthalinsulfaminsäuren. — p,p'-Diaminoazobenzol gibt die p-Diazoazobenzol-p'-sulfaminsäure, Benzidin-o-dicarbonsäure eine Diazodiphenyldicarboxysulfaminsäure u. 3,6-Diaminocarbazol eine Monodiazocarbazolsulfaminsäure. — Die p-Phenylendisulfaminsäure läßt sich auch erhalten, wenn man die Cl·SO₃H durch den Methyl- oder Athylester ersetzt. Die intermediär gebildeten Disulfaminsäurediälylester werden bei der Aufarbeitung mit Na₂CO₃ sofort zu der freien Säure verseift (hierzu vgl. auch das Teilref. nach E. P. 266 388; C. 1927. II. 333). (D. R. P. 473 217 Kl. 12 q vom 23/2. 1926, ausg. 13/4. 1929. Schwz. P. 126 580 vom 16/2. 1927, ausg. 16/6. 1928. D. Prior. 22/2. 1926 u. Schwz. PP. 127 943, 127 944, 127 945, 127 946, 127 947 [Zus.-Patt.] vom 16/2. 1927, ausg. 1/10. 1928. D. Prior. 22/2. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Diazosulfaminsäuren der aromatischen Reihen. Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 473 217, Schwz. P. 126 580 usw. ist folgendes nachzutragen: Dieselben Diazosulfaminsäuren lassen sich auch erhalten, wenn man die entsprechenden Nitroarylsulfaminsäuren in neutraler Lsg. mit reduzierenden Mitteln behandelt u. die entstandenen Aminoarylsulfaminsäuren mit der zur Diazotierung der NH₂-Gruppe erforderlichen Menge HNO₃ in der Kälte behandelt. — Z. B. wird die durch Einw. von Cl·SO₃H in Ggw. von Pyridin auf p-Nitranilin erhaltene p-Nitrophenylsulfaminsäure als Na-Salz in wss. Lsg. mit Fe-Spänen u. NaCl bei 90—100° unter gutem Rühren reduziert, alsdann Na₂CO₃ bis zur alkal. Rk. zugesetzt, vom Fe-Schlamm abgesaugt u. dieser mit h. W. ausgewaschen. Durch Eindampfen des Filtrats zur Trockne u. Umkrystallisieren aus wenig W. erhält man das Na-Salz der p-Aminophenylsulfaminsäure. Dieses löst man in wenig W., macht mit HCl gerade kongosaurer, versetzt mit HCl 20° Bé. u. läßt bei 0° eine wss. Lsg. von NaNO₂ derart zulaufen, daß die Temp. +2° nicht übersteigt. Nach kurzer Zeit fällt die p-Diazobenzolsulfaminsäure krystallin. aus. — Analog erhält man aus: der m-Nitrophenylsulfaminsäure über die m-Aminophenylsulfaminsäure, Na-Salz, farblose Nadeln, die m-Diazobenzolsulfaminsäure, — aus: der 6-Nitro-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure über die 6-Amino-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure, Na-Salz Nadeln, die 6-Monodiao-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure, gelbe Nadeln, — sowie aus: der 4-Nitro-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure über die 4-Amino-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure, Na-Salz fast farblose Nadeln, die 4-Diao-1-methylbenzol-2-sulfaminsäure, gelbe Nadeln. (E. P. 269 582 vom 14/4. 1927, Auszug veröff. 15/6. 1927. D. Prior. 15/4. 1926. Zus. zu E. P. 266 388; C. 1927. II. 333. F. P. 634 199 vom 22/2. 1927, ausg. 10/2. 1928. D. Prior. 22/2. u. 15/4. 1926. Schwz. P. 126 581 vom 16/2. 1927, ausg. 16/6. 1928. D. Prior. 15/4. 1926 u. Schwz. PP. 128 368, 128 369 [Zus.-Patt.] vom 16/2. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 15/4. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Werner Zerweck, Fechenheim b. Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen. Man vereinigt Diazoverbb., die keine Sulfogruppen enthalten, mit 2,3-Oxynaphthoesäurederiv. der Formel:



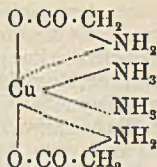
worin X die Triazol- oder Ditrizolgruppe, R u. R' einen Arylrest der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeutet. Die 2,3-Oxynaphthoesäurederiv., die eine gute Affinität zur pflanzlichen Faser besitzen, erhält man durch Kondensation von 1 oder 2 Moll. 2,3-Oxynaphthoesäure mit Mono- oder Diaminen, die eine oder zwei Triazolgruppen enthalten. Die Aminotriazole erhält man durch Oxydieren der entsprechend substituierten o-Aminoazoverb. Die Farbstoffe liefern mit Substraten Farblacke. Auf der Faser erhält man lebhaft, farbkraftige, reibechte, gelbe bis schwarze Färbungen. Man imprägniert gut abgekochtes Baumwollgarn mit der alkal. Lsg. von der Di-2,3-oxynaphthoylverb. des 5-Amino-2-(p-aminophenyl)-1,3-benzotriazols, spült u. entwickelt mit der Lsg. des diazotierten 3-Nitro-1,4-toluidins, man erhält rote Färbungen. Der Farbstoff aus p-Chlor-o-toluidin u. dem Di-2,3-oxynaphthoylderiv. des 5-Amino-6-methoxy-2-(3'-amino-4'-methoxyphenyl)-1,3-benzotriazols ist rot. (A. P. 1 706 946 vom 15/11. 1926, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 17/11. 1925.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Leopold Laska und Fritz Weber, Offenbach a. M., Herstellung von Monoazofarbstoffen. Man vereinigt diazotierte Naphthylamin-carbonsäuren mit Kupplungskomponenten oder Diazoverbb. mit Naph-

thylamin-carbonsäuren. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Celluloseacetatseide. Der Farbstoff aus 2-Naphthylamin-3-carbonsäure u. Resorcin färbt Acetatseide orange, der aus 2-Naphthylamin-6-carbonsäure u. 2-Naphthol gelbstichigrosa, der aus p-Nitro-anisidin u. 2-Naphthylamin-3-carbonsäure rötlichviolett. (A. P. 1 702 832 vom 3/5. 1926, ausg. 19/2. 1929. D. Prior. 8/5. 1925.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Winfried Henrich und Ludwig Zeh, Wiesdorf), Darstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man die durch Kupplung von o-Oxydiazoverbb. mit 1,8-Naphthylendiamin u. seinen Derivv. erhältlichen o-Oxyazofarbstoffe nach den üblichen Methoden in Perimidine oder deren Substitutionsprodd. bzw. Derivv. überführt, oder darin bestehend, daß man zur Kupplung geeignete Perimidine oder deren Substitutionsprodd. bzw. Derivv. mit o-Oxydiazoverbb. vereinigt u. gegebenenfalls die so erhältlichen neuen o-Oxyazo-perimidinfarbstoffe in Substanz oder auf der Faser (vor, während oder nach dem Färbeprozess) mit metallabgebenden Mitteln behandelt. — Die hiermit erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch gutes Egalisierungsvermögen, Wasch-, Walk-, Schweiß-, Carbonisier- u. Lichtechtheit aus. Der o-Oxyazofarbstoff 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure \rightarrow 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfonsäure wird unter Zusatz von Soda u. Na-Acetat gel. u. in die Lsg. COCl_2 eingeleitet; das erhaltene Dihydroperimidon-(2)- bzw. 2-Oxyperimidinderiv. wird ausgesalzen, der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade bordeaux, durch Nachchromieren wird die Färbung grünstichig blau, durch Nachkupfern blau; die Cu-Verb. des Farbstoffes färbt Wolle aus saurem Bade marineblau, die Cr-Verb. grünblau. Den gleichen Farbstoff kann man auch erhalten, wenn man den Azofarbstoff anstatt mit COCl_2 mit K-Cyanat in saurer Lsg. behandelt. Man kann auch die 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure mit COCl_2 behandeln u. diese mit der Diazoverb. kuppeln. Verwendet man an Stelle der diazotierten 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure diazotiertes 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol, so erhält man einen Wolle aus saurem Bade rotbraun, nachchromiert grün färbenden Farbstoff. Verwendet man an Stelle des COCl_2 , CSCl_2 , so erhält man das entsprechende Dihydrothioperimidonderiv., das ähnliche färberische Eigg. besitzt. Die Diazoverb. des 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfosäure gibt mit dem Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyclohexanon u. 1 Mol. 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure einen o-Oxyazofarbstoff, der Wolle aus saurem Bade blauviolett, durch Nachkupfern blauschwarz färbt. Mit diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol erhält man einen Farbstoff, der beim Behandeln mit CuSO_4 in einen Wolle blautichig schwarz färbenden Farbstoff übergeht. Das Kondensationsprod. aus 1 Mol. 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure u. 1 Mol. Aceton gibt mit diazotiertem 6-Chlor-4-nitro-2-amino-1-oxybenzol einen Farbstoff, der Wolle tiefbordeaux färbt, durch Nachchromieren werden die Färbungen oliv. Mit diazotiertem 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol entsteht eine Wolle rötlich schwarzbraun färbender Farbstoff, die Färbungen gehen beim Nachchromieren in Blauschwarz über. (D. R. P. 476 809 Kl. 22a vom 2/3. 1926, ausg. 31/5. 1929.) FRANZ.

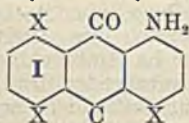
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Kupferammin-komplexverbindungen von Azofarbstoffen. Man vereinigt Diazo-, Diazoazo- oder Tetrazoverbb., die eine oder mehrere Carboxyl-, Hydroxyl- oder Carbonylgruppen in o-Stellung zu einer oder mehreren Azogruppen enthalten, mit Kupplungskomponenten in Ggw. von wasserlöslichen, komplexen, stickstoffhaltigen Cu-Verbb. Falls die Farbstoffe noch eine diazotierbare Aminogruppe enthalten, können sie auf der Faser diazotiert u. mit den üblichen Entwicklern gekuppelt werden. Man kann die Faser auch mit den Cu-freien entwicklungsfähigen Farbstoffen färben, auf der Faser diazotieren u. in Ggw. der genannten Cu-Verbb. auf der Faser entwickeln. — Man versetzt die Lsg. des Na-Salzes der 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure mit einer wss. Lsg. von Tetrammencuprisulfat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. gibt hierzu eine wss. Suspension der Diazoverb. der 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure. An Stelle des Tetrammencuprisulfates kann man auch $\text{Cu}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{SO}_4$, erhältlich durch Einw. von überschüssigem Trimethylamin auf eine wss. Lsg. von CuSO_4 oder $\text{Cu}(\text{Pyridin})_3\text{SO}_4$ verwenden. Man läßt die Lsg. der Diazoverb. des 4,6-Dichlor-2-amino-1-oxybenzol in eine wss. Lsg. des Na-Salzes des β -Naphthols, die mit einer Lsg. von Tetrammencuprisulfat, $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4)$ versetzt ist, fließen. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei Verwendung von $\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)_4\text{SO}_4$ (Journ. Amer. chem. Soc. 28. 1419). — Zu der Lsg. des Na-Salzes der 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfonsäure gibt man $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu Athylendiamin} \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{array} \right\} \text{SO}_4$, erhältlich nach WERNER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 21. 233 [1899]) u. läßt hierauf diazotierte



2-Aminobenzoesäure einwirken; hierbei kann man auch I (siehe nebenst.) verwenden. — Man versetzt eine Lsg. von mit 20%ig. NH₃ mit einer Lsg. des Na-Salzes des β-Naphthols u. läßt hierzu die Lsg. von diazotierter 5-Sulfo-2-aminobenzoesäure laufen; ein ähnliches Ergebnis erhält man mit Tetrammincuprihydroxyd, Cu(NH₃)₄(OH)₂, erhältlich durch Einblasen von Luft durch NH₃, in dem metall. Cu fein verteilt ist. — Man kuppelt die Diazoverb. des 3-Aminobenzaldehyds in Ggw.

von Essigsäure mit 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure, macht alkal., gibt eine Lsg. von Hexammincuprichlorid zu u. kuppelt dann mit diazotierter 2-Aminobenzoesäure. — Man vereinigt tetrazotierte 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff-3,3'-dicarbonsäure mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in Ggw. von Tetrammincuprisulfat, tetrazotierte Benzidin-3,3'-dicarbonsäure mit 2 Moll. 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure in Ggw. von Athylen-diamminkupfersulfat, diazotiertem 2-Aminobenzaldehyd mit 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfonsäure in Ggw. von CuSO₄ u. NH₃, diazotierte Anthranilsäure mit 2-(4'-Aminobenzoyl)-amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in Ggw. von Tetrammincuprisulfat, der Farbstoff färbt die pflanzliche Faser braunstichigrot, durch Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit β-Naphthol erhält man rote Färbungen. Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-2-aminophenol u. 2-(4'-Aminobenzoyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure in Ggw. von Tetrammincuprisulfat liefert nach dem Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit β-Naphthol bordeauxrote Färbungen. — Man färbt Baumwolle mit dem Azofarbstoff aus diazotierter 4-Chlor-2-aminobenzoesäure u. 2-(3'-Aminobenzoyl)-amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in Ggw. von Glaubersalz u. Soda, diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit einem Bade aus β-Naphthol u. Tetrammincuprisulfat, man erhält rote Färbungen. Der Farbstoff aus diazotierter Anthranilsäure u. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure in Ggw. von Tetrammincuprisulfat liefert auf Baumwolle nach dem Behandeln mit diazotiertem p-Nitranilin rote Färbungen. Die neuen Verb. können auch zur Bekämpfung tier. Schädlinge verwendet werden. (E. P. 306 859 vom 21/11. 1927, ausg. 28/3. 1929.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen. Man vereinigt die Diazoverb. von I [X ist in zwei Fällen H, im dritten Fall NO₂, NH-Acidyl oder NR'·R² (R' = H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, u. R² Alkyl, Aralkyl oder Aryl)] mit einer Azofarbstoffkomponente, der Farbstoff wird nötigenfalls



reduziert oder verseift. Als Kupplungskomponente verwendet man Acetessigester, ihre Amide oder Arylide, Pyrazolone, Phenole, Naphthole, m-Diamine usw. Die Farbstoffe färben Celluloseester, -äther, Celluloid, Zaponlacke usw. Man vereinigt 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon mit m-Tolylen-diamin. Man kuppelt diazotiertes 1,8-Nitroaminoanthrachinon mit Resorcin, reduziert die Nitrogruppe mit NaHS, vermischt den Farbstoff mit Sulfitcelluloseablauge oder den sulfonierten Rückständen der Benzaldehydest. zu einer Paste u. färbt aus einer wss. Dispersion dieses Prod. unter Zusatz von Seife bei 75—80° rotstichig orange. Man vermischt den reduzierten Farbstoff aus diazotiertem 1,4-Nitroaminoanthrachinon u. Resorcin, man erhält hiermit violette, durchsichtige Überzüge auf Metall, Glas, Leder, Holz, Celluloid usw. (E. P. 309 087 vom 4/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 4/4. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen. Man vereinigt die Diazoverb. von 3,6-Diamino-7-methoxy-10-[2'-methoxyphenyl]-phenazoniumchlorid (Safranisol) mit einem Arylid der 2,3-Oxynaphthoesäure. Die auf der Faser erzeugten violetten bis schwarzen Färbungen sind chlorecht. (E. P. 307 150 vom 31/12. 1927, ausg. 28/3. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Myrtil Kahn, Köln), Darstellung von Trisazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Tetrazoverb. der Zwischenkörper aus einem p-Diamin u. einer Aminonaphtholsulfosäure mit 2 Moll. eines Oxyläthyl-m-diamins oder mit einem Mol. desselben u. einer beliebigen anderen Komponente in beliebiger Reihenfolge vereinigt. Man erhält farbstärke gut lösliche schwarze Farbstoffe. (D. R. P. 476 810 Kl. 22 a vom 23/10. 1926, ausg. 25/5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Holzach, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von beizenziehenden Trisazofarbstoffen, dad. gek., daß man die Diazoverb. von Aminosalicylsäure oder Aminophthalsäure oder einem Homologen oder Deriv. dieser mit einem in p-Stellung kuppelnden primären arom.

Amin kuppelt, den erhaltenen Aminoazofarbstoff weiter diazotiert, mit dem gleichen oder einem anderen primären, in p-Stellung kuppelnden arom. Amin, das eine Sulfo-Gruppe enthalten muß, sofern das erste Amin eine solche nicht schon enthält, kuppelt, darauf abermals diazotiert u. sodann mit Salicylsäure oder einem ihrer Homologen kuppelt, oder daß man auf eine andere geeignete Weise Verbb. vom Typus A-N₂-B-N₂-C-N₂-D aufbaut, wobei A den Rest der Salicylsäure oder der Phthalsäure oder eines ihrer Homologen oder Derivv. darstellt, B u. C arom. Reste sind, von denen mindestens einer eine Sulfo-Gruppe enthalten muß, u. bei denen die Azogruppe in p-Stellung zueinander stehen, u. D Salicylsäure oder eines ihrer Homologen u. Derivv. ist. — Die Farbstoffe oder ihre in Substanz oder auf Baumwolle erzeugten Cr- oder Cu-Verbb. färben gelbbraun bis dunkelbraun. Man kann die neuen Farbstoffe oder ihre Metallverbb. warm oder kalt färben. Sie eignen sich daher für die Batikerherst. (D. R. P. 477 061 Kl. 22 a vom 6/7. 1926, ausg. 3/6. 1929.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Ernest Harry Rodd und Frederick Lawrence Sharp, Manchester, Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. Man kondensiert Pararosanilin, Rosanilin u. ihre Homologen mit Phenetidinen oder Anisidinen in Ggw. von Katalysatoren; durch Sulfonieren erhält man grünstichig blau färbende Farbstoffe. Das Kondensationsprod. aus Pararosanilin mit p-Phenetidin gibt nach darauffolgendem Sulfonieren eine Wolle aus neutralem Bade grünblau färbenden Farbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man durch Kondensation von p-Phenetidin mit 4,4',4''-Triamino-3,3',3''-trimethyltriphenylcarbinol u. darauffolgendes Sulfonieren. (E. P. 308 906 vom 18/4. 1928, ausg. 25/4. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen für Wolle. Man führt die CN-Gruppe in eine β-Stellung von Anthrachinonderivv., die wenigstens einen Arylaminorest in α-Stellung enthalten; oder man führt einen Arylaminorest in α-Stellung von Anthrachinonderivv. ein, die eine CN-Gruppe in β-Stellung enthalten, u. sulfoniert die erhaltenen Farbstoffbasen. Man erhitzt 1-p-Tolylamino-3-bromanthrachinon, erhältlich aus 1,3-Dibromanthrachinon u. p-Toluidin, mit CuCN in Chinolin u. sulfoniert das Prod. In der gleichen Weise behandelt man 1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinon. — Man erhitzt 1-Methylamino-2-cyan-4-bromanthrachinon, erhältlich durch Bromieren von 1-Methylamino-2-cyananthrachinon, mit p-Toluidin u. Na-Acetat u. sulfoniert das Prod. (E. P. 306 963 vom 27/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 29/2. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Anthrachinonküpfenfarbstoffen. 5-Amino-4'-acylamino-1,1'-anthrimidcarbazole, ihre Derivv. oder Substitutionsprodd., wie Halogen, Alkoxy- oder Oxygruppen im Anthrachinonkern enthaltenden Verbb., erhält man durch Verseifen der entsprechenden Diacylaminoverbb. unter milden Bedingungen, hierbei wird die in 5-Stellung befindliche Acylaminogruppe verseift, während die in 4-Stellung befindliche unverändert bleibt. Als Verseifungsmittel verwendet man alkoh. Alkali oder H₂SO₄ bei Temp. nicht über 60°. Die Prodd. sind teils Farbstoffe, die Baumwolle aus der Küpe echt rot färben, teils dienen sie als Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen. 5,4'-Dibenzoyldiamino-1,1'-anthrimidocarbazol wird mit konz. H₂SO₄ verseift, das Prod. gibt nach dem Diazotieren u. Kochen mit A. 4-Benzoylamino-1,1'-anthrimidocarbazol; 5,4'-Dibenzoyldiamino-8-methoxy-1,1'-anthrimidcarbazol wird mit konz. H₂SO₄, 5,4'-Diacytyldiamino-1,1'-anthrimidcarbazol durch Erwärmen mit alkoh. KOH verseift. (E. P. 307 306 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpfenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man kondensiert Benzanthron-peri-dicarbonsäure oder das Anhydrid oder ihre Derivv. u. Substitutionsprodd. mit arom. o-Diaminen oder ihren Salzen in An- oder Abwesenheit von organ. Lösungsmitt. Der Farbstoff aus Benzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid durch Erhitzen mit o-Phenylendiamin oder p-Chlor-o-phenylendiamin färbt orange; mit p-Äthoxy-o-phenylendiamin oder 1,2-Naphthylendiamin entsteht ein braun färbender Küpfenfarbstoff. 7-Chlorbenzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid liefert beim Erhitzen in Nitrobenzol einen Baumwolle orange färbenden Küpfenfarbstoff. Der Farbstoff aus Benzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid durch Erhitzen mit 2,3-Diaminotoluol in Eg. färbt scharlachrot. Die Farbstoffe aus Benzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid durch Erhitzen mit dem Hydrochlorid des 2,3-Diamino-5-chlorotoluols in Eg. unter Zusatz von geschmolzenem Na-Acetat, oder mit 2-Chlor-4,5-diaminotoluol, 2-Chlor-4,5-diaminoanisol, u. 4,5-Diaminoveratrol in Eg. u. Na-Acetat färben Baumwolle orange, braun u. schwarzbraun. Benzbenzanthron-

peri-dicarbonsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit *o*-Phenylendiamin in Eg. einen blau färbenden, *Monobrombenzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid* in Eg. mit *o*-Phenylendiamin einen rotorange färbenden Küpenfarbstoff. *Benzenzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid* erhält man durch Erwärmen von *4-Naphthoynaphthalsäureanhydrid* mit AlCl₃. *Monobrombenzanthron-peri-dicarbonsäureanhydrid* erhält man durch Bromieren des Anhydrids. (E. P. 308 651 vom 25/3. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 23/3. 1928.)

FRANZ.

Chemische Fabrik vorm Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellung von Di-(methylamino)-anthrarufin* u. *Di-(methylamino)-chryszinmonosulfonsäuren*. Man behandelt die Alkalisalze der *p*-Diaminoanthrarufinmonosulfosäure oder *p*-Diaminoanthrachryszinmonosulfosäure oder das techn. Gemisch dieser Säuren in wss. Lsg. oder Suspensionen, die geringe Mengen Mineralsäuren enthalten, mit CH₂O oder seinen Polymeren oder CH₂O-ablespaltenden Mitteln. Ein großer Überschuß CH₂O ist zu vermeiden, da sonst eine Abspaltung der Sulfogruppe erfolgen kann. (E. P. 308 718 vom 13/2. 1929, Auszug veröff. 23/5. 1929. Prior. 27/3. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von substituierten Indanthronfarbstoffen*. Man erhitzt Halogensubstitutionsprodd. des *N*-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins mit CuCN in einem indifferenten Lösungsm., hierbei wird das Halogen durch CN ersetzt. Man kocht *3,3'-Dibrom-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* mit CuCN in Chinolin, die hierbei entstehende Cyanverb. färbt Baumwolle aus der Küpe grünstichigblau. (E. P. 309 192 vom 6/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 7/4. 1928.)

FRANZ.

J. R. Geigy, Basel, Schweiz, *Herstellung von o-Oxynitrosfarbstoffen*. Aminonaphthole, in denen die Aminogruppe durch eine Alkylammoniumgruppe oder durch eine Gruppe —NH·CO·CH₂·N; B ersetzt ist, worin B = ein bas. Rest, wie Pyridin, Di-

X

alkylamin, X = Säureradikal ist, werden nitrosiert. Die sauren Salze der Farbstoffe u. ihre Schwermetallsalze sind l. in W. u. können unmittelbar zum Färben von Wolle oder Seide oder bei Anwendung von Tanninbeize, auch zum Färben von pflanzlicher Faser verwendet werden. *Pyridacetyl-2,7-aminonaphthol* wird nitrosiert u. in die l. Cu-Verb. übergeführt, der Farbstoff färbt Seide braungelb. *2-(Dimethylaminoacetyl)-amino-7-naphthol* wird nitrosiert; das l. Fe-Salz färbt Seide gelbstichig grün. Die Nitroverb. des *2-Naphthol-7-trimethylammoniumchlorids* liefert eine Fe-Verb., die Seide blaugrün färbt. *2-(Dimethylaminoacetyl)-amino-7-naphthol* erhält man aus *2-(Chloracetylamino)-7-naphthol* u. *Dimethylamin*. (E. P. 305 648 vom 30/11. 1928, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 9/2. 1928.)

FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Leon W. Geller**, Hamburg, New York, *Herstellung von Monoazfarbstoffen der Pyrazolonreihe*. Man vereinigt die Diazoverbb. der 1,2- oder 2,1-Aminonaphthol-4-sulfonsäure oder ihre Nitroverb. mit Sulfophenyl-3-methyl- oder -carboxy-5-pyrazolonen. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade orange bis braun, durch Nachchromieren werden die Färbungen gelbrot bis blaurot. (A. P. 1 711 639 vom 9/10. 1925, ausg. 7/5. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Arylcarboxamido-thioglykolsäuren* aus Arylecan-o-sulfochloriden. 35 Teile *1-Methyl-5-chlorbenzol-2-cyan-3-sulfochlorid* (hergestellt durch Verbacken von 1-Methyl-5-chlorbenzol-2-aminosulfat zu 1-Methyl-5-chlorbenzol-2-amino-3-sulfonsäure, Ersatz der NH₂-Gruppe durch CN nach SANDMEYER u. Behandeln mit PCl₅ oder SO₂HCl), F. 74—75°, werden in 100 Teilen Bzl. oder Chlorbenzol gel. u. mit 20 Teilen Zn-Staub bei 60° 1 Stde. behandelt. Dann wird mit 20 Teilen Zn-Staub u. 100 Teilen 37%ig. HCl bei 15° reduziert. Nach einigen Stdn. dest. man das Bzl. ab, gibt W. zu u. filtriert. Das erhaltene *1-Methyl-5-chlorbenzol-2-carboxamido-3-mercaptan* wird in 400 Teilen W. u. 40 Teilen 27%ig. NaOH gel. u. mit 10 Teilen Monocholessigsäure versetzt. Nach einiger Zeit wird durch Ansäuern u. Aussalzen die *1-Methyl-5-chlorbenzol-2-carboxamido-3-thioglykolsäure*, F. 172—174°, abgeschieden, die durch Kochen mit verd. NaOH in die *1-Methyl-5-chlorbenzol-2-carboxy-3-thioglykolsäure*, F. 166°, übergeführt wird. — In ähnlicher Weise wird aus *1-Methyl-6-chlorbenzol-2-cyan-3-sulfochlorid* die *1-Methyl-6-chlorbenzol-2-carboxamido-3-thioglykolsäure* gewonnen. — Aus *1-Äthoxybenzol-4-cyan-3-sulfochlorid* (hergestellt aus Phenetidinsulfonsäure) wird das *1-Äthoxybenzol-4-carboxamido-3-mercaptan*, daraus die *1-Äthoxybenzol-4-carboxamido-3-thioglykolsäure*, F. 208—210°, u. daraus die *1-Äthoxybenzol-4-carboxy-3-thioglykolsäure*, F. 218°, erhalten. — In gleicher

Weise wird die *1-Methoxybenzol-4-carboxamido-3-thioglykolsäure* dargestellt. — Aus *4-Chlorbenzol-1-cyan-2-sulfochlorid* erhält man die *4-Chlorbenzol-1-carboxamido-2-thioglykolsäure*, F. 206°, u. daraus die *4-Chlorbenzol-1-carboxy-2-thioglykolsäure*. — Zur Red. können auch SnCl₂ oder Fe-Pulver u. Eg., Ameisensäure oder Mono- oder Disulfonsäuren des Naphthalins verwendet werden. — Die Arylcarboxamido-o-thioglykolsäuren dienen zur Herst. von *Thioindigofarbstoffen*. (F. P. 651 843 vom 28/3. 1928, ausg. 28/2. 1929. D. Priorr. 31/3. u. 12/4. 1927.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Phthaloylphenanthridonen und ihren Derivaten*. Man behandelt Phenanthridon oder seine Derivv. mit Phthalsäureanhydrid oder seinen Substitutionsprodd. in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie AlCl₃. Einige der Prodd. sind Küpenfarbstoffe, andere sind Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. Man verschmilzt Phenanthridon mit *Phthalsäureanhydrid* u. AlCl₃; das Prod. wird mit verd. HCl ausgekocht, mit alk. Hydrosulfit verkippt u. mit Nitrobenzol oder Trichlorbenzol in zwei Isomere zerlegt. Das löslichere Prod., *Monophthaloylphenanthridon*, färbt Baumwolle echt gelb, während das in Trichlorbenzol schwer l. Prod. Baumwolle schwächer gelb färbt. (E. P. 305 488 vom 4/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 3/2. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Bergdolt, Vohwinkel, Theodor Nocken und Wilhelm Nedmeier, Leverkusen a. Rh.), *Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. (D. R. P. 475 575 Kl. 22d vom 21/8. 1926, ausg. 27/4. 1929. — C. 1928. II. 1391 [F. P. 639 859].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Neelmeier und Theodor Nocken, Leverkusen), *Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 477 062 Kl. 22e vom 4/4. 1926, ausg. 30/5. 1929. — C. 1928. I. 1102 [F. P. 631 261].) FRANZ.

Fabrice René Hervé, Maxime Hervé und André Hervé, Levallois-Perret, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsschicht für Lack- oder Ölfarb-anstrag*. (D. R. P. 477 315 Kl. 75c vom 8/6. 1926, ausg. 5/6. 1929. F. Prior. 16/6. 1925. — C. 1927. I. 1074 [F. P. 613 473].) ENGEROFF.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

E. W. Schmidt, *Ein vielfach übersehener Schädling des keimenden Zuckerrübensamens*. In den n. aufgequollenen, aber äußerlich unversehrten, nicht gekeimten Samen wurde als Ursache der gefundenen Aushöhlung des eigentlichen Samens der Borstenwurm, ein Verwandter des Regenwurms, gefunden. (Dtsch. Zuckerind. 54. 521—23. 25/5. Kleinwanzenleben.) LANGE.

C. Sylmans, *Versuche mit Sweetland- und Krogg-Filterpressen*. Nach den vergleichenden Verss., Filtrations-, Absüßkurven u. Kapazitätsberechnungen war die Kapazität der Sweetlandpresse etwa 15% für 1 qm Filteroberfläche für 24 Stdn. größer, der Mehrverbrauch an Absüßwasser 50—70% größer für die gleiche Mahlkapazität. Besprechung der weiteren Vor- u. Nachteile beider Systeme sowie auch der *Vallezpresse*. Die Vorteile der Sweetlandpresse wiegen nicht die hohen Anschaffungskosten auf. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1929. 11—55. Jan. Pasoe-roean.) GROSZFELD.

R. Sigmund, *Laboratoriumsstudie über den Einfluß des Kohlenmonoxydes und anderer Bestandteile des Sationsgases auf die Geschwindigkeit und den Verlauf der Saturation*. Die Verzögerungen bei der 1. Saturation sind mitunter plötzlich sehr groß. Die Ursachen liegen entweder in der Zus. der Säfte oder des Sationsgases. Genauere experimentelle Unterss. über die Verzögerung der Sationsgeschwindigkeit durch die Gase lagen bisher nicht vor. Die angestellten Verss. wurden nach der Methode der Oberflächenaturation gemäß den Angaben von STANĚK durchgeführt. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Mengen CO (0,5%) die Sationsgeschwindigkeit wesentlich herabsetzen. Größere Mengen von 2% aufwärts verlangsamten die Sationsgeschwindigkeit ganz auffällig, während hingegen H₂S u. Teernebel im Gase ebenso wie Hydratopektin u. Asparaginsäure im Saft keinen merklichen Einfluß ausüben. Graph. Darstst. bei verschiedenem CO-Geh. u. anderen Bestandteilen des Sationsgases geben ein übersichtliches Bild über ihre störenden Wrkng. Für die Durchführung der Verss. wurde ein besonderer Vorratsbehälter konstruiert u. schemat. dargestellt. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 53. 473—79. 10/5. Prag, Forschungsinst. der čsl. Zuckerind.) LANGE.

Hermann Gutherz, *Nochmals: „Neuerung an Diffuseuren“*. Bei größeren Mengen kleiner Rüben treten bei der Diffusion der Schnitzel Betriebsstörungen auf, da die Geschwindigkeit des Saftaustrittes behindert wird. Durch Einbau von besonderen Entlastungssieben mit versetzten Längsschlitzten, die innerhalb der Diffuseure parallel zu den vorhandenen angebracht wurden, wurde dem Übelstand abgeholfen, ohne daß die Auslaugung vermindert wurde. (Ztrbl. Zuckerind. 37. 522—23. 11/5. Alpullu, Türkei.) LANGE.

VI. Staněk und P. Pavlas, *Versuche über die Verdampfung der Säfte bei Gegenwart aktiver Kohlen*. Die angestellten Unterss. waren Laboratoriumsverss. unter Benutzung des App. von STANĚK u. VONDRÁK zum Eindicken des Dünnsaftes von 400 auf 100 ccm. Zur Vergleichung wurden die Säfte auf das ursprüngliche Vol. mit W. aufgefüllt u. auch die Alkalität wieder auf die gleiche des Ausgangsmaterials gebracht. Zur Best. des Farbtons wurde das Objektivphotometer SANDERAS benutzt. Als Aktivkohlen wurden benutzt: Standard-Norit, Supra-Norit, Superiororit, Carboraffin, Lindenhholzkohle, Infusorienerde u. Aragonit. Es wurde gefunden, daß geringe Mengen von Entfärbungskohle einen günstigen Einfluß auf die schließliche Farbe ausübten u. die Farbstoffbildg. merklich minderten. Die verschiedenen Sorten von Norit haben einen sehr verschiedenen Effekt, er schwankte zwischen 67—100% Verbesserung. Am günstigsten wirkte Standard-Norit. Als noch wirksamer erwies sich Carboraffin. Infusorienerde, Holzkohle u. Aragonit hatten nur eine sehr geringe farbmindernde Fähigkeit. Durch gleichzeitige Anwendung von Aktivkohle u. Na₂SO₃ wurde das günstigste Ergebnis erhalten, der eingekochte Saft nach Verdünnung auf Ausgangsvol. war heller als der angewandte Dünnsaft. 0,01% Aktivkohle hatte kaum merkliche Wrkg., während geringe steigende Mengen auffallende Verringerung der Verfärbung bewirkten. Die Wrkg. war bei Säften verschiedener Herkunft nicht die gleiche, wie auch Art u. Mengen bei der Scheidung u. Saturation von Einfluß auf die Verfärbung waren. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 53. 493—99. 24/5. Prag, Forschungs-Inst. d. čsl. Zuckerindustrie.) LANGE.

Sprockhoff, *Verfahren zur Herstellung von weißem Dextrin mit hoher Kaltwasserlöslichkeit*. Vf. betont die Möglichkeit, weiße Erzeugnisse bis zu 99% Kaltwasserlöslichkeit in deutschen Fabriken herzustellen. (Ztschr. Spiritusind. 52. 140. 25/4.) LU.

B. Lampe und W. Kilp, *Beiträge zur Stärkebestimmung in gesunden und erkrankten Kartoffeln unter Berücksichtigung ihrer Bewertung in Brennerei und Trocknerei*. Vff. bestimmen an zwei Proben zum Teil erkrankter Kartoffeln den Stärkewert mittels der REIMANNschen Waage sowie auf chem. Wege. Ferner ermittelten sie den Zuckergeh. sowie die Trockensubstanz u. benutzten auch diese Werte zur Best. des Stärkewertes. Es zeigte sich, daß bei Kartoffeln, die infolge bakterieller Zers. Hohlräume enthalten, die Unterss. mit der Kartoffelwaage vollkommen falsche Ergebnisse lieferten, während nach den anderen Verf. sich befriedigende Übereinstimmungen ergaben. — In der Brennerei kommt es nur auf den Stärkewert an; es ist gleich, in welchem Zustande sich die Kartoffeln befinden, sofern sie nur sofort nach der Anlieferung verarbeitet werden. Verluste entstehen nur bei aufgetauten u. faulig gewordenen Kartoffeln. — Wenn die Zers. schon weiter vorgeschritten ist, wird bei der Trocknerei die Qualität des Trockenprod. ungünstig beeinflusst. (Ztschr. Spiritusind. 52. 177 bis 78. 30/5. Lab. des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland.) LUCKOW.

E. Lepik, *Über die Bedingungen der Stärkebestimmung nach dem Jodverfahren*. Es wurde gefunden, daß die Größe der Stärketeilchen in CaCl₂-Lsg. von der Erwärmungstemp., der Erwärmungsdauer u. dem Dampfdruck abhängig ist. Die Ausflockung der Jodstärke erfolgt um so schwerer, je kleiner die Stärketeilchen sind. Bei erhöhter Temp. wird sie beschleunigt, aber nicht immer, besonders nicht bei Ggw. von manchen störenden Stoffen, begünstigt, bisweilen sogar verhindert. Auch wird sie nach Erhitzen der Stärkelsg. auf über 3 at verhindert, ferner durch Ggw. von Auszügen aus mit *Phytophthora infestans* durchwachsenen Kartoffelknollen; die Auszüge wirken aber nicht wie Schutzkolloide. Glykogen wird durch Jod nicht gefällt u. verhält sich auch im Verhältnis der Farbintensität zur Temp. ganz anders als Stärke. Verbessertes Verf. zur Stärkebest.: 0,1—1 g der feinerriebenen Substanz werden in einem 100 ccm-ERLENMEYER-Kolben mit 5 ccm W. benetzt u. dann nach Zusatz von 30 ccm CaCl₂-Lsg. (1:1) in einem CaCl₂-Bad 30 Min. erhitzt bei 105°, u. dann noch 5 Min. sd. gehalten, nach Abkühlen im Meßkolben auf 100 ccm gebracht u. filtriert. 50 ccm des Filtrates werden im Becherglase mit 30 ccm der CaCl₂-Lsg., 30 ccm Jodlsg. (5 g J₂ + 10 g KJ im l) u. 300 ccm w. W. (bei Ausfällungsschwierigkeiten: k. W.) gemischt u. über Nacht

stehen gelassen. Der Nd. wird durch Goochziegel filtriert u. z. B. nach der neuen Vorschrift von v. FELLEBERG (vgl. C. 1928. I. 1918) weiter behandelt. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 20. 79—88. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Société Industrielle de Landrecies und Charles Mariller, Frankreich, *Aufarbeitung mit großer Ausbeute von stärkehaltigen Materialien, insbesondere von trocknen Wurzeln*. Das Neuartige der Aufarbeitung besteht hauptsächlich darin, daß z. B. Kassavawurzeln sehr fein gemahlen u. mit oder ohne Alkalien wiederholt durchgebürstet werden, daß die Pulpe auf eine Stärke geringerer Qualität erschöpfend aufgearbeitet wird, daß man insbesondere die geringere Stärke zwecks Reinigung mit Säuren u. Alkalien behandelt u. nachwäscht u. daß man F-Salze als *Antiseptica* bei der Aufarbeitung zugibt. (F. P. 639 411 vom 20/1. 1927, ausg. 21/6. 1928.) SARRE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Michael Vuk und Alexander Gömöry, *Die Rolle des Chlors im Weizenmehl bei Gologasbehandlung*. (Vgl. C. 1929. I. 1758.) Mit der Stärke des Mehles bildet Cl₂ weder eine chem. noch eine Adsorptionsverb., die von Einfluß auf die Eigg. des Mehles sein könnte. Der Kleber wird durch Cl₂ chem. verändert, besonders an Gruppen, die N als Säureamid (Asparagin, Glutamin) oder Nitril enthalten; diese werden aus anderen Amid-Mono- oder Diamidoverbb. durch Cl₂ abgespalten u. liegen dann als freie Aminosäuren oder deren HCl-Salze vor. Das im Weizenfett vorhandene Carotin wird in in W. l. Dichlorcarotin verwandelt u. dadurch das Mehl gebleicht; weitere Mengen Cl₂ lagern sich den ungesätt. Glycerinestern im Mehl an u. vermindern deren ungesätt. Charakter. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 177—91. Febr.-März. Budapest, Kgl. Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

H. T. S. Britton, *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration beim Backen*. Besprechung der Literaturangaben, im besonderen pH der Mehlextrakte u. pH u. Gärung. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 160—63. April. London.) GROSZFELD.

N. Gawrilow und B. Ewslina, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Tabakchemie*. Da bei der üblichen Trockenbestimmungsmethode im Thermostaten bei 95° dem Tabak außer dem W. auch andere Substanzen entzogen werden, prüften die Vff. die Verwendbarkeit anderer Feuchtigkeitsbestimmungsmethoden für den Tabak. Sie untersuchten 1. die Methode von MARKUSSON (C. 1904. II. 962), die Modifikation dieses Verf. von HERBES (Seifensieder-Ztg. 1927, Nr. 25), eine weitere Abänderung von TAUSZ u. RUMM (C. 1926. I. 2263), 2. die Methode von ZEREWITINOW (H. MEYER, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verb. 1922, S. 708), die auf der Bindung des W. durch GRIGNARDSche Lsg. beruht u. 3. den Einfluß des Durchleitens trockener Luft durch den Tabak. Die Unters. ergaben, daß die MARKUSSONSche Methode eine richtigere Vorstellung über den Wassergeh. des Tabaks gibt, als die gewöhnliche Trockenmethode im Thermostaten. In einem Kolben, der zum Auffangen des Destillates mit einem mit Rückflußkühler versehenen graduierten Rohr verbunden ist, werden 10 g Tabak mit 200—250ccm Toluol übergossen u. das Gemisch erst langsam, dann stärker bis zum Sieden des Toluols erhitzt, so daß alles W. abdestilliert u. sich in der Vorlage in einer klaren Schicht ansammelt. Dauer des Vers. 40—50 Min. Das nach MARKUSSON bestimmte H₂O ist aber nicht ganz als hygroskop. aufzufassen, etwa 30% stammen aus chem. gebundenem H₂O, das bei hoher Temp. wahrscheinlich aus hydroxylhaltigen Gruppen entsteht. Das hygroskop. W. ist vom Tabak so fest gebunden, daß es durch die Methode von ZEREWITINOW nicht bestimmt werden kann. Die einzige brauchbare Methode besteht im Durchleiten trockener Luft bei Zimmertemp. während etwa 10 Stdn. Zum Umrechnen der Analysenwerte auf absolut trockene Substanz kann man die Trockenmethode im Thermostaten anwenden, denn sogar eine Differenz von 10% übt keinen merkbaren Einfluß auf die Analysenresultate aus. Die Trockenmethode gibt um 3—7 % zu hohe Werte für den Wassergeh. (Biochem. Ztschr. 208. 79—90. 30/4. Moskau, Lab. f. organ. Chem. d. I. Staatsuniv. u. wissenschaftl. Betriebslaborat. f. Tabakforsch. des Mosselprom.) KOBEL.

O. F. Hunziker, W. A. Cordes und B. H. Nissen, *Metalle in Molkereieinrichtungen. Korrosion durch Waschpulver, chemische Sterilisierungsmittel und Kühlflüssigkeiten*. Es wird über die Prüfung der bereits früher (C. 1929. II. 232) erwähnten Metalle in vorliegender Hinsicht berichtet. Von alkal. Waschlösungen wurden besonders Al u. Sn angegriffen, am wenigsten Cr-Ni-Stahl, Allegheny-Metall, Ascoloy u. Enduro, wenig

Ni u. Monelmetall. Die Korrosion von Al wurde durch wenig Zusatz von Na-Silicat (z. B. 0,05% in 0,5%ig. Na₂CO₃-Lsg.) verhindert. Ähnlich läßt sich der Angriff auf Sn durch Zusatz von 0,025% Na₂CrO₄ zu 0,5%ig. Na₂PO₄-Lsg. fast ganz verhindern. Gegen Sterilisierungsmittel wie Na-Hypochlorit, Diversol u. Chloramin-T erwiesen sich Allegheny-Metall u. Enduro als ganz, Ascology, Ni-Monel-Metall u. NiAg als fast beständig; stark angegriffen wurden Al, Zn u. galvanisiertes Fe. Gegen die Kühl- laugen aus NaCl u. CaCl₂ waren Ni, Allegheny-Metall beständig, Al, Cu, verzinn- tes Fe u. Cu nicht. Im allgemeinen zeigten die Verss., daß die Wrkg. der Na-Laugen schärfer als die der Ca-Laugen war, daß Chromatbehandlung die Korrosion am besten verzögert, dagegen bei Al, Sn u. Zn eine Alkalität von 0,05% sie beschleunigte. (Journ. Dairy Science 12. 252—84. Mai. Chicago, Blue Valley Creamery Comp.) GROSZFELD.

Marc Fouassier, *Kefir und Yoghurt*. Begriffserläuterung, Herst. u. histor. Rück- blick. (La Nature 1929. I. 414—15. 1/5. Paris, l'Inst. Pasteur.) GROSZFELD.

G. Ruschmann, *Chemische oder biologische Untersuchung des Sauerfutters?* Nur die chem. u. biolog. Unters. des Sauerfutters zusammen ergeben eine eindeutige Be- wertung. (Fortschr. d. Landwirtsch. 4. 233—37. 15/4. Berlin.) GRIMME.

A. Mühlhaus, *Die Bestimmung des Säuregrades als Betriebskontrolle in der Bäckerei*. Angabe einer Anweisung zur möglichst einfachen Titration des Säuregeh. von Mehl, Teig u. Brot. (Ztschr. ges. Getreidewesen 16. 65—68. März. Berlin, Institut für Bäckerei.) GROSZFELD.

E. Berliner und **R. Rüter**, *Über Feuchtigkeitsbestimmungen in Weizen und Roggen mit dem DK-Apparat*. Bei vergleichenden Verss. mit 27 Weizen- u. 7 Roggen- proben nach dem DK-Verf. (vgl. C. 1929. I. 2084) u. dem Trockenschrankverf. zeigten 22% aller Proben keine Abweichung, 25% um 0,1, 25% um 0,2, 18% um 0,3 u. 10% um 0,4% Abweichung. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 6. 1—4. April. Frankfurt a. M., Forschunsinst. f. Getreidechemie.) GROSZFELD.

Josef Krenn, *Studien über die elektrische Leitfähigkeit der Milch. I. Erkennung krankhaft veränderter Milch*. Untersucht wurde die Milch von 10 Kühen, von denen bei 7 eine klin. festgestellte Streptokokkenmastitis mit Hilfe der elektr. Leitfähigkeit leicht zu erkennen war. Auch bei den restlichen 3 Kühen, die an Sekretionsstörungen infolge anderer Erkrankungen litten, wurde eine erhöhte Leitfähigkeit gefunden. Das Verf., dem eine große Bedeutung für den Wirtschaftsbesitzer, das milchverarbeitende Gewerbe (Käseerei) u. den Tierarzt zukommt, gibt vollkommen verlässliche Ergebnisse, wenn die Best. viertelsweise vorgenommen wird. Bedingung für die prakt. Verwend- barkeit ist allerdings noch die Beschaffung einer einfachen, nicht zu kostspieligen Apparatur. An Beispielen wird gezeigt, wie es möglich ist, aus einem größeren Vieh- stande mit Hilfe der elektr. Leitfähigkeit die erkrankten Kühe herauszufinden. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 148—77. Febr.-März. Wien, Landwirtschaft.-Chem. Bundes- versuchsanstalt.) GROSZFELD.

G. Koestler und **W. Loertscher**, *Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie als wissen- schaftliche Untersuchungsmethode für Milch*. Ausführliche Nachprüfung im Vergleich zu anderen anerkannt zuverlässigen Verf. der Fettbest. mit dem Ergebnis, daß die Acidbutyrometrie im allgemeinen zu hohe Werte angibt. Resultate, die in bezug auf Zuverlässigkeit denen bester Methoden gleichgestellt werden können, erhält man bei Anbringung folgender Korrekturen:

Gefundener Fettgeh. der Milch (g Fett in 100 g Milch)	Abziehender Betrag
0,00—1,50%	0,00%
1,51—2,50%	0,05%
2,51—3,50%	0,10%
3,51—4,50%	0,15%
4,51—5,50%	0,20%

Die direkt abgelesenen Ergebnisse entsprechen ungefähr den Vol.-% Fett. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 48—59. Jan. Liebefeld-Bern, Schweiz. milchwirtschaftliche u. bakteriolog. Anstalt.) GROSZFELD.

Fr. Bolm, *Über das Butterrefraktometer*. Hinweis darauf, daß die zur Justierung verwendeten Einstellfil. verschiedene Lichtbrechung haben, die auf einer von der Firma ZEISS jedesmal ausgearbeiteten Tabelle zu finden sind; die Lichtbrechung ändert sich ferner mit der Zeit. Die mit dem Spezialthermometer gefundenen Differenz- zahlen lassen sich, wie gezeigt wird, mühelos auf absolute ZEISS-Grade umrechnen. Angabe einer Umrechnungstabelle auf Brechungsindices u. einer Formel zur Um-

rechnung auf beliebige Temp. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 91—93. Jan. Altona, Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

GROSZFELD.

Aug. Eloire, *Die Verfälschung der Butter*. Ausführliche Beschreibung einer Verbesserung des Untersuchungsanges von RAOUL BRULLE, der auf einfache Weise einen Nachweis von noch 4% Margarine ermöglicht. Das durch Flanell filtrierte Fett wird mit alkoh. AgNO₃-Lsg. in sd. W. erwärmt, wobei reines Butterfett unverändert bleibt, während sich Fremdfette dunkel (Pflanzenfette) färben oder eine Opaleszenz (Albuminreste von Tierfetten) liefern. Stark gefärbte Butter wird vorher mit wenig Tierkohle behandelt. In einer weiteren Probe werden 5 ccm Butterfett mit 8 Tropfen rauchender HNO₃ 12 Min. in einem Paraffinbade auf 140° erhitzt u. auf 20—22° abgekühlt. Butterfett bleibt hierbei fl., Pflanzenfette erstarren. Prüfung der Festigkeit mit einem besonderen Instrument, dem *Oleogramm*, zeigt die Menge des Fremdfettes an. Besondere Beachtung erfordern die Vorgänge des Schmelzens, Filtrierens u. die Sinnesprüfung, Einzelheiten darüber im Original. (Ind. laitière 54. 13—25. 1929.)

GROSZFELD.

Internationale Nahrungs- u. Genußmittel-Aktien-Gesellschaft, Schaffhausen (Schweiz), *Zur Darstellung eines künstlichen Kaffeearomas geeignetes Produkt*. (Schwz. P. 128 720 vom 16/9. 1926, ausg. 16/11. 1928. D. Prior. 4/11. 1925. — C. 1927. I. 2613 [E. P. 260960]).

SCHÜTZ.

Internationale Nahrungs- u. Genußmittel-Akt.-Ges., Schaffhausen (Schweiz), *Zur Darstellung eines künstlichen Kaffeearomas geeignetes Produkt*. Man läßt *Furfuryl-2-mercaptan* u. *Furfurol* aufeinander einwirken. Das Reaktionsprod. ist ein farbloses Öl, das sich beim Dest. zers. u. durch NaOH oder Disulfit in seine Komponenten zerfällt; bei längerem Stehen spaltet es sich in W., *Furfurylmercaptan* u. *Furfurol-difurfurylmercaptan* (hierzu vgl. auch das Teilref. nach E. P. 260960; C. 1927. I. 2613). (Schwz. P. 130 605 vom 16/9. 1926, ausg. 16/2. 1929. D. Prior. 4/11. 1925. Zus. zu Schwz. P. 128720; vorst. Ref.)

SCHÜTZ.

Internationale Nahrungs- u. Genußmittel-Akt.-Ges., Schaffhausen (Schweiz), *Zur Darstellung eines künstlichen Kaffeearomas geeignetes Produkt*. Man läßt *Furfuryl-2-mercaptan* u. *Acetylpropionyl* aufeinander einwirken. Das Reaktionsprod. ist ein farbloses Öl, das sich durch Keton- u. Mercaptanreagenzien sehr leicht in seine Komponenten spaltet; es ist unl. in W., l. in organ. Lösungsm., außer PAe. (Schwz. P. 130 606 vom 16/9. 1926, ausg. 16/2. 1929. D. Prior. 4/11. 1925. Zus. zu Schwz. P. 128720; vorst. Ref.)

SCHÜTZ.

Internationale Nahrungs- u. Genußmittel-Akt.-Ges., Schaffhausen (Schweiz), *Zur Darstellung eines künstlichen Kaffeearomas geeignetes Produkt*. Man läßt *Furfuryl-2-mercaptan* u. *Methyläthylacetaldehyd* aufeinander einwirken. Das Reaktionsprod. ist ein farbloses Öl, das auch bei starker Kälte nicht erstarrt, sich nicht unzers. dest. läßt u. sich durch Keton- u. Mercaptanreagenzien wieder in die Komponenten spalten läßt; es ist unl. in W., l. in organ. Lösungsm., außer PAe. (Schwz. P. 130 607 vom 16/9. 1926, ausg. 16/2. 1929. D. Prior. 4/11. 1925. Zus. zu Schwz. P. 128720; drittvorst. Ref.)

SCHÜTZ.

Internationale Nahrungs- u. Genußmittel-Akt.-Ges., Schaffhausen (Schweiz), *Zur Darstellung eines künstlichen Kaffeearomas geeignetes Produkt*. Man läßt *Oxy-methyl-5-furfuryl-2-mercaptan* u. *Acetylpropionyl* aufeinander einwirken. Das Reaktionsprod. ist ein meist durch beigemengtes Acetylpropionyl leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich leicht in seine Komponenten spaltet; es ist nicht unzers. destillierbar u. kann nicht krystallisiert werden, es ist unl. in W. u. l. in organ. Lösungsm., außer PAe. (Schwz. P. 130 608 vom 16/9. 1926, ausg. 16/2. 1929. D. Prior. 4/11. 1925. Zus. zu Schwz. P. 128720; viertvorst. Ref.)

SCHÜTZ.

Generaldirektion der Oesterreichischen Tabakregie, Österreich, *Verfahren und Vorrichtung, den Gehalt an Nicotin im rohen, halbfertigen und zum Gebrauch fertigen Tabak herabzusetzen*. Das Verf. besteht darin, den trockenen Tabak möglichst schnell auf über 150° zu erhitzen u. mit einem h. Gasstrom zu behandeln. Das schnelle Erhitzen schont den Tabak außerordentlich. Die Vorr. ist ein Wärmeschrank, in dem lagenweise Heizschlangen, jede für sich regelbar, angeordnet sind, um das Innere schnell u. gleichförmig zu erhitzen. Der Gasstrom wird durch ein perforiertes Blech unten ein- u. oben abgeführt. (F. P. 653 610 vom 30/4. 1928, ausg. 23/3. 1929. Oe. Prior. 9/5. 1927.)

SARRE.

C. J. Ferré, *De sojaboon en duurzaam sojameel*. Amsterdam: J. H. de Bussy 1929. (96 S.) 8°. fl. 2.50.

William Henry Beveridge, *British food control*. New Haven, Conn., Yale 1928. (467 S.) gr. 8°. (Carnegie Endowment for Internat'l Peace; economic and social hist. of World War, British ser.) apply.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Moljawko-Wyssotzki, *Aufbewahrung von pflanzlichem Öl in Betonzisternen*. Über diese Frage bestehen nach Vf. zwei entgegengesetzte Meinungen. Nach manchen Autoren dürfen pflanzliche Öle nicht in Betonzisternen aufbewahrt werden, da die beim Ranzigwerden des Öls entstehende Sebacinsäure mit dem Kalk des Zements Autokseife bildet. Deshalb sind auch kalkarme Zemente resistenzfähiger. Andere Autoren wieder verneinen den schädlichen Einfluß der Sebacinsäure. Nach W. OBST („Zement“) geben kalkreiche Zemente schneller eine Rk. unter Bldg. von CaCO₃ u. letzteres bildet eine Schutzschicht, die von der Sebacinsäure nicht zerstört wird. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 8—9. Rostow am Don.)

GOINKIS.

B. Kemmer, *Einfluß von Pflanzenölen auf Beton*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erklärt die zerstörende Wrkg. der pflanzlichen Öle auf Beton durch Bldg. weicher Ca-Salze der Fettsäuren. Magerer u. poröser Beton wird leichter zerstört; eine Oberflächenschicht von CaCO₃ schützt Beton vor Zerstörung. Doch ist nach Vf. die Frage noch nicht genügend geklärt. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 10. Nowotscherkask.)

GOINKIS.

Karl Löffl, *Kombinierte Ölraffinationsverfahren*. Beschreibung u. Kritik der Verf. von ADRANI u. von WECKER. Jenes eignet sich nur für Öle mit nicht zu viel freier Fettsäure. Das Weckerverf. bietet keine Vorteile, sondern kompliziert die Raffination. Das Verf. arbeitet im übrigen mit nassem Sattedampf, stellt in dieser Hinsicht also keine patentfähige Neuerung dar. (Seifensieder-Ztg. 56. 205—06. 13/6. Berlin.)

H. HELLER.

R. Dieterle, *Die Raffination des Leinöls für Speisezwecke*. Gutes, schleimfreies Rohöl Voraussetzung. Man bleicht zunächst mit hochaktiver Erde, filtriert rasch (1½ qm Filterfläche pro Tonne Öl) u. entsäuert mit Lauge von 5—6° Bé. Hierauf Zugabe von 0,1% Blankit, Waschen, Trocknen u. Nachbleichen mit neutraler Erde. Nach nochmaliger Filtration (Seitzfilter empfohlen) Desodorierung mit nachfolgender Klärung in einem Seitzfilter. Die Fettsäuren sind infolge Blankitwrkg. sehr hell. (Seifensieder-Ztg. 56. 213—14. 13/6.)

H. HELLER.

Giuseppe Mazzetti, *Weitere Beobachtungen über die baktericide Fähigkeit des gekochten Leinöls und anderer pflanzlicher Öle*. Zur weiteren Verfolgung seiner früheren Unterss. (vgl. C. 1929. I. 1577) beschäftigt sich Vf. mit der Frage, ob die baktericide Kraft des gekochten Leinöls längere Zeit anhält u. wie lange. Ferner wird untersucht, ob diese Eig. für prakt. hygien. Zwecke, z. B. Zerstörung von Sporen, nutzbar zu machen ist. Schließlich werden noch die Wrkgg. anderer pflanzlicher Öle untersucht. — Nach 10 Monaten war die baktericide Kraft des Leinöls noch sehr groß. Mit der bisher befolgten Methodik war es nicht möglich, diese Eig. für hygien. Zwecke auszunutzen. Die anderen untersuchten Pflanzenöle (z. B. Olivenöl, Ricinus- u. Sojabohnenöl) erlangen nach der Erhitzung auf 280° eine baktericide Kraft, die sie normalerweise nicht besitzen. Ebenso wird die baktericide Wrkg. des Leinöls durch Erhitzung gesteigert. (Annali Igiene 39. 285—92. April. Siena, Univ., Hyg. Inst.) ENGEL.

L. A. Jordan, *Tungöl. Ausführlicher Bericht über die Produktionsmöglichkeiten im englischen Reich. Mit einer Bibliographie der Literatur*. Eigg. von in Amerika erzeugtem Tungöl. Chines. Ware. Botan. Beziehungen, Wachstum u. Kultur, Preßverss. Literaturverzeichnis. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 12. 113—53. Mai.) KÖN.

H. Pomeranz, *Das Sulfurieren anderer Öle außer Ricinusöl*. Das Sulfurieren von Kokosöl u. anderer Öle wird kurz geschildert. (Melliands Textilber. 10. 382 bis 383. Mai.)

BRAUNS.

Konrad Bandau, *Eignung der Öle und Fette zur Margarineherstellung*. Die verschiedenen Fettrohstoffe der Margarine lassen sich nicht ohne weiteres gegeneinander austauschen. Sojaöl gibt auf die Dauer unangenehmen Geschmack, Hartfette machen die Ware spröde. Andererseits verleiht Neutrallard der Margarine Glanz, Homogenität u. Streichbarkeit; für Zichmargarine ist Preßtalg unerläßlich. (Seifensieder-Ztg. 56. 214—15. 13/6. Wien.)

H. HELLER.

L. Reschetnikow, *Seife mit hohem Harzgehalt*. Vf. berichtet, daß eine Seifenfabrik in Sibirien durch Einführen in das Fettgemisch von 20 bis 25% amerikan. Harpius sehr günstige Resultate erzielt hat. Die Seife wurde nach 3 Rezepten hergestellt. 1. 60% Fettgemisch (Titer 48—49), 10% Baumwollöl, 10% Sonnenblumenöl u. 20% Harpius. 2. 60% Fettgemisch, 20% Leinöl u. 20% Harpius. 3. 60% Fettgemisch, 15% Leinöl u. 25% Harpius. In allen 3 Fällen wurde gute feste Seife von schöner gelber Farbe erhalten. Der Geh. an unverseifbaren Stoffen u. unverseifbarem Fett, sowie auch die Jodzahlen entsprachen den Standardnormen. Die Titer waren: 42, 43,2 u. 43,3°. Das Schäumungs- u. Waschvermögen waren höher als bei Seifen ohne Harpius. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1928. Nr. 11. 20—21. Nowossibirsk.)

GOINKIS.

C. Bergell und N. Baskin, *Saure Seifen*. Bei ihrer Bldg. spielen Adsorptionskräfte die Hauptrolle. 50 g Fett mit 5 g freier Fettsäure wurden mit 100 g W., in dem 2 g Seife gel. waren, unter Rückfluß gekocht u. 30 Minuten h. absitzen gelassen. Die Seife enthielt nach dieser Behandlung 14% freie Fettsäure. Wurden zu obigem Ansatz jeweils 2 bzgl. 4 g Salz gegeben, so war der Geh. der Seife an freier Fettsäure 28 bzgl. 30%. (Seifensieder-Ztg. 56. 157—58. 9/5.)

H. HELLER.

Hugo Dubovitz, *Der Metallseifengehalt der Fette und die Untersuchung der Metallseifen*. Hinweis auf die Schwierigkeiten einer exakten Analyse dieser Stoffe. Der Geh. von Knochenfetten an *Ca-Seife* wird deshalb folgendermaßen ermittelt: Best. der SZ. des Fettes, Umrechnen auf wasser- u. aschefreies Fett. Entaschen mit HCl, Trocknen, abermalige Best. der SZ., die nun höher ist. Unter der Annahme eines mittleren Mol.-Gew. der Knochenfett-Fettsäuren von 200 läßt sich hieraus der *Ca-Seifengeh.* errechnen. Die Kalkmenge ist immer kleiner als die gewogene Aschenmenge, da das Ca teilweise an Phosphorsäure gebunden ist. Die Kalkseifen entstehen aus der Einw. freier Fettsäuren auf die Carbonate u. Phosphate des Knochens. — *Zn-Oleat*, das in der Gummiindustrie verwendet wird, soll freie Fettsäure enthalten. Deren Titration ist nicht möglich, weil zugleich $Zn(OH)_2$ ausgeschieden wird. Darum bestimmt Vf. den Geh. der Asche an ZnO, die Fettsäure der Zn-Seifen u. die SZ. der Fettsäuren. Hieraus ist der Geh. an freier Säure zu berechnen. (Seifensieder-Ztg. 56. 160—61. 9/5. Budapest.)

H. HELLER.

J. Leimdörfer, *Das Glycerin in der Öl- und Seifenindustrie*. Wirtschaftliche Erwägungen über eine bessere Ausnutzung des in der Seifenindustrie anfallenden Glycerins. Vf. denkt daran, es teilweise zur Neutralisation der Rohöle in der Speiseölindustrie zu verwenden. Erörterung der techn. Schwierigkeiten, die der Veresterung der verhältnismäßig geringen Mengen freier Fettsäure in Rohölen entgegenstehen. Angeblich lassen sie sich heute überwinden. (Seifensieder-Ztg. 56. 208—10. 13/6.)

H. HELLER.

P. Fuchs, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen*. Zu den Ausführungen von BERTH (C. 1928. II. 1954) zur quantitativen Erfassung der wesentlichen Umstände bei der *Glycerinbest.* nach dem Acetinverf. bemerkt Vf., daß der entscheidende Faktor für die Größe des „Glycerinwertes“ die bei der endgültigen Titration in der Lsg. vorhandene absol. Menge Na_2CO_3 ist, die jedoch durchaus nicht vom Carbonatgeh. der verwendeten NaOH, sondern vor allem auch von der bei der Analyse gebrauchten Gesamtmenge NaOH abhängig ist. Vf. schlägt deshalb vor, die Menge der beim Blindvers. verwendeten n. NaOH der bei der eigentlichen Analyse verbrauchten Gesamtmenge n. NaOH genau anzupassen. Die Annahme einer Beeinflussung der Analysenresultate durch Hydrolyse des Na-Acetats von vornherein hält Vf. für unrichtig. (Chem.-Ztg. 52. 737. 1928. Leipzig.)

POETSCH.

O. Berth, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen*. Erwiderung auf die Angaben von FUCHS (vgl. vorst. Ref.), betreffend Hydrolyse des Na-Acetats. Die Verss. (vgl. C. 1928. II. 1954) sollten nur feststellen, ob eine meßbare Zurückdrängung der Hydrolyse durch den NaOH-Überschuß stattfindet oder nicht, da nach Ansicht des Vf. eine exakte, quantitative Erfassung der Hydrolyse nicht nötig ist. (Chem.-Ztg. 52. 737. 1928.)

POETSCH.

P. Fuchs, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen*. Entgegnung auf die Kritik BERTHS (vgl. vorst. Ref.). Der Vf. begründet seine Ansicht über die Hydrolyse des Natriumacetats u. ihre Beeinflussung durch NaOH. Bei Zusatz von n. NaOH tritt Zurückdrängung der Hydrolyse ein, setzt man n. HCl allmählich zu, so tritt allmähliche Neutralisation der NaOH ein u. im gleichen Maße nimmt die Zurückdrängung der Hydrolyse ab.

Ist vollkommene Neutralisation eingetreten, so ist keine Einw. auf das Analysenergebnis möglich. (Chem.-Ztg. 53. 100. 2/2. Leipzig.) JUNG.

Thompsonwerke Dr. Riemer, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Herst. einer carbonatfreien Lauge, die gleichzeitig den störenden Einfluß der Luftkohlenäure bei der Endtitration ausschließt, wird erzielt, indem die n. NaOH in der Siedehitze mit Bariumchloridlsg. versetzt wird, bis alle Carbonatkohlenäure ausgefällt ist u. die Lauge einen kleinen Überschuß von Ba⁺⁺ enthält, der in der Lauge bleibt. Nach dem Erkalten wird die klare NaOH abgehebert. (Chem.-Ztg. 53. 100. 2/2.) JUNG.

Otto Berth, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen.* Auf die Ausführungen von FUCHS (vgl. vorst. Reff.) erwidert der Vf., daß das bei der Neutralisation entstandene NaCl denselben Einfluß auf die Hydrolyse haben muß wie die NaOH selbst, u. glaubt, dies durch seine Verss. bewiesen zu haben. (Chem.-Ztg. 53. 100. 2/2.) JUNG.

P. Fuchs, *Kritische Betrachtungen über die Glycerinanalyse nach dem Acetinverfahren und ihre Fehlerquellen.* Entgegnung auf die Ausführungen von BERTH u. den Thompsonwerken Dr. Riemer (vgl. vorst. Reff.). Die Einw. von Na⁺ auf die Hydrolyse des Na-Acetats darf derjenigen von OH⁻ nicht gleichgesetzt werden, sondern ist wegen der bereits in der Lsg. vorhandenen großen Menge Na⁺ viel geringer. Da es sich außerdem noch um nur sehr kleine Mengen NaCl handelt, kommt eine Beeinflussung der Hydrolyse prakt. nicht in Frage. — Falls Luftkohlenäure in meßbarer Menge während der Analyse aufgenommen wird, kann deren Einw. nicht auf dem angegebenen Wege behoben werden. (Chem.-Ztg. 53. 100. 2/2. Leipzig.) JUNG.

Celite Co., Delaware, übert. von: **Charles V. Zoul**, Californien, *Entwässern von Ölen und Fetten.* Man bringt die nicht wss., Feuchtigkeit enthaltenden Fl. (Schmalz, Talg) in Berührung mit einem Entwässerungsmittel, das aus einer Mischung eines reaktionsunfähigen Absorptionstoffes u. einem möglichst wl. Stoff besteht, welcher das W. aus der Fl. aufnimmt u. ein möglichst wl., Krystallwasser enthaltendes Hydrat bildet. Alsdann wird die Fl. von einem derartigen Trockenmittel getrennt. Beispiel: Kieselerde + CaSO₄ · 1/2 H₂O. An der Stelle von Gips kann verwendet werden: Na₂SO₄; NH₄MgPO₄; Na₂B₄O₇ · 4 H₂O; CuSO₄ wasserfrei, besonders für Speisefette; MgCO₃; Ca₃P₂O₈; Ba₃(C₈H₅O₇)₂; NaSbO₃. (A. P. 1 701 092 vom 29/3. 1922, ausg. 5/2. 1929.) ENGEROFF.

Hermann Bachstein, Berlin, übert. von: **Louis Georg Leffer**, Kapellen, Rheinland, *Herstellung weicher Seifen.* Man verseift unter Druck einen Fettansatz, bestehend aus Kokosöl, Palmkernöl u. Rüböl mittels KOH u. reguliert den E. der Seife durch Zugabe von KW-stoffen, z. B. von Paraffin, während der Verseifung. Wesentlich ist, daß nach dem Verf. ohne Zusatz von K₂CO₃ gearbeitet wird. Das Verfahrensprod. kann in Form von Blöcken, ähnlich denen der Margarine, versandt werden. (A. P. 1 710 799 vom 25/3. 1926, ausg. 30/4. 1929. D. Prior. 4/4. 1925.) ENGEROFF.

Benzit Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Seife mit gutem Netzvermögen*, dad. gek., daß man einer Seife arom. Sulfonsäuren oder deren Sulfonsalze u. cycl. Alkohole hinzufügt. — Für spezielle Zwecke kann man der Seife noch KW-stoffe u. chlorierte KW-stoffe einverleiben. Der Eigengeruch der Cyclohexanole wird in dieser Seife in hohem Maße verdeckt, so daß eine wesentliche Geruchsverbesserung erzielt wird. Man mischt z. B. 400 Teile Cyclohexanol, 225 Teile tetrahydronaphthalinsulfonsaures Natrium, 75 Teile einer arom. Sulfonsäure mit 300 Teilen W., neutralisiert die hydroaromat. Sulfonsäure mit der nötigen Menge Alkali u. erhält auf diese Weise eine klare in allen Verhältnissen in W. l. Fl., die ohne weiteres von der Seife aufgenommen wird. Man erzielt eine Seife erhöhter Schaumkraft u. gesteigerter Widerstandsfähigkeit gegen Kalksalze. (Schwz. P. 131 103 vom 1/6. 1927, ausg. 1/4. 1929. E. Prior. 19/11. 1926.) ENGEROFF.

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

J. B. Speakman, *Die Steifheit der Wolle und ihr Wechsel mit der Absorption von Wasserdampf.* (Vgl. C. 1929. I. 1286.) Vf. beschreibt die Vorbereitung der Wolle

u. die experimentelle Ausführung der Verss. u. bestimmt den Wechsel der Länge von Wollfasern mit der Feuchtigkeit, die Veränderung des Querschnitts mit der Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes, die Adsorption von W. durch Wolle, die Steifigkeit der trocknen Wollfaser u. die Veränderung der Steifigkeit mit dem Wechsel der Feuchtigkeit. Die erhaltenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. Aus den Verss. geht hervor, daß die Steifigkeit der trocknen Cotswoldwollfaser eine Funktion ihres Faserdurchmessers ist. Es wurde eine Formel aufgestellt für die Beziehung der Steifigkeit zur Menge des absorbierten W. u. zur relativen Feuchtigkeit. Die Analyse der Resultate zeigt, daß die Abnahme der Steifigkeit durch W.-Adsorption an besonderen Gruppen im Wollmol. verursacht wird, aber die Einfachheit dieses Vorgangs wird verdeckt durch die Tatsache, daß W. noch auf zweierlei andere Weise absorbiert werden kann. (Trans. Faraday Soc. 25. 92—103. März.)

BRAUNS.

M. Arnould, *Die Lücken der Papierfabrikation*. Vf. behandelt einige Mängel in der Papierfabrikation in bezug auf die Kraftverschwendung u. bei der Leimung. (Le Papier 32. 201—14. 15/2.)

BRAUNS.

J. Charvet, *Die Kolloide in der Papierfabrikation*. Vf. behandelt in einem Vortrag die Rolle der Kolloidchemie in der Papierfabrikation. (Le Papier 32. 41—52. 15/1.)

BRAUNS.

W. F. Hoffman, *Die Zerstörung des Papiers durch überschüssige Säure*. Die Zerstörung des Papiers beruht auf der Anwesenheit von Säuren, die aus dem Alaun bei der Harzfällung stammen. Es ist deshalb notwendig, diese bei dem günstigsten pH, d. i. 5,5, vorzunehmen. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 12. 59—60. 21/3.)

BRAUNS.

W. H. Monsson und **G. H. Chidester**, *Zellstoffgewinnung aus Hemlock nach dem Sulfiterfahren*. Nimmt man die Tränkung bei höherer Temp. vor, so gibt Hemlock nach dem Sulfiterf. eine geringere Ausbeute u. einen minderwertigeren Stoff. (Paper Trade Journ. 87. Nr. 20. 45—47. 15/11. 1928.)

BRAUNS.

Hugo Lauber, *Über Sulfitalaugenbereitung*. (Zellstoff u. Papier 9. 90—92. Febr. Königsberg. — C. 1929. I. 2122.)

BRAUNS.

Charles W. Rivise, *Plastische Kunststoffe in der Zellstoff- und Papierindustrie*. Vf. bespricht die Verwendung von Celluloid, Celluloseestern u. -äthern, von veränderten Harzen u. von Kunstharzen, an Hand der diesbezüglichen Patente. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 12. 62—64. 21/3. Philadelphia, Pa.)

BRAUNS.

K. Werner und **H. Engelmann**, *Über einige Eigenschaften von acetone-löslicher Acetylcellulose*. Acetylcellulosen mit verschiedenem Essigsäuregeh. werden auf ihr Verh. gegen W. u. A., ihre Viscosität u. ZerreiBfestigkeit untersucht. Die W.-Aufnahme der Filme ist umgekehrt proportional dem Essigsäuregeh., bei der A.-Aufnahme Maximum bei ca. 50% A. *Transparit* (WOLFF u. Co., Walsrode) oder quantitativ verseifter Acetylcellulosefilm nahm bis 100% W. bzw. 0,6% A. auf. Die Verseifung der Acetylcellulose hat auf die Viscosität (25%) 2%/ig. Lsgg. in Ameisensäure (ca. 98%/ig.) keinen Einfluß, eine Zunahme der Viscosität der Acetonlsgg. ist wahrscheinlich auf die geringere Lösungsfähigkeit dieses Lösungsm. oder eine stärkere Teilchenaggregation zurückzuführen. Eine Teilchenverkleinerung findet bei der Verseifung nicht statt. Die ZerreiBfestigkeit der Filme ist der Viscosität in Ameisensäure direkt proportional; Abnahme der ZerreiBfestigkeit in nassem Zustande bei Celliten mit 50—56% Essigsäure ca. 47 bis 60%, bei sehr wenig verseiftem Acetat (60,9% Essigsäure) nur 17%. ZerreiBfestigkeit von trockenem *Cellophan* bzw. *Transparit* sehr hoch (bis 14 kg/qmm), prozentuale Abnahme der ZerreiBfestigkeit in nassem Zustande sehr groß (90—100%). — Bei *Kollodiumwolle* ähnliche Verhältnisse wie bei Acetylcellulose. Anstieg der ZerreiBfestigkeit mit der Viscosität, prozentuale Abnahme der ZerreiBfestigkeit in nassem Zustande u. aufgenommene W.-Menge jedoch bedeutend geringer als bei Acetylcellulose. Die Nitrocellulosefilme mit dem größeren N-Geh. nehmen weniger W. auf, u. die Abnahme der ZerreiBfestigkeit ist geringer als bei denjenigen mit niedrigem N-Geh. — Die Änderung der Löslichkeit von Acetylcellulose in Abhängigkeit vom Essigsäuregeh. (dem nur statist. Bedeutung zukommt) ist am besten im Sinne der HIGHFIELD'schen Auffassung über die Wrkg. polarer u. nicht polarer Gruppen im Lösungsm. u. gel. Stoff zu erklären. Vf. nehmen an, daß der Essigsäuregeh. von ca. 59%, mit optimaler Lösungsfähigkeit in Aceton, dadurch zustande kommt, daß auf je 2 Triacetatgruppen an der Micelloberfläche eine Essigsäuregruppe verseift ist; bei der charakterist. Löslichkeitsstufe bei ca. 56,2% Essigsäure (vorzügliche Löslichkeit in Äthylacetat) ist wahrscheinlich von jeder der an der Micelloberfläche befindlichen Triacetatgruppen je eine Essigsäuregruppe verseift. — Acetylcellulose mit 55—51% Essigsäure ist in einer Mischung gleicher Teile Bzl. u. A. nur in der Wärme dispergierbar; „Umwandlungs-

punkt“ bei 70—71°, unterhalb dieses Punktes Gelatinierung mit reichlichem Einschluß von Lösungsmm. — *Pikrinsäure* hat in einer Mischung von 80% Äthylalkohol u. 20% W. ein Löslichkeitsmaximum, was ebenfalls im Sinne der HIGHFIELDSchen Vorstellung erklärt werden kann. (Ztschr. angew. Chem. 42. 438—44. 4/5. Frankfurt a. M., Verein f. chem. Ind. A.-G.) KRÜGER.

Helle-Staux, *Die Herstellung von Celluloseacetaten*. Es wird die Vorbereitung der Baumwolle, die Herst. des Acetylierungsgemisches, die Acetylierung, die Hydrolyse u. die Löslichkeit des erhaltenen Celluloseacetats beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 513—15. April.) BRAUNS.

Bruno Schulze, *Quantitative Bestimmung von Wolle in Roh- und Wollfiszappen auf chemischem Wege*. (Wehbl. Papierfabr. 60. 545—47. Papierfabrikant 27. 299—301. 4/5. — C. 1929. I. 3052.) BRAUNS.

Gösta Hall, *Festigkeitsprüfung von Zellstoff*. (Vgl. HALL u. WOODSON jr., C. 1929. I. 2123.) Vf. wendet sich gegen den Vorschlag einer internationalen Standardmethode seitens der Technical Association of the Pulp and Paper Industry, der zufolge die Festigkeitsbest. an ungemahlenem Zellstoff ausgeführt werden soll. Verss. an ungebleichten Sulfitzellstoffen verschiedenen Aufschlußgrades ergeben, daß bzgl. der Herst. ziemlich gleichmäßiger Bogen sogar aus ungemahlenem Kraftzellstoff keine überwindlichen Schwierigkeiten bestehen. Vergleich der Festigkeitszahlen der Stoffe im gemahleneu u. ungemahleneu Zustande zeigt, daß die Unterschiede zwischen Stoffen mit verschiedenen Festigkeitseigg. bei Ausführung der Prüfungen an ungemahleneu Stoffen auf ein Minimum zurückgehen. In bezug auf Reißlänge, Sprengdruck u. Falz widerstand weisen meist die schwächsten Stoffe im ungemahleneu Zustande die höchsten relativen Festigkeitszahlen auf u. umgekehrt, während in bezug auf die Einreißfestigkeit die durch die Mahlungsprobe festgestellte Reihenfolge unverändert bleibt. Die amerikan. Methode hat vielleicht für die Beurteilung gebleichter Zellstoffe einen gewissen Wert. — Vf. beschreibt eine von einem Komitee schwed. Zellstofffabrikanten vorgeschlagene Einheitsmethode. (Svensk Pappers-Tidning 32. 151—58. Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. 341—47. 2/6.) KRÜGER.

E. Richter, *Die Bestimmung der Kupferzahl*. Vf. lehnt die Best. der Silberzahl, wie sie von RINSE (C. 1929. I. 3054) empfohlen wird, ab u. beschreibt einige Verss. über die Ausführung der Kupferzahlbest.-Methode nach SCHWALBE-HÄGGLUND u. SCHWALBE-BRAIDY, auf Grund deren er die letztere für die laufenden Betriebsanalysen für am geeignetsten hält. (Wehbl. Papierfabr. 60. 261—64. 2/3.) BRAUNS.

Ch. Porcher und **J. Brigando**, *Die analytischen Unterschiede zwischen Säurecasein und Labcasein*. Anschließend an eine Mitteilung von FOUASSIER (C. 1928. II. 899) werden nochmals (vgl. C. 1929. I. 2844) die verschiedenen Caseinsorten u. ihre analyt. Unterschiede, hauptsächlich im Aschengeh. hervortretend, besprochen. (Ann. Falsifications 21. 153—63. März. Lyon, Ecole Veterinaire.) GROSZFIELD.

Elbert G. Milham, *Eine in Vorschlag gebrachte Methode zur Prüfung von Casein*. Beschreibung der Best. des Feuchtigkeitsgeh. durch Best. des Gewichtsverlustes beim Trocknen bei 102°, des Aschengeh., der 6% nicht überschreiten soll, u. der Best. des unl. Materials. Zur letzteren werden 100 g mit 300 cem dest. W. verrührt, eine Lsg. von 15 g Soda in 100 cem dest. W. zugegeben u. 20 Min. gerührt u. unter zeitweisem Umrühren 3 Stdn. bei 60° aufbewahrt. Dann werden 400 cem sd. dest. W. zugefügt u. die Mischung 5 Min. umgerührt. Dann wird der Rückstand abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet u. gewogen. Zur Best. der Leimfähigkeit werden nach bestimmter Vorschrift (s. Original) Blätter hergestellt u. auf Leimfestigkeit geprüft. (Paper Trade Journ. 88. Nr. 12. 55—56. 21/3. Kalamazoo, Mich.) BRAUNS.

W. L. Davies, *Die Untersuchung von Casein für technische Zwecke*. (Vgl. C. 1929. I. 1767.) Besprochen werden: Zulässige Grenze für Geh. an Verunreinigungen bei den einzelnen Caseinsorten, der Verlauf des allgemeinen Untersuchungsanges, Feinheit, Farbe, Geruch, W., Fett, Asche, Zucker, N, Säure, Ca u. P, besondere Proben wie Boraxprobe, Kleb- oder Festigkeitsprüfung, Formel zur Bereitung von Caseinleim, Muster eines Analysenberichtes, Zus. verschiedener Caseinsorten. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 202—04. Mai.) GROSZFIELD.

H. Kohnstamm & Co., Inc., New York, übert. von: **Robert A. Phair**, Allendale, New Jersey, V. St. A., *Waschen der pflanzlichen Faser*. Zum Schutz der Baumwolle gegen die schädigende Wrkg. von säurehaltigen Gasen setzt man dem letzten

Spülbad einen die Säure im Gewebe unschädlich machenden Stoff, wie CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ usw. zu. (A. P. 1 708 519 vom 9/3. 1925, ausg. 9/4. 1929.) FRANZ.

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld, Deutschland, *Mercerisieren von Baumwolle*. Das Mercerisieren von stark gewirnten Garnen oder dichten Geweben wird durch Verwendung von sulfonierten Ölen, erhältlich nach E. P. 293 480 u. 293 717, als Netzmittel beschleunigt. Man kann diese Netzmittel auch in Mischung mit aromatisierten oder hydroaromatisierten Sulfonsäuren der Mercerisierlauge zusetzen; man kann das Gewebe auch mit den genannten Netzmitteln vorbehandeln. (E. P. 308 116 vom 24/5. 1928, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.

Silver Springs Bleaching & Dyeing Co., Ltd. und **A. J. Hall**, Congleton, Cheshire, *Mercerisieren*. Man behandelt Baumwolle mit einem Geh. an Celluloseacetatseide u. Viscoseseide mit einer Lsg. von KOH von 80° Tw; hierbei wird die Celluloseacetatseide nicht soweit verseift, daß sie von Baumwollfarbstoffen angefarbt wird; Viscoseseide wird nicht angegriffen. (E. P. 309 280 vom 2/3. 1928, ausg. 2/5. 1929.) FRANZ.

Maas & Waldstein Co., Newark, übert. von: **Gustave Klinkenstein**, Newark und **Gustave D. Magnus**, East Orange, New Jersey, V. St. A., *Imprägnieren von Pappe*. Man erhitzt Pappe zur Entfernung der Feuchtigkeit längere Zeit u. bringt dann die warme Pappe in die aus einer Mischung von chinesischem Holzöl, Leinöl, Terpentin u. Naphtha bestehende Imprägnierungsfl., nach dem Entfernen aus der Mischung trocknet man die Pappe bei verhältnismäßig hoher Temp., 145°; die Pappe wird hierdurch wasserdicht. Die Pappe kann dann noch in beliebiger Weise lackiert werden. (A. P. 1 705 090 vom 6/5. 1927, ausg. 12/3. 1929.) FRANZ.

Neue Glanzstoff-Werke Akt.-Ges., Breslau, *Herstellung von Alkalicellulose für die Gewinnung von Viscose*, dad. gek., daß in von einander scharf getrennten Arbeitsgängen die Mercerisierlauge bei sinkendem Geh. an Ätznatron u. steigendem Geh. an Hemicellulose mehrmals auf Zellstoff zur Einw. gelangt, worauf die so vorgebildete Alkalicellulose einer Reinigung durch planmäßige Extraktion mittels neuer Mercerisierlauge unterzogen wird. — Das Verf. ermöglicht eine bessere Ausnutzung der Laugen, auch kann man hiernach solche Cellulosen, die sonst wegen ihres hohen Geh. an Hemicellulosen nicht verwendet werden können, auf Viscose verarbeiten. (D. R. P. 476 255 Kl. 12 o vom 14/2. 1925, ausg. 24/5. 1929. Tschecho-slowak. Prior. 18/2. 1924.) FRANZ.

Francis G. Rawling, Madison (Wisconsin), *Herstellung von Zellstoff* durch Verkochen von Holz unter Druck mit einer nicht sauren Sulfitlsg. in Ggw. eines Alkalis, das beim Verkochen CO_2 abzuspalten vermag, z. B. NaHCO_3 . Der Alkalizusatz dient zur Bindung der beim Kochen frei werdenden Säuren. Der Zellstoff wird darauf geholländert. (A. P. 1 705 827 vom 17/9. 1927, ausg. 19/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Gilbert Horace Walker, **Morris H. Epstein** und **Elly Marks**, Toronto (Canada), übert. von: **Horace Walker**, Leeds (England), *Herstellung von Cellulose* aus Pflanzenteilen aller Art von Solanaceen, insbesondere aus Kartoffelkraut, durch Behandlung derselben 12 Stdn. in einem Kocher unter Zusatz von Dampf bei 120° F. Dann wird die M. 12 Stdn. an der Luft ausgebreitet 12 Stdn. liegen gelassen u. nachher mit Dampf in Ggw. eines Bleichmittels 12 Stdn. lang bei 120° F. behandelt. Evtl. wird die M. vorher geholländert oder sonstwie mechan. zerkleinert u. nach der zweiten Behandlung im Kocher nochmal geholländert, um die Fasern von den Verunreinigungen zu trennen. (A. P. 1 709 824 vom 12/8. 1926, ausg. 16/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

Robert A. Marr, Norfolk (Virginien), *Gewinnung von Zellstoff* aus cellulosehaltigem Material durch Verkochen mit einem Alkalinitrat, wie NaNO_3 , bis die M. zerreibbar geworden ist, worauf dieselbe mit W. getränkt u. zu einem Brei zerkleinert wird. (Can. P. 260 719 vom 31/3. 1924, ausg. 11/5. 1926.) M. F. MÜLLER.

Artifil-Veredelungsgesellschaft m. b. H., Deutschland [Erfinder: **Platner u. Schrupf**]. *Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von Kunstseidefäden*. Der Faden wird durch einen Behälter geführt, der eine schleimige pastenartige M. enthält. Diese M. enthält 7—8 Teile schmierend wirkende Seife, 1—2 Teile Glycerin, 1 Teil Kartoffelmehl oder einen ähnlichen Stoff. Der Faden durchläuft alsdann einen zweiseitigen Kautschukschwamm, der den überschüssigen Teil der M. abnimmt. (F. P. 656 600 vom 28/6. 1928, ausg. 10/5. 1929. D. Prior. 25/1. 1928.) ENGEROFF.

Meigs, Bassett & Slaughter, Inc., Philadelphia, übert. von: **Harry P. Bassett**, **Cynthiana**, Kentucky, und **Thomas F. Banigan**, Philadelphia, Pennsylvania. *Herstellung von Filmen, Kunstfäden usw. aus Celluloseestern*. Die bei der Acetylierung von Cellulosenitrat erhaltene dicke visköse Mischung wird mit Bg. oder einer schwachen

Lsg. von Essigsäure versetzt, bis eine spinnbare Lsg. entstanden ist; zum Fallen kann man Bzl. oder andere inerte Fl. verwenden. (A. P. 1 709 513 vom 11/5. 1923, ausg. 16/4. 1929.) FRANZ.

Roland Fireproof Celluloid Corp., Flushing, übert. von: **Rudolf Roland**, Jackson Heights, New York, *Nichtentflammbare celluloidartige Massen*. Man vermischt 25 Teile Celluloseacetat, 25 Teile A., 10 Teile Chlorbenzol, 10 Teile Tetrachloräthan, 10 Teile Benzylbenzoat, 10 Teile Triacetin u. 10 Teile Dichlorhydrin u. erwärmt unter Rühren auf 75°, bis das Celluloseacetat gel. ist; hierauf werden die Lösungsm. so weit verdampft, bis die Mischung plast. ist. (A. P. 1 713 482 vom 2/3. 1928, ausg. 14/5. 1929.) FRANZ.

Umberto Fratini und Societa del Linoleum, Italien, *Belegtes Linoleum und sein Herstellungsverfahren*. Zur Herst. von farbig gemustertem Linoleum wird einfarbiges Linoleum als Träger mit dünnen farbigen Belägen, je nach dem Muster, versehen. Um zu schnelle Abnutzung zu verhindern, bestehen die Beläge aus möglichst widerstandsfähigem Linoleumzement. (F. P. 653 665 vom 1/5. 1928, ausg. 25/3. 1929. It. Prior. 4/11. 1927.) SARRE.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Sidney Marion Hull**, Western Springs, Illinois, V. St. A., *Formbare Massen aus Eiweiß, insbesondere Casein*. Man vermischt Casein, Leim oder Gelatine mit Furfurol, formt u. erwärmt. Die Füllstoffe werden mit dem Casein vor dem Zusatz des Furfurols vermischt; zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit setzt man der Mischung Kolophoniumglycerinester zu. — Man vermischt z. B. 50 Teile fein gemahlene Casein mit 40 Teilen fein gemahlene Schiefermehl u. gibt dann eine Lsg. von 5 Teilen Furfurol in 5 Teilen Kolophoniumglycerinester zu, die erhaltene feuchte plast. Mischung wird dann unter Druck bei 100° erwärmt; es entsteht eine harte schieferähnliche M. (A. P. 1 711 025 vom 13/6. 1924, ausg. 30/4. 1929.) FRANZ.

Compagnie Française d'Exploitation des Procédés Plinatus, übert. von: **W. Plinatus**, Paris, *Künstliche Perlmutter*. Man unterwirft Caseinmassen in der Wärme einem Druck durch Pressen aus Öffnungen oder durch Behandeln mit sich verschieden schnell drehenden Walzen; das Aussehen kann durch Verwendung von Caseinmischungen verschiedener Härte, Farbe usw. oder durch Zusatz von Krystallen, Bronze usw. geändert werden. Durch Behandeln mit Härtungsmitteln, wie Aldehyden oder Ketonen, wird das perlmuterähnliche Aussehen nicht zerstört. (E. P. 307 746 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 12/3. 1928.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **G. W. Miles**, New York, *Perlessenz*. Man behandelt Fischschuppen mit einer Enzyme enthaltenden Fl., wie Pepsin, Pankreatin, in Ggw. eines Aktivators, wie Säuren oder Alkalien. Man behandelt Fischschuppen vom Hering mit W., das Pepsin u. HCl enthält, trennt die Schuppen von der Perlessenz durch Sieben, läßt absitzen u. wäscht durch Dekantieren, zweckmäßig in Anwesenheit eines Konservierungsmittels, wie Na-Benzoat, Benzoesäure oder Salicylsäure. An Stelle des Pepsins kann man auch Pankreatin in alkal. Lsg. verwenden. (E. P. 308 362 vom 22/3. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 22/3. 1928.) FRANZ.

Jean Paiseau, Paris, *Herstellung von Perlessenz*. (Vgl. vorst. Ref.) Man behandelt Fischhaut, -schuppen usw. mit einer 1—5%_{ig} Lsg. einer anorgan. oder organ. Säure u. dann mit Saponin in Ggw. der Säuren. Man verwendet z. B. ein Bad aus 10 ccm Säure, 50 g Saponin, 5 g Pepsin, u. 1000 ccm W. An Stelle des Pepsins kann man andere proteolyt. oder lipolyt. Fermente verwenden, die gebildete Perlessenz wird durch Absitzen oder Schleudern abgetrennt. (E. P. 308 969 vom 26/3. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 2/4. 1928.) FRANZ.

Adolf Lehne, Textilchemische Erfindungen. Lfg. 4. 1. Juli 1928 bis 31. Dez. 1928. Wittenberg: A. Ziemsen 1929. (VII, 86 S.) gr. 8°. M. 6.—; Subskr.-Pr. M. 4.50.

Hermann Ley und Erich Raemisch, Technologie und Wirtschaft der Seide. Berlin: J. Springer 1929. (VIII, II, 551 S.) 4°. = Technologie d. Textilfasern. Bd. 6, Tl. 2. Lw. M. 66.—.

Ministry of Health, Emission of fumes from artificial silk works: report of an investigation. London: H. M. S. O. 1929. 3 s. net.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Szilárd Hankiss, *Die neuen Richtlinien der wissenschaftlichen Kohlenforschung*. Chronolog.-krit. Übersicht über die Methoden u. Bestrebungen seit 1848 bis zur Jetztzeit, zur Best. u. Erkenntnis der die Kohle zusammensetzenden Bestandteile, u. Aus-

blicke auf die erforderliche zukünftige Entw. dieses Forschungsgebietes. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 5—44. 1928. Budapest. Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Béla Móry, *Trocknung von Kohlen unter Druck*. Das FLEISSNERsche Trocknungsverf. mit Dampf unter Druck erweist sich auch für ungar. Lignite als brauchbar. Der Halbkoks der getrockneten Kohle ist, wie auch aus den beigebrachten Photographen ersichtlich, fester als der der Ausgangskohle. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 140—44. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Szilárd Hankiss, *Die Probleme der Brikettierung*. Betrachtungen über die mechan. u. chem. Prinzipien der Kohlenbrikettierung. Die in der deutschen Literatur vertretene Ansicht, daß die Braunkohle ohne, die Steinkohle nur mit Bindemittel brikettierbar sei, trifft auf ungar. Kohlen nicht zu, denn bisher ist es nicht gelungen, die wichtigeren ungar. Braunkohlen ohne Bindemittel zu brikettieren, während anderseits einige ungar. Liaskohlen ohne Bindemittel brikettierbar sind (vgl. das nachfolg. Ref.). (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 148—55. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Szilárd Hankiss und István Péter, *Über die Brikettierung der Pécsér (Fünfkirchener) Kohle*. Die Liaskohle von Pécs (= Fünfkirchen) in Ungarn, die sich bei etwa 280° zu zersetzen beginnt, über 300° backt, zwischen 350—450° plast.-knetbar wird, bei 400° sich aufbläht, zwischen 400—450° Teerdestillat u. Kohle von großem Vol. u. salbenartiger Konsistenz ergibt, oberhalb 450° verkocht u. über 500° harte, mürbe Kohle hinterläßt, hat ein Brikettierungsoptimum von 300—450° bei Atmosphärendruck. Preßt man jedoch bei 1500 at, so erhält man schon zwischen 100 bis 200° ein haltbar-festes Brikettierungsprod. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 156—60. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Szilárd Hankiss, *Über das Bindevermögen des Kohlenbitumens*. Verss. an ungar. Kohlen (Tata u. Pécs [= Fünfkirchen]) zeigen, daß im allgemeinen das Kohlebitumen den Brikettierungsprozeß nicht zu erklären vermag. Es müssen hierbei vielmehr die Kohlenhuminstoffe (Ulmine) herangezogen u. zum Gegenstand der zukünftigen Brikettierungsforschung gemacht werden. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 161—164. 1928. Budapest. Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

István Péter, *Extraktion mit Pyridin*. Die Bindung des Pyridins in physikal. u. chem. Hinsicht hängt mit der kolloidalen u. sonstigen Struktur der Kohle zusammen. Nach der Extraktion mit Pyridin ergibt eine Behandlung mit einem Gemisch von Bzl.-A. keinen weiteren Extrakt. Während Pyridin schon bei gewöhnlicher Temp. auf das Kohlebitumen lösend einwirkt, erfolgt dies bei einem Bzl.-A.-Gemisch nur unter hohem Druck. Nicht nur die Base, sondern auch das Chlorhydrat des Pyridins vermag die Kohlesubstanz in gewissem Ausmaße zu dispergieren, was dafür spricht, daß das Pyridin nicht vermöge seiner bas. Natur allein die Kohle angreift. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 71—75. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

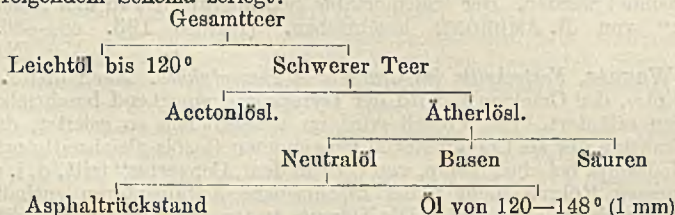
Szilárd Hankiss und István Péter, *Extraktionsstudien*. Für die Extraktion darf die Korngröße der Kohlenprobe nicht größer als 100—1000 Siebmaschen sein. Der Feuchtigkeitszustand spielt keine Rolle. Die Extraktionsdauer muß mindestens 8 Stdn. betragen. Die Trocknung des Extraktes soll bei 100—120° erfolgen. In der GRAEFE-Apparatur geht die Extraktion rascher vonstatten als im Soxhlet. Von homologen Lösungsm. gibt das mit höherem Kp. bessere Resultate. Mischungen sind wirkungsvoller als die Komponenten allein. Bzl. erweist sich von den untersuchten Lösungsm. als am wirksamsten. Die allein wenig Extrakt liefernden Alkohole erhöhen als Zusätze zu anderen Lösungsm. das Lösungsvermögen wesentlich. Tetrachlormethan-A.-Mischung gibt, vornehmlich im Verhältnis 50:50, den besten Extrakt. Kp. dieses Gemisches 63°, Zus. des kondensierten Dampfes 68,2% CCl₄ u. 31,8% C₂H₅OH. Eine 50:50%ig. Bzl.-A.-Extrakt-Mischung sd. bei 66,5° u. liefert 67,6% Bzl. + 32,4% A.-Kondensat. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 45—57. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.) SPETER.

Szilárd Hankiss, *Über die Extraktion der Braunkohle*. Unters. von drei altersunterschiedlichen ungar. Braunkohlen- bzw. Lignitarten auf ihre bei gewöhnlichem u. dann nochmals bei erhöhtem Druck erzielbaren Bitumina A bzw. B. Die untersuchten Kohlenarten zeigen keine großen Differenzen der Extraktzahlen untereinander. Die an sich nicht sehr große Unterschiedlichkeit der Extraktwerte A u. B ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der Extraktion unter hohem Druck außer der Lsg. des Bitumens auch teilweise Dispergierung der Huminstoffe der Kohle erfolgt.

(Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 58—66. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.)

Szilárd Hankiss, *Die Extraktion von Liaskohle*. Die Kohle von Pécs (= Fünfkirchen in Ungarn) gibt bei gewöhnlichen Druck 0,5%, bei 20—25 at (250°) 3,2% u. bei 80—90 at (270°) 5,5% Extrakt. Die mit dem Extrakt u. dem Koks dieser Kohle angestellten Unterss. bestätigen die Annahme FISCHER-BROCHE-STRAUCHS (C. 1924. II. 2720), daß das Backen der Kohle den fl. u. ihr Blähen den festen Anteilen des Bitumens zuzuschreiben wäre, nicht ganz. Die Versuchsergebnisse setzen lediglich außer Zweifel, daß nach Entfernen des Bitumens das Back- u. Blähvermögen der Kohle rapide abnimmt. Für diese beiden Eig. der Kohle muß wahrscheinlich der Extrakt als Ganzes u. für den Vorgang der Verkokung die Gesamtheit der Kohlekomponenten in Betracht gezogen werden. (Szenkiserleti Közlemények 2 [1927]. 67—70. 1928. Budapest, Feuerungstechn. Versuchsstation.)

Jas. T. Donnelly, C. Hamilton Foott und Joseph Reilly, *Der Einfluß vorheriger Oxydation auf die Urdestillationsprodukte der Kohle*. VI. Untersuchung der Teere. (V. vgl. C. 1929. I. 2603.) In besonderer Apparatur wurde unoxydierte u. oxydierte Kohle unter Durchleiten eines Stromes von Steinkohlengas dest. u. der Teer nach folgendem Schema zerlegt:



Die vorherige O-Behandlung beeinflußt die Teerausbeute bei der Dest. stark. Bei starker Voroxydation verringert sich das Teergewicht sehr merklich, bei einer Kohle, deren „angewandter Gesamt-O“ sich bis auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Kohlegewichts beläuft, erhält man nur 2,08% der Kohle, während die unoxydierte Kohle 10,73% Teer gibt. Mit wachsender Voroxydation wächst das Verhältnis des Leichtöls (bis zu 120°) im Teer ungefähr im gleichen Verhältnis, in dem der „schwere Teer“ abnimmt. In den ersten Stadien der Oxydation fällt der Prozentgeh. an Basen u. Asphaltrückstand stark, bei vorschreitender Oxydation wächst der Geh. an beiden, der an Basen ziemlich langsam, der an Asphaltrückstand rapid. Der durch verd. NaOH extrahierbare Anteil, der 22,12% des Teers aus unoxydierter Kohle ausmacht, fällt bis auf 7,22% des aus höchst oxydierter erhaltenen. Während die Menge des „leichten Teers“ nur langsam fällt, vermindert sich der „schwere Teer“ sehr rasch, so daß bei einem Werte des „angewandten Gesamt-O“ von 47,15% der Leichtteergeh. mehr als 50% des Gesamtteers betrug. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 101—05. 17/5. Cork, Univ. Coll.; Fuel Lab. Chem. Dept.)

Frank M. Gentry, *Tiefstemperaturverkokung von Feinkohle*. II. Heizung durch Konvektion. (I. vgl. C. 1929. I. 2258.) Beschreibung der Spülgas-Verkokungs-Retorten für Feinkohle nach KUHN, Mc EWEN u. Mc EWEN-RUNGE. (World Power 11. 251—54. März. The New York Edison Comp.)

D. J. W. Kreulen, *Über die Reaktionsfähigkeit von Koks*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 2603.) Vf. untersuchte die Aktivität verschiedener Koksarten bei verschiedenen Temp. Die Verss. können nach Vf. dahin zusammengefaßt werden: 1. Bei 500 u. 600° lassen sich an verschiedenen Koksarten bedeutende Unterschiede in der Aktivität feststellen. Diese werden bei 700° sehr klein u. liegen bei 800° innerhalb der Fehlergrenze. Die Steigerung der Aktivität durch Zufügen von Katalysatoren macht die Annahme, daß bei den Verss. Diffusionsgeschwindigkeiten gemessen werden, unwahrscheinlich. Hierfür sprechen auch noch weitere Beobachtungen. Es wird eine Methode zur Best. der Oberflächenentw. von Koksen beschrieben. Anschließend bringt Vf. eine Besprechung einiger früher veröffentlichter Methoden u. Ergebnisse der Unters. der Rk.-Fähigkeit bzw. Aktivität von Koks. (Brennstoff-Chem. 10. 148—53. 15/4. Rotterdam, Lab. f. Brennstoffchemie, Glückauf.)

W. Rakowski, *Thermische Verarbeitung des Torfes*. Beschreibung der trockenen Dest. von Torf u. der Verarbeitung des Torfteers. Nach Vf. muß besonders auf das Innehalten möglichst milder Bedingungen geachtet werden. Grobe Verarbeitungs-

methoden, sowie geringes Überhitzen der Teerdämpfe in den Retorten verschlechtern die Bigg. des Torfteers. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 915—19. 1928.)
GOINKIS.

Selman A. Waksman und **Kenneth R. Stevens**, *Beitrag zur chemischen Zusammensetzung von Torf. III. Chemische Studien an zwei Torfprofilen von Florida.* (Vgl. C. 1928. II. 2500.) *Analyt. Daten.* (Soil Science 27. 271—81. April. New Jersey Agric. Exp. Stat.)
TRÉNEL.

A. O. Rankine, *Erdölsuche mit Hilfe physikalischer Methoden.* Nach kurzer Diskussion der EÖTVÖSSchen Torsionswaage u. anderer Verff. wird die seismograph. Methode erläutert. Mittels des Seismographen von Mintrop, der die vertikalen Bewegungen der Erdoberfläche aufzeichnet, werden die Wellen einer in entsprechender Entfernung stattfindenden Explosion in 3-facher Weise registriert. Einmal wird die Explosion durch drahtlose Übertragung markiert, zweitens durch die Luftfortpflanzung u. drittens durch Fortpflanzung in der Erde. Das Verf., das bereits in Texas erprobt wurde, wird zur Zeit an einer großen Kalkstein-Antiklinale, aus der das meiste Öl der Anglo-Persien Co. gewonnen wird, mit Erfolg ausgetübt. Es werden die entsprechenden Seismogramme gezeigt u. die Formeln abgeleitet, nach welchen die Erdölhorizonte daraus errechnet werden. Der transportable Seismograph ist in den „Elementen der Geophysik“ von R. AMBRONN beschrieben. (Nature 123. 684—86. 718—20. 11/5.)
NAPHTALI.

C. R. Wagner, *Fortschritte im Cracken in Dampfphase.* Nach histor. Einleitung über die Entw. der Crackverff. wird der Gyraprozß eingehend beschrieben u. durch Abbildungen erläutert. Der Prozß wird im wesentlichen so geleitet, daß eine bestimmte Fraktion des als Crackmaterial verwendeten Gasöls gleichzeitig mit 3% überhitztem W.-Dampf bei einer Temp. von 650° in den „Converter“ tritt, d. i. ein Röhrenheizter, dessen Röhren nicht näher beschriebene Katalysatoren enthalten. (Nach anderer Quelle Fe₂O₃. Der Ref.) Die Dämpfe treten mit 1100° F. (= 593°) aus dem Converter in einen als Deplegator wirkenden App. (arrester), von wo leichte Dämpfe u. schwere Rückstände in üblicher Weise zur Weiterbehandlung gelangen. Aus Gasöl erhält man 52—55,6% Destillat mit 430° Fahrenheit Endpunkt. — 24,5—16,6% Heizöl. Die Crackgase sind reich an ungesätt. KW-stoffen (C₂H₄ 27%; C₃H₆ 16%; C₄H₈ 9%), die zur Herst. chem. Verbb. Verwendung finden sollen oder auch zur synthet. Herst. von fl. Kraftstoffen. Weitere techn. u. wirtschaftliche Einzelheiten im Original. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 49. 46—47, 149. 25/4. Pure Oil Co.)
NAPHTALI.

Karl W. Nichols, *Beim Filterbetrieb ist das Rösten der erschöpften Filtererde eine sehr wichtige Operation.* Erfahrungen aus dem Röstbetrieb von *Herreshoff* werden mitgeteilt. (National Petroleum News 21. Nr. 18. 38—39. 1/5. Bradford [Pa.], Kendall Refining Co.)
NAPHTALI.

W. F. Faragher und **J. C. Morrell**, *Behandlung von Dundee-Sand-Rohöl in der Raffinerie.* Das bei Muskegon, Mich., gewonnene Dundee-Sandrohöl ist insbesondere wegen der starken Klopfteig. des Gasolins schwer zu verwerten. Die Resultate der eingehenden Unters. zeigen, daß man durch Mischung dieses Gasolins mit Crackgasolin aus dem getoppten oder dem reduzierten Rohöl in jeder Beziehung einwandfreies Motorgasolin erhält, so daß also der Crackprozß eine vollkommene Verwertung des bis dahin nicht mit Gewinn verwertbaren Muskegonrohöls ermöglicht. Bzgl. techn. Einzelheiten über Dest.- u. Raffinationsverf. sei auf das Original verwiesen. (Oil Gas Journ. 27. Nr. 49. 108—21. 25/4.)
NAPHTALI.

H. Weiss und **E. Vellinger**, *Messung der Grenzflächenspannung zwischen Mineralölen und wäßriger Lösung; Einfluß der Reinigung und der Änderung der Öle.* Vff. untersuchten in einer früheren Arbeit (C. 1929. I. 2516) die Grenzflächenspannung Mineralöl-wss. Elektrolytlsg. in Abhängigkeit vom p_H der wss. Phase u. stellten 2 Typen von Kurven fest: I. Ausgesprochenes Maximum der Grenzflächenspannung bei p_H etwa = 6 mit raschem Abfall nach größerem p_H. II. Annähernd unabhängig vom p_H. — Bei Rohpetroleum, das dem Typ. I angehört, zeigt sich, daß durch fortschreitende Reinigung der Kurvenverlauf dem Typ II ähnlich wird u. daß die Absolutwerte der Grenzflächenspannung mit zunehmendem Reinigungsgrade steigen. Bei anderen Ölen des Typ I wird durch Reinigung der Kurvenverlauf nicht geändert. — Die Änderung der Öle im Gebrauch bewirkt das Umgekehrte: ein gereinigtes Öl vom Typ II zeigt nach genügend langem Gebrauch oder bei künstlicher Änderung durch Erhitzen den Kurvenverlauf I. Bei gegebenem p_H der wss. Phase fällt die Grenz-

flächenspannung in Abhängigkeit von der Gebrauchszeit des Öles zunächst rasch, dann langsamer ab. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1099—1101. 22/4.) LORENZ.

S. Nassakin, *Rationalisierung der trockenen Destillation des Holzes*. Unterss. über den Einfluß der Konstruktion der Retorte, der Art der Heizung, der Dauer des Prozesses, der Eigg. des Holzes u. der Kühlung der Zersetzungsprodd. auf den Zersetzungsprozeß des Holzes, sowie Verss., um festzustellen, inwiefern die genannten Faktoren den Charakter des Destillats u. die Ausbeute an wertvollen Prodd. beeinflussen. Die Unterss. wurden auf Grund von Fabrikverss. in der MICHAÏLOFF-Fabrik des „Lessochim“ durchgeführt. Das experimentelle Material ist in Tabellen u. Diagrammen zusammengestellt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 764—71. 1928.) GOINKIS.

S. Nassakin, *Rationalisierung der trockenen Destillation des Holzes*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der im vorigen Artikel beschriebenen Verss. in der RIWITZ-Fabrik des „Lessochim“. Die Ergebnisse der Unterss. in beiden Fabriken sind folgende: 1. Die rationellste Retorte ist nach Vf. eine Retorte von 5—7 cbm Inhalt mit allmählichem Anheizen in einem schraubenförmigen Heizkanal; 2. Es ist vorteilhaft das feuchte Holz durch die von der Retorte abgehenden Rauchgase vorher zu trocknen; 3. Die Retorten müssen mit Teerscheidern versehen werden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 844—47. 1928.) GOINKIS.

Sidney Born, *Die Bewertung von West-Texas- und Mid-Continent-Rohölen*. An Hand von Betriebsergebnissen wird der Wert von Pecosrohöl (West-Texas) u. eines Midcontinent-Rohöls von gleicher D. (30° Bé) diskutiert. (Refiner and nat. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 4. 67—68. 74. April.) NAPHTALI.

G. M. Green, *Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech oder Bitumen*. Vf. empfiehlt folgende neue Methode, die zwar um 1—2° höhere Zahlen gibt als die von KRÄMER u. SARNOW, aber viel leichter ausführbar ist u. bis zu 1° C genau reproduzierbar ist: Die Spitze einer gewöhnlichen messingnen Reißzwecke („drawing pin“) wird auf eine Länge von 3 mm in Form einer Lanzenspitze platt geschlagen, die Bitumenprobe zu einer Kugel von ca. 6 mm Durchmesser geformt u. diese auf die Spitze der Reißzwecke gespießt bis zu der Stelle, wo sie wieder rund wird. Die Reißzwecke wird in ein breites Kochgefäß mit Thermometer u. Rührer gesenkt, das eine bei 16° gesätt. KJ-Lsg. enthält. Die Fl. besitzt eine D., die höher ist als die jedes Bitumens, u. wirkt auf dieses nicht ein. Wenn man die Temp. langsam (in der Nähe des Erweichungspunktes nicht über 0,5° je Min.) steigert, kommt ein Moment, wo die Probe sich ablöst u. aufschwimmt. Diese Temp. ist als Erweichungspunkt der Probe zu betrachten. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. T 114. 17/5. Huddersfield, Techn. Coll., Chem. Dept.) BÖRNSTEIN.

A. Spilker, *Über die Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen und Asphalten*. Um die Anwendung von Hg in der KRÄMER-SARNOWSchen Methode zur Best. des Erweichungspunktes von Pechen auszuschließen, schlägt Vf. vor, statt der bisher verwandten 5 g Hg ein glattes Stäbchen aus Pb-Sb-Legierung im Verhältnis 80:20 von 5 mm Durchmesser u. 8 g Gewicht zu benutzen, dessen unteres Ende halbkugelförmig abgedreht ist, u. als maßgebend den Zeitpunkt zu betrachten, in dem das durch den Pechpfropfen fallende Stäbchen den Boden des Becherglases berührt. Durch eine größere Reihe von Verss. wird die Gleichheit der Ergebnisse der alten u. der neuen „KRÄMER-SPILKER“-Methode dargetan. (Ztschr. angew. Chem. 42. 263—64. 9/3. Duisburg-Meiderich.) BÖRNSTEIN.

Holde, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pechen und Asphalten nach Krämer-Sarnow*. (Modif. Spilker.) Anschließend an die vorst. referierte Mitt. von SPILKER wird vorgeschlagen, die von diesem angegebene Methode nicht nach KRÄMER-SPILKER, sondern als „Methode KRÄMER-SARNOW (Modif. SPILKER)“, später vielleicht als „Methode SPILKER“ zu bezeichnen. (Asphalt u. Teer 29. 541. 14/5.) BÖRNST.

Adolf Groß, *Ein kleiner Rauchgasprüfer*. Vf. beschreibt das von ihm konstruierte „Karboskop“ als eine wesentliche Verbesserung des Rauchgasprüfers „Siccus“ von STRACHE u. KLING. Der ganz aus Metall bestehende App. besitzt statt 8 nur 2 Verb.-u. Dichtungsstellen u. arbeitet ohne jede Fl., da die in einer abgemessenen Gasmenge nach Absorption der CO₂ durch ein festes Reagens auftretende Druckverminderung durch ein Membranmanometer angezeigt wird. Eingehende Schilderung der Arbeitsweise. (Gas- u. Wasserfach 72. 479—80. 18/5. Wien.) WOLFFRAM.

O. Burkhardt, **A. Fischer** und **Fr. Frank**, *Apparat für die technischen Gasanalysen*. Vff. haben den Orsat-ähnlichen Gasanalysenapp. von E. GREINER,

Düsseldorf, vor allem durch Verwendung von Pd-Sol nach PAAL u. HARTMANN zur Absorption von H₂ verbessert; da auch CO durch ammoniakal. Cu₂Cl₂-Lsg. entfernt wird, können CH₄, C₂H₆ u. Homologe durch Explosion bestimmt u. berechnet werden. Zum Durchspülen der Hahncapillare wird ein Vorratsgefäß mit reinem N angeschlossen, die Explosion bewirkt ein Boschzylinder, als Sperrfl. ist 50%ig. Glycerinlsg. gut brauchbar, am besten gesätt. NaCl-Lsg. Stündlich können 3 Gasanalysen ausgeführt werden. Die Arbeitsweise wird genau beschrieben. (Gas- u. Wasserfach 72. 504—05. 25/5.) WFM.

A. C. Schmid, *Elektrische Gasanalyse für kontinuierliche Verfahren*. Allgemein wird wohl die Schaltungsanlage der WHEATSTONE'Schen Brücke benutzt. Empfehlenswert ist es, die von dem Gas umspülten Pt-Drähte mit Quarz zu umgeben, damit keine Zerstörung des Pt eintritt. Ein solches Instrument kann dann zur Best. von CO₂, SO₂, weiter auch bei der NH₃-Synthese, der NH₃-Oxydation usw. benutzt werden. (Chem. metallurg. Engin. 36. 230—32. April. Neward [N. J.], CHARLES ENGELHARD, Inc.) WILKE.

R. H. Locke, *Die barometrischen Verhältnisse und die Dichte von Erdgasen*. Verschiedene Methoden der Dichtebest. von Erdgas u. die dazu erforderlichen Apparaturen werden besprochen. Vf. weist auf Ungenauigkeiten hin, die aus der Anwendung der sog. „Edwards Gas Density Balance“ herrühren. (Natural Gas 10. Nr. 4. 28—29. 90. Amer. Gas Journ. 130. Nr. 4. 37—38. April.) FRIEDMANN.

Cecil Howard Lander, Frank Sturdy Sinnatt und James Grieve King, *Druckhydrierung von Kohle*. Die schwerer hydrierbaren Anteile der Kohle, *Fusain* u. *Durain*, sollen vor der Hydrierung entfernt werden. Dies kann durch Zerkleinern der Kohle u. Blasen mit Luft, Waschen, Flotation, Sieben oder Aussuchen mit der Hand geschehen. Zur Zerstörung der kokenden Eigg. der Kohle kann sie kurze Zeit auf 100 bis 350° in Abwesenheit von Luft oder bei Temp. > 300° unter hohem Druck in Ggw. von N₂ behandelt werden. Auch kann man zu dem gleichen Zweck oxydierende Gase, z. B. O₂, O₃, Cl₂ oder andere Halogene oder Lsgg. von FeCl₃, KMnO₄, H₂O₂, Hypochlorite, Cl₂-W. oder HNO₃ einwirken lassen. Auch kann man sie zuerst nur einer Teilhydrierung unterwerfen u. mit anderer Kohle vermischen oder zwei verschiedene Kohlensorten mischen u. dann hydrieren. (E. P. 306 564 vom 17/9. 1927, ausg. 21/3. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch spaltende Hydrierung von Kohle u. dergl.* Das Ausgangsmaterial wird vor der Hydrierung einer Wärmebehandlung unter Druck bis zu 1000 at in Abwesenheit von Lösungsm. u. von H₂-enthaltenden Gasen bei Temp. höher als die Brikettierungstemp. u. niedriger als die Verkokungstemp. unterworfen. Dabei kann man fl. oder geschmolzene Metalle, z. B. Pb, Sn, Bi, Hg oder Legierungen, oder Stoffe mit alkal. Rk., z. B. Sulfide der Alkalien oder Erdalkalien, oder J u. andere Metalloide zusetzen. Der Druck kann durch N₂, CO₂ oder W.-Dampf erzeugt werden. Beispiel: Braunkohle wird mit W. u. 5—10% Na₂S angepasst u. bei 200 at u. 360° mittels einer Pumpe durch einen Hochdruckapp. aus Cr-Ni-Stahl geführt. Dadurch werden etwa 50% der Kohle in fl. Prodd. ohne Gasldg. übergeführt. Die fl. Prodd. werden dann von den festen abgetrennt u. darauf mit H₂ bei 440—450° unter 200 at unter Zusatz eines Mo-Cr-Kontaktes durch einen Hochdruckapp. geleitet. Das Rk.-Prod. enthält 25% Benzin, der Rest siedet bei 350°. (E. P. 308 633 vom 21/12. 1927, ausg. 25/4. 1929. Zus. zu E. P. 282 691; C. 1929. I. 3472.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Kohle u. dergl.* Zur Ausführung der Rk. sollen doppelwandige Gefäße aus legierten Stählen dienen, deren beheizter Innenmantel aus einer Legierung mit hoher Widerstandskraft gegen chem. Einflüsse u. die Diffusion des H₂ bei höherer Temp. besteht, z. B. aus Cr-Ni-Stahl (60 Ni, 20 Cr, 20 Fe) oder aus Fe mit Cr u. V oder Cr u. W oder Krupp'schem V₂A-Stahl. Die äußere, Druck tragende Wand soll sehr standhaft gegen mechan. Einflüsse gemacht werden. Geeignet sind Stahl mit 1—2% Cr, 2—3% Ni, 0,3—0,5% C oder mit 1% Cr, 1% W, 4% Ni, 0,3% C oder ein Cr-W-Stahl, der 0,5—2% Cr u. 0,5% V enthält. (E. P. 309 057 vom 2/12. 1927, ausg. 2/5. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch spaltende Hydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dergl.* Besonders hohe Ausbeuten an fl. KW-Stoffen werden erhalten, wenn man in Ggw. von die Oberflächenspannung herabsetzenden Stoffen, z. B. arom. u. aliphat. Sulfonsäuren, ihren Substitutionsprodd. u. Derivv. oder den Sulfonsäuren arom. oder hydroaromat. KW-

stoffe, die im Kern sulfuriert sind u. wenigstens eine Alkylgruppe im Kern enthalten, oder *Phenylborat* oder Sulfurierungsprodd. von Kohlehydrierungsprodd., oder *isopropynaphthalinsulfonsaurem Na* oder eingedampfter *Sulficelluloseablauge*, auch unter Zusatz von Katalysatoren, wie *Alkalien*, *MgO* oder *ZnO* arbeitet. — Beispiel: *Braunkohle* wird mit *Tetrahydronaphthalin*, dem 0,05% *isopropynaphthalinsulfonsaures Na* zugesetzt sind, angerührt u. unter 200 at u. bei 460—470° hydriert. 60% oder mehr der Braunkohle werden so teils in fl. u. teils in feste *KW-stoffe* übergeführt. (E. P. 309 228 vom 3/10. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd. und Herbert Alfred Humphrey, London, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung von Kohle*. In einem senkrecht stehenden Rk.-Ofen wird *Kohle*, die in soviel Öl aufgeschwemmt ist, daß sie schwebend erhalten wird, bei Einführung von oben im Gegenstrom u. bei Einführung von unten im Gleichstrom mit H_2 bei 300—550° u. unter 100 at Druck hydriert. Die gebildeten fl. Prodd. werden laufend am oberen Ende abgezogen. Als Zusatzöl soll ein Prod. einer früheren Hydrierung von Kohle dienen. (E. P. 308 995 vom 30/11. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Kenneth Gordon**, Norton on Tees, England, *Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dergl.* Es sollen Drucke von 300—1000 at angewendet werden. Man erhält bei 500 at u. 420° besonders hohe Ölausbeuten, auch ist es möglich, bei höheren Drucken, z. B. 800 at, bei Temp. von 450—500° zu arbeiten, ohne daß die Bldg. von Koks oder nicht kondensierbarer Gase eintritt, da die Crackrk. bei diesen Temp. sehr schnell abläuft, die Spaltstücke bei dem hohen H_2 -Druck jedoch hydriert werden, ehe sie polymerisiert werden. (E. P. 309 095 vom 2/12. 1927, ausg. 2/5. 1929.)

DERSIN.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Kenneth Gordon**, Norton-on-Tees, *Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dergl.* Man erhält erhöhte Ausbeuten an leicht sd. Prodd., wenn man die Hydrierung bei Drucken > 1000 at, besonders bei 4000—5000 at, ja sogar bei 10000 at durchführt. Man kann auch so arbeiten, daß man zuerst bei 200—1000 at mit kreisendem Hydriergas die *Kohle* in fl. Prodd. überführt u. das Hydrierungsprod. bei 4000—5000 at u. einer Temp. von 400—500° ohne H_2 -Zirkulation weiterhydriert. (E. P. 309 239 vom 14/1. 1928, ausg. 2/5. 1929.)

DERSIN.

Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd., Stockton-on-Tees, und **Alexander Rule**, Norton-on-Tees, *Verfahren und Vorrichtung zur Druckhydrierung von Ölen, Teeren u. dgl.* unter Benutzung eines senkrechten Rk.-Turmes bei Drucken > 300 at, besonders bei 800 at. Öl u. H_2 werden am Boden zugeleitet u. verlassen den Ofen, der elektr. beheizt wird, am oberen Ende, so daß das Öl durch den H_2 -Strom in Bewegung gehalten wird (Zeichnung). (E. P. 303 258 vom 1/2. 1928, ausg. 2/5. 1929.)

DERSIN.

A. L. Rispler, St. Louis, V. St. A., *Destillation und Spaltung von Kohlenwasserstoffölen, Teeren u. dergl.* Die Öle werden in eine cylindr., an den Enden kon., rotierende Retorte, die teilweise mit Fe-Kugeln gefüllt ist, geleitet u. hier bei hoher Temp. gespalten. Durch die Kugeln wird der gebildete C zerkleinert. Gleichzeitig mit den Ölen wird Dampf in die Retorte eingeblasen, der die Dest. erleichtert u. das trocken dest. Pulver ausbläst. Die Kondensation der gebildeten leicht sd. KW-stoffe erfolgt in üblicher Weise. (E. P. 305 263 vom 3/11. 1927, ausg. 28/2. 1929.)

DERSIN.

T. O. Wilton and Chemical Engineering & Wilton's Patent Furnace Co. Ltd., London, *Teerdestillation*. *Teer* wird kontinuierl. entwässert u. dest., indem er durch eine mit Wärmeaustauschern u. Dephlegmator versehene Anlage geleitet wird, die eine auf > 300° erheizte Rohrschlinge enthält, in der die Dest. des Teeres bewirkt wird. (E. P. 307 577 vom 10/1. 1928, ausg. 4/4. 1929.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entschwefelung organischer Stoffe*. Man leitet die zu entschwefelnden Stoffe in fl. oder dampfförmigem Zustande bei erhöhter Temp. u. bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Ggw. von H_2 oder H_2 abgebenden Gasen über Metallsulfide, besonders auf Trägern, unter solchen Bedingungen, daß die zu reinigenden Stoffe nicht hydriert werden. Beispiel 1.: *Rohnaphthalin* wird in einem Autoklaven bei 300° unter 50—100 at H_2 -Druck mit 10% einer Kontaktmasse behandelt, die aus pulvriger *aktiver Kohle*, auf die *Molybdänsulfid* gefällt ist, besteht. Man erhält ein *S-freies Prod.*, das mit *Ni* direkt hydriert werden kann. — Beispiel 2.: *Benzol* wird bei 250° unter 50 at H_2 -Druck mit *NiS*, das auf *aktive Kohle* gefällt ist, behandelt. Man erhält ein *Benzol*, das frei von *Thiophen* u. *Cyclohexan* ist. — Beispiel 3.: Man leitet *Benzoldampf* mit H_2 über eine Kontaktmasse

bei 250°, die aus NiS u. Cr_2O_3 , die auf granulierten, mit H_3PO_4 aktivierte Kohle im Verhältnis 10:1 gefüllt sind, besteht. Zur Entfernung des gebildeten H_2S leitet man die Dämpfe über CaO bei 100° u. darauf zur Umwandlung des Benzols in Cyclohexan bei 180—190° über einen Ni -Katalysator. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 655 230 vom 5/6. 1928, ausg. 16/4. 1929.)

DERSIN.

Charles W. Andrews, Duluth Minnesota und **Herman A. Brassert**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Herstellung von Wassergas*. Kohlenstoffhaltige Rückstände (*Koks*) werden in einem Generator durch abwechselndes Einblasen von Luft u. W.-Dampf auf Vergasungstemp. erhitzt. Alsdann wird auf diesen Rückstand eine Schicht Kohle gebracht u. vorgewärmter W.-Dampf am Boden des Generators eingeblasen. Das entstehende hocherhitzte Wassergas streicht alsdann durch die Kohle, wobei mit dem h. Wassergas die flüchtigen Teile der Kohle abgeführt werden. Der Prozeß kann mehrmals wiederholt werden. (A. P. 1 701 253 vom 15/7. 1922, ausg. 5/2. 1929.)

ULLRICH.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, *Vorbehandlung von Kokereigas für dessen Zerlegung durch Tiefkühlung*, 1. dad. gek., daß zwecks Vermeidung der Bldg. explosiver oder verharzender Verb. von KW-stoffen mit dreifacher Bindung neben der prakt. vollkommenen Entfernung dieser KW-stoffe eine ebenso weitgehende Befreiung des Gases von NH_3 , Stickoxyden u. Wasserdampf vor der Kondensation der C_2H_4 -Fraktion in an sich bekannter Weise erfolgt. — Die mit dem zu zerlegenden Gase in Berührung kommenden Teile des Trennungapp., die aus Cu oder Cu-Legierungen bestehen, werden mit Sn, Pb oder Legierungen dieser überzogen. (D. R. P. 476 844 Kl. 26 d vom 3/5. 1927, ausg. 25/5. 1929.) KAUSCH.

Werschen-Weißenseher Braunkohlen-Akt.-Ges., Halle a. S., *Entfernung des Kohlendioxids aus Gasgemischen*, insbesondere aus Schwelgasen, mittels Alkalicarbonat-lsg., dad. gek., daß die Alkalicarbonatlsg. bis zur Ausscheidung von Bicarbonat benutzt, daß das von der Lauge getrennte Salz durch Wärmebehandlung zu Alkalicarbonat regeneriert u. letzteres nach Auflösung in den Laugenkreislauf zurückgegeben wird. — Der Vorteil des neuen Verf. vor der bekannten Regenerierung des Bicarbonates in Lsg. soll in der Ersparung von Wärme liegen, da hier nur das feste Salz auf 110—115° erwärmt zu werden brauche, während sonst große Laugenmengen abgekocht u. wieder abgekühlt werden müßten. Das Verf. soll zur Aufbereitung von Schwelgasen zwecks Verwendung als Leuchtgas dienen. Auf die Reinheit der bei der Regenerierung erhaltenen CO_2 wird kein Wert gelegt. (D. R. P. 477 159 Kl. 26 d vom 17/2. 1927, ausg. 4/6. 1929.)

DERSIN.

William Huntley Hampton, Portland, Oregon, V. St. A., *Distillation von Ölschiefer*. Feste bituminöse Stoffe, besonders *Ölschiefer*, werden in fein verteiltem Zustande mit 1—2% CaO u. hochsd. Mineralöldestillaten gut gemischt u. dest. Durch den Zusatz von CaO wird der S gebunden, so daß die Destillate keinen H_2S u. organ. S enthalten, ferner werden die N -Verb. des Schiefers unter Entw. von NH_3 , das gewonnen wird, zersetzt, wodurch die Bldg. von verharzenden Stoffen in den Destillaten vermieden wird. (A. P. 1 703 192 vom 30/12. 1921, ausg. 26/2. 1929.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **Eugene C. Herthel** und **Harry L. Pelzer**, Chicago, V. St. A., *Cracken von schweren Kohlenwasserstoffölen* durch Dest. unter Druck bei Spalttemp. in einem Kreislauf des Öles, bei dem es durch Crackrohre u. anschließend in einen Druckkessel durch eine auf gelochten Blechen untergebrachte Schicht von absorbierenden Erden, z. B. *Fullererde*, geleitet wird, um *Pech* u. *S*-Verb. zu entfernen. Die gebildeten leicht sd. KW-stoffe entweichen aus dem Crackdruckkessel durch einen aufgesetzten Dephlegmator in eine Kuhlvorr., während die Rückfluß-kondensate in den Kreislauf zurückkehren. (A. P. 1 703 529 vom 28/5. 1925, ausg. 26/2. 1929.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Robert T. Pollock**, Boston, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Die Anlage besteht aus einer Crackrohrschlange, einer Verdampfungskammer, einem Dephlegmator u. einem Wasserkühler. Das Rohöl läuft durch den Dephlegmator, wird hier vorgewärmt — gleichzeitig die aufsteigenden Dämpfe der gebildeten leichten KW-stoffe dephlegmierend — u. wird dann der Crackschlange zugeführt. Die Spaltung erfolgt unter Druck u. bei 370—430°. Die unter Druck kondensierten leichten KW-stoffe werden einer 2. Verdampfungskammer zugeführt, die den Dephlegmator umgibt u. die mit einem Kühler u. einem Behälter für das Kondensat verbunden ist. Letzterer ist mit einer Vakuumpumpe versehen, so daß die Dest. in der 2. Verdampfungskammer, die auf dem Fuchs

so angeordnet ist, daß sie Wärme von den Schornsteingasen erhält, unter Vakuum erfolgen kann. (A. P. 1 710 068 vom 11/4. 1921, ausg. 23/4. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Independence, V. St. A., *Gewinnung von Kohlenstoff und Ölen aus Crackrückständen*. Die in der Expansionskammer einer Crackanlage sich ansammelnden, aus Öl u. abgeschiedenem C bestehenden Massen werden in ein drehbares Rohr übergeführt, das mit einer Innenheizung versehen ist u. in dem sich Stahlkugeln befinden. Hier werden die Öreste bei gewöhnlichem Druck abdest., u. die gewonnene Kohle, die in zerkleinerter Form anfällt, wird durch eine Öffnung entleert. (A. P. 1 705 179 vom 23/4. 1921, ausg. 12/3. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Jacque C. Morrell**, Chicago, V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Das Öl wird auf Cracktemp. erhitzt u. darauf mit HCl in Dampfform unter Druck über Al-Späne geleitet, dephlegmiert u. die gebildeten leichten KW-stoffe werden kondensiert. (A. P. 1 705 180 vom 10/5. 1922, ausg. 12/3. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Eine Kerosinfraction u. eine hochsd. Rohölfraction werden in einer besonderen Schlange für sich unter Druck ge crackt, in eine gemeinsame Kammer entspannt, die Dämpfe werden in einem Rückflußkühler dephlegmiert u. anschließend in einer Kühlschlange verdichtet. Das Rückflußkondensat wird in einer besonderen Schlange ge crackt u. darauf in die gemeinsame Kammer entspannt. (A. P. 1 705 181 vom 4/12. 1925, ausg. 12/3. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Das zu spaltende Rohöl wird zunächst als Waschl in einem Dephlegmator verwendet u. dabei vorgewärmt. Es fließt dann den h. Dämpfen entgegen durch dasselbe Rohr in die Crackblase, die in der Mitte durch eine Scheidewand unterteilt u. mit einer Anzahl von Spaltrohren am Boden versehen ist, durch die das Öl hindurchtritt u. so in die andere Abteilung der Crackblase gelangt, wo die Crackung unter Druck in fl. Phase erfolgt. Hier ist ein Hahn zum Abziehen der Rückstände vorgesehen. Die Dämpfe der leichten KW-stoffe durchstreichen den schon erwähnten Dephlegmator u. anschließend eine Kühlvorr., wo sie kondensiert werden. (A. P. 1 707 348 vom 16/8. 1922, ausg. 2/4. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Das zu spaltende Rohöl wird durch eine Rohrschlange, die in einem Ofen liegt, gepreßt u. darauf in den inneren Behälter einer Expansionskammer entspannt, die doppelwandig ist u. in deren Außenraum das von dem Dephlegmator zurückfließende Öl einläuft. Der innere Raum der Expansionskammer ist oben offen, so daß das Öl von innen nach außen übertreten kann. Es findet so eine plötzliche Abkühlung des ge crackten Öles statt, wodurch die Bldg. von Zers.-Prodd. zurückgedrängt wird. (A. P. 1 707 349 vom 25/6. 1923, ausg. 2/4. 1929.) DERS.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Independence, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Die Dämpfe des in einer Crackblase erhitzten Öles durchstreichen einen Überhitzer u. eine Anzahl Rohre, die durch die mit Öl gefüllte Blase am Boden entlang zu einem Rückflußkühler führen. Hier findet eine Dephlegmierung statt u. das Kondensat fließt in die Blase zurück, während die nicht kondensierten Dämpfe der leichten KW-stoffe in einem Kühler verdichtet werden. (A. P. 1 710 152 vom 14/1. 1920, ausg. 23/4. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, V. St. A., *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Zum Spalten des Öles dient ein Druckkessel, der aus 2 übereinanderliegenden, miteinander in Verb. stehenden Teilen besteht, die von einem Heizrohr, in dem ein Ölbrenner brennt, nacheinander durchzogen werden. Das zu crackende Öl durchströmt zunächst zur Vorwärmung eine im Heizrohr liegende Rohrschlange u. tritt darauf durch ein mit Löchern versehenes Rohr in die untere Kammer der Crackblase, wo es verdampft u. ge crackt wird. Die Dämpfe gelangen durch Öffnungen in den oberen Teil der Blase, wo in Berührung mit dem h. Heizrohr eine weitere Aufspaltung zu leicht sd. KW-stoffen eintritt. Oberhalb der Spaltblase ist ein Dephlegmator angebracht, dessen Kondensat in die untere Spaltblase geleitet wird. Die leichten KW-stoffe werden in einem Kühler verdichtet. (A. P. 1 710 153 vom 28/6. 1920, ausg. 23/4. 1929.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, V. St. A., *Aufarbeitung der Rückstände der Crackdestillation*. Die noch h. Petroleum-

rückstände werden mit konz. H_2SO_4 oder Saureschlamm stark gerührt. Dadurch scheidet sich eine pechartige M. aus, die mit Kalk neutralisiert werden kann. (A. P. 1 705 199 vom 22/10. 1923, ausg. 12/3. 1929.)
DERSIN.

Emulsion Process Corp., Jersey City, übert. von: A. L. Halvorsen und P. M. Travis, New York, *Asphaltemulsionen*. Nicht wesentlich höher als bei 100° schm. Asphalt von geringem Geh. an Mineralstoffen wird langsam u. unter Rühren zu h. W. gegeben, welches eine 0,75% nicht übersteigende Menge eines Trialkaliphosphats, vorzugsweise Na_3PO_4 , enthält u. die Mischung, z. B. in Kolloidmühlen, feinst verteilt. (E. P. 307 288 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 3/3. 1928.) KÜHL.

Arthur Fernand Fabre, Frankreich, *Kaltasphalt*. Den bekantesten Asphalt-emulsionen wird, z. B. nach dem Aufbringen auf den Straßengrund, ein Koagulationsmittel, z. B. ein Metallchlorid, vorzugsweise $CaCl_2$, zugegeben. (F. P. 655 297 vom 27/3. 1928, ausg. 17/4. 1929.)
KÜHLING.

Stadtgemeinde Dresden, Deutschland, *Künstlicher Asphalt*. Kohlenteararten von niedrigerem Phenolgeh. als Tieftemperaturteer u. höherem Phenolgeh. als n. Steinkohlenteer, zweckmäßig Mischungen von Hoch- u. Tieftemperaturteer, denen gegebenenfalls noch Phenol zugesetzt worden ist, werden in der Hitze, gegebenenfalls unter Zusatz von Kontaktstoffen, mit Luft, Schwefel oder beiden behandelt. Die Erzeugnisse gleichen den natürlichen Asphalten. (F. P. 655 858 vom 6/6. 1928, ausg. 24/4. 1929. D. Prior. 7/6. 1927.)
KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Montanwachs*. *Montanwachs* wird in Abwesenheit von *Essigsäure* u. anderen organ. Lösungsm. in der wss. Lsg. von H_2SO_4 oder einem Cr-Salz suspendiert u. durch Zusatz einer Lsg. von CrO_3 u. Erhitzen auf > 100° gebleicht. Beim Erhitzen läßt man die Temp. allmählich ansteigen, so daß die Lsg. konz. wird oder man arbeitet unter Druck. (E. P. 302 626 vom 15/9. 1927, ausg. 17/1. 1929.)
DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung wertvoller Produkte aus Montanwachs* durch Oxydation in saurer Lsg. — 100 kg Montanwachs werden mit 1200 l 50%ig. H_2SO_4 oder 66%ig. H_3PO_4 bei 105° zu einer Emulsion verrührt, u. dazu wird eine konz. wss. Lsg. von 160 kg CrO_3 zugegeben. Die Lsg. wird zum Kochen erhitzt u. teilweise eingedampft u. dabei unter geringem Zusatz von W. die Temp. so geregelt, daß diese innerhalb 5 Stdn. auf 120° steigt. Beim Stehen scheidet sich die gebleichte Wachsicht auf der wss. Lsg. ab. — 100 kg harzfreies Rohmontanwachs werden zu 200 l gebrauchter CrO_3 -Lsg. zugegeben, u. in das Gemisch läßt man bei ca. 112° eine Lsg. eines Gemisches, das 95 g CrO_3 u. 400 g H_2SO_4 im Liter enthält, portionsweise zulaufen, bis 200 kg CrO_3 eingetragen sind. Das Eindampfen wird so geregelt, daß die Temp. innerhalb 5 Stdn. auf 118° steigt. — 100 kg harzfreies Montanwachs werden mit 400 l CrO_3 -Lsg., die hauptsächlich aus $Cr_2(SO_4)_3$ u. freier H_2SO_4 besteht, bei 105° emulgiert u. nach Zusatz von 1500 l durch Elektrolyse regenerierte CrO_3 -Lsg., die 86,5 g CrO_3 u. 155 g $K_2Cr_2O_7$ u. 520 g H_2SO_4 im Liter enthält, langsam eingedampft. (F. P. 651 869 vom 29/3. 1928, ausg. 28/2. 1929. D. Prior. 13/4. u. 19/8. 1927.)
M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung hochviscoser Schmier- und Isolieröle* aus Kohle, Teer, Mineralölen u. a. Kohlenstoffverb. durch Extraktion oder destruktive Hydrierung oder durch Cracken. Die dabei gewonnenen fl. Prodd. oder Fraktionen derselben werden hochgespannten u. hochfrequenten elektr. Strömen ausgesetzt. Die elektr. Behandlung findet evtl. in Ggw. von H_2 oder von anderen Gasen oder von Katalysatoren oder indifferenten Stoffen u. bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck statt. — Z. B. wird Braunkohle mit H_2 bei 450° u. 200 at behandelt. Das Prod. wird fraktioniert u. die Fraktion über 300° wird mehrere Stdn. mit einem Strom von 10000 V. u. 500 Perioden in der Sekunde behandelt. Durch Dest. werden die tiefer sd. Anteile entfernt. (E. P. 305 553 vom 5/10. 1927, ausg. 7/3. 1929.)
M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung hochviscoser Öle*. (Vgl. vorst. Ref.) Die elektr. Behandlung findet mit einem Strom von mehr als 500 Perioden in der Sekunde statt. — Eine mittlere Braunkohlenteerfraktion, die frei von Phenolen u. Basen ist u. eine Viscosität von 1,2° Engler bei $1/_{100}$ at besitzt, wird 30 Stdn. lang mit einem Strom von 7000 Perioden in der Sekunde u. von 1200 V. behandelt, wobei ein hochviscoses Öl von 125° Engler erhalten wird. — Eine Petroleumfraktion (Kp. 150—250° u. 1,0° Engler) wird 17 Stdn. mit einem Strom von 9000 V. u.

3500 Perioden behandelt u. dabei ein Öl von 13,7° Engler erhalten. (F. P. 654 650 vom 24/5. 1928, ausg. 9/4. 1929. Prior. 13/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Gewinnung von Schmierölen oder kosmetischen Ölen aus Teerölen, Paraffin- oder Mineralölen, Tran, Lebertran oder pflanzlichen Ölen, wie Ricinusöl, Olivenöl, Sesamöl u. dgl., durch Zusatz von durch Oxydation gebleichtem Montanwachs. (E. P. 305 955 vom 12/9. 1927, ausg. 14/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Western Union Telegraph Co., übert. von: Leo P. Curtin, Freehold, V. St. A., Behandlung von Holz. Man tränkt Holz mit einer ammoniakal. Lsg. von H_3AsO_3 , die es nicht nur gegen Pilze u. Insekten schützt, sondern auch flammenfest macht, indem beim Brennen des so imprägnierten Holzes die sich entwickelnden Dämpfe des As_2O_3 die Flammen ersticken sollen. In der wss. Lsg. kann auch Mineralöl emulgiert sein, um das Holz zugleich wasserabweisend zu machen. Die fungicide Wrkg. der H_3AsO_3 kommt der von $HgCl_2$ gleich. (A. P. 1 698 622 vom 16/4. 1927, ausg. 8/1. 1929.) SARRE.

XXIV. Photographie.

R. E. Owen, *Physikalische Entwicklung und die Natur des latenten Bildes*. Durch EGGERT (C. 1928. II. 2215) u. KIESER (C. 1928. II. 2427) ist gezeigt worden, daß eine Schicht von kolloidem Ag in Gelatine nach Fixierung mit üblichen Thiosulfatlsgg. u. nach 24-std. Waschen eine Erhöhung des Ag-Geh. zeigt, u. daß das hinzugekommene Ag in Form von Ag_2S vorliegt. Es ist anzunehmen, daß das Keimsilber von Ag_2S umgeben ist, u. daß das System daher wie Ag_2S reagiert. In der Tat können Vff. zeigen, daß kolloide Ag_2S -Emulsionen das gleiche Verh. zeigen, wie es von A. LUMIERE, L. LUMIERE u. SEYEWETZ (C. 1924. II. 2111) bei ihren Verss. über die physikal. Entw. fanden, bei denen die physikal. Entw. nur bei Ggw. oder nach vorhergehender Einw. eines Reduktionsmittels gelang. Die von diesen Autoren gegen die Silberkeimtheorie des latenten Bildes erhobenen Einwände verlieren daher ihren Boden. — Vf. berichtet über eine Reihe von Beobachtungen bei der „physikal.“ Entw. des Ag_2S mit Formaldehyd. (Photographic Journ. 69. 278—80. Juni. Brit. Phot. Res. Assoc. Lab.) LESZYNSKI.

Frank E. E. Germann und Dzu-Kun Shen, *Photographische Untersuchungen*. 1. Mitt. *Die Natur der Empfindlichkeit und das latente Bild*. Es werden die Beziehungen zwischen Korngröße u. Empfindlichkeit von AgJ-Emulsionen untersucht. Es wird eine Emulsion benutzt, die einen weiten Bereich verschiedener Korngröße umfaßt (genaue Herst.-Vorschriften s. Original). Nach Belichtung, Pyro-Soda-Entw. u. Auswaschen wird ohne Fixieren u. Mk. der Prozentsatz der entwickelten Körner ermittelt. Bei Erhöhung der Expositionszeit wird ein Grenzwert von 17% entwickelbaren Körnern erreicht. Auch Verlängerung der Entwicklungszeit führt zu einem Grenzwert. Der Schleier übersteigt nicht 1%. Ein Korn wird entweder ausentwickelt oder gar nicht entwickelt. Durch Zentrifugieren der untersuchten Emulsion werden fein- u. grobkörnige Emulsionen erhalten, die unter sich u. mit der ursprünglichen Emulsion gleiche Empfindlichkeit haben. Es sind also die großen u. die kleinen Körner gleich empfindlich, u. es können daher die Korngrößeneffekte nicht durch Erschöpfung eines Sensibilisators (der dann bei den zuerst entstehenden großen Körnern in größerer Menge vorhanden wäre) erklärt werden. Vff. glauben die relative Unempfindlichkeit des AgJ auf Umkehrungserscheinungen zurückführen zu können. — Bei der Berührung alter Pyrogallolentwickler mit Säuren oder H_2O_2 wurde eine Lumineszenzerscheinung beobachtet, die durch die Zers. einer Sauerstoffverb. des Pyrogallols erklärt wird. (Journ. physical. Chem. 33. 864—72. Juni. Colorado, Univ., Dep. of Chem.) LESZ.

Osamu Masaki, *Untersuchungen über die photographische Empfindlichkeit*. I. Mitt. *Einfluß der Erwärmung auf die Empfindlichkeitskurve photographischer Platten*. Unterss. an 12 Plattensorten über den Einfluß einer Erwärmung auf 80° auf die spektrale Empfindlichkeit photograph. Platten. Für alle Wellenlängen nimmt der Kontrast zu. Die Inertia von panchromat. u. anderen weniger empfindlichen Emulsionen wird herabgesetzt, die hochempfindlicher Emulsionen heraufgesetzt. Im letztgenannten Fall ist die Sensibilisierung stärker im langwelligen als im kurzwelligen Teil, im erstgenannten Fall ist die Desensibilisierung stärker im kurzwelligen, als im langwelligen Teil, so daß in beiden Fällen das Maximum der Empfindlichkeitskurve nach Rot verschoben ist. Die sensibilisierende Wrkg. der Erwärmung nimmt nach Abkühlung auf Zimmertemp.

nur allmählich ab. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 1—12. Jan.)

LESZYNSKI.

Osamu Masaki, *Untersuchungen über die photographische Empfindlichkeit*. II. Mitt. *Über die Empfindlichkeit photographischer Platten bei verschiedenen Temperaturen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Für 7 Plattensorten wird gezeigt, daß die Abhängigkeit der photograph. Empfindlichkeit von der Temp. sich für Temp. von 0—80° gut durch die Gleichung: $D = D_m e^{at} \{1 - e^{-(bt + cE)}\}$, wiedergeben läßt; D = Dichte bei der Temp. t , D_m = maximale Dichte bei 0°, E = Exposition, a , b u. c = const. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 13—22. Jan.)

LESZYNSKI.

Osamu Masaki, *Untersuchungen über die photographische Empfindlichkeit*. III. Mitt. *Sensibilisierende Wirkung einer Vorbelichtung schwacher Intensität*. (II. vgl. vorst. Ref.) Auch nach Schleierkorrektion ergibt sich eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch Vorbelichtung schwacher Intensität. Dieser Effekt ist bei panchromat. Emulsionen stärker als bei unsensibilisierten. Schleierung durch langwelliges Licht ist wirksamer als solche durch kurzwelliges. Der Effekt nimmt mit Zunahme der Zeit zwischen Vor- u. Nachbelichtung ab. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 107—115. März.)

LESZYNSKI.

Osamu Masaki, *Untersuchungen über die photographische Empfindlichkeit*. IV. Mitt. *Desensibilisierende Wirkung einer schleierbildenden Vorbelichtung mit Röntgenstrahlen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird keine Umkehr des Röntgenstrahlenschleiers durch Nachbelichtung mit sichtbarem Licht beobachtet, aber eine Verminderung der Empfindlichkeit für sichtbares Licht durch Röntgenstrahlenvorbelichtung. Die Empfindlichkeit für Licht verschiedener Wellenlängen wird um einen gleichen Betrag herabgesetzt. Das Zeitintervall zwischen Vor- u. Nachbelichtung ist auf den Effekt ohne Einfluß. Vers. mit aufeinanderfolgender Vorbelichtung mit Röntgenstrahlen u. mit Licht schwacher Intensität (vgl. vorst. Ref.) bzw. in umgekehrter Reihenfolge zeigen die Unabhängigkeit der beiden Effekte. Die Empfindlichkeitsverringerng ist besonders groß für hochempfindliche Platten, die Kontraständerung ist im allgemeinen für alle Plattentypen gering. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 117 bis 125. März.)

LESZYNSKI.

Osamu Masaki, *Untersuchungen über die photographische Empfindlichkeit*. V. Mitt. *Wirkungen der Erwärmung auf das Absorptionsspektrum und die photoelektrische Leitfähigkeit von Silberbromid und ihre Beziehung zur photographischen Wirkung*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Erwärmung wird das langwellige Ende der Absorptionsspektren, der Silberhalogenide nach Rot verschoben. Ebenso wird das Maximum der photoelektr. Leitfähigkeitskurve durch die Erwärmung nach Rot verschoben. Die Analogie zu dem Einfluß der Erwärmung auf die photograph. Empfindlichkeit stützt die photoelektr. Leitfähigkeitstheorie des latenten Bildes. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 12. 127—34. März.)

LESZYNSKI.

S. E. Sheppard, *Schleier und Empfindlichkeit herabsetzende Wirkungen*. (Vgl. C. 1929. I. 2135.) Weitere Beispiele für die desensibilisierende Wrkg. der $>C=N$ -Bindung. Diskussion der Konst. der (l. c.) beschriebenen organ. Halogensilber-Komplexe. (Photographic Journ. 69. 206—09. Mai. Rochester. Eastman Res. Lab.)

LESZ.

H. H. Schmidt, *Zur Photochemie der Halogensilber*. V. Mitt. *Die Einwirkung von Dichromatschwefelsäure auf unbelichtete desensibilisierte Halogensilberschichten bei nachfolgender chemischer, primär- und sekundärphysikalischer Entwicklung*. (IV. vgl. C. 1929. I. 1411.) Die Unterr. erstrecken sich auf die folgenden Emulsionen: AgCl. — AgBr alkal. hergestellt. — Bromjodsilber (1% AgJ). — Bromjodsilber (3% AgJ) nicht gereift. — Bromjodsilber (3% AgJ) gereift. — Bromjodsilber (10% AgJ), AgJ neutral hergestellt. — AgJ alkal. hergestellt. — Platte mit sauren Farbstoffen sensibilisiert. — Platte mit bas. Farbstoffen sensibilisiert. — Sämtliche Emulsionen waren mit Phenosafranin sensibilisiert u. wurden nach Einw. von Dichromatschwefelsäure chem., primär- u. sekundär-physikal. entwickelt. Bei chem. u. primär-physikal. Entw. ist die Wrkg. der Dichromatschwefelsäure eine direkte Funktion der Empfindlichkeit. In Übereinstimmung mit dem Verh. nichtsensibilisierter Schichten ist die Wrkg. bei primärphysikal. Entw. geringer als bei der chem. Entw.⁴ Dagegen ist die Wrkg. bei sekundärphysikal. Entw. sehr groß, z. T. größer als bei der chem. Ferner ist die Differenz bei den behandelten u. unbehandelten Platten von der Art des Fixierbades abhängig. Vf. nimmt an, daß bei den Dichromatplatten das Belichtungssilber in dieser Form abgeschieden sein muß, die sich im Fixierbad leichter löst. — Auf Zu-

sammenhänge zwischen Zerstörung des nach längerer Entw. auftretenden chem. Schleiers durch Dichromatschwefelsäure u. den ebenfalls erst nach längerer Entw. bei bestimmten nicht vorbelichteten AgCl-Emulsionen auftretenden Ausbleicherscheinungen bei Ggw. von Desensibilisatoren wird hingewiesen. Beim Wassern verschwinden die Ausbleicherscheinungen. — Die Sensibilisierung mit sauren Farbstoffen wird durch Phenosafranin stärker unterdrückt als die mit bas. Durch Waschen erreicht nicht nur die Empfindlichkeit, sondern auch die Sensibilisierung wieder fast den n. Wert. Es wird also der Sensibilisator durch den Desensibilisator nicht chem. verändert. — Bei desensibilisierten AgJ-Schichten wird die Empfindlichkeit durch Phenosafranin erhöht, u. zwar bei allen Entw.-Arten, am geringsten bei sekundärphysikal. Entw. Auch dieser Befund kann durch die Annahme gedeutet werden, daß das Belichtungssilber bei der Dichromatplatte in einer im Fixierbad weniger l. Form abgeschieden wird. (Photogr. Korrespondenz 65. 129—33. Mai. München, Wiss. Lab. d. Fa. O. PERUTZ G. m. b. H.) LESZYNSKI.

Henri Belliot, *Einfluß der Natur des Fixiermittels auf die Entwicklung umgekehrter oder solarisierter photographischer Platten nach dem Fixieren.* (Vgl. C. 1929. I. 1652). Weitere Verss., durch die die Abhängigkeit der Wirksamkeit einer Entw. nach dem Fixieren vom Reduktionsvermögen des Fixiermittels gezeigt wird. Je höheres Reduktionsvermögen das Fixiermittel besitzt, um so größer ist die Annäherung an die „chem.“ Entw. Die Wirksamkeit ist bei Verwendung des gleichen Fixiermittels um so größer, je alkalischer dieses benutzt wird. Die Verminderung der Wirksamkeit der „physikal.“ gegenüber der „chem.“ Entw. macht sich nicht bei den geringsten Schwärzungen am deutlichsten bemerkbar, sondern an denen, die durch das langwelligste Licht entstanden, d. h. wo nach Ansicht des Vf. die Lichtenergie zur Red. des Silbersalzes nicht ausreicht hat u. nur eine Aktivierung des Salzes bewirkt hat. Vf. schließt, daß das bei der Entw. nach dem Fixieren gebildete Bild besteht i. aus den direkt durch die Lichtwrkg. reduzierten Moll., 2. je nach dem Reduktionsvermögen des Fixiermittels aus aktivierten u. mehr oder weniger aus benachbarten Moll. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 167—69. 7/1.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Vom Fuchsin zum Fuchsinnaßdesensibilisator.* Bei Wiederholung seiner früher (C. 1929. I. 962) beschriebenen Verss. erhält Vf. eine Bestätigung der LÜPPO-CRAMERSchen Befunde (C. 1929. I. 1410). Die abweichenden Resultate seiner früheren Verss. glaubt Vf. auf bakterielle oder photochem. Veränderungen des benutzen Fuchsins zurückführen zu können. (Photogr. Industrie 27. 640. 12/6.) LESZ.

Gustav Kail, *Wärmewirtschaft in der Photoemulsionsküche.* Rechner. Erfassung der in der Photoindustrie in Frage kommenden Erwärmungs- u. Schmelzvorgänge. Im Laufe der Unters. mußten die folgenden Größen gemessen werden: die spezif. Wärme von Gelatineemulsions-Sol u. -Gel, sowie von trockener Gelatine, ferner die Schmelzwärme von Gelatineemulsions-Gel. (Photogr. Industrie 27. 638—39. 663—64. 691—93. 12/6. Berlin.) LESZYNSKI.

Louis Didiée, *Der Rohfilm und seine Bestandteile.* Übersicht über die Fabrikation des photograph. Films mit Bildern. (Rev. scient. 67. 294—307. 25/5.) BEHRLE.

J. I. Crabtree und **C. E. Ives**, *Farbstofftonung in einer einzigen Lösung.* (Rev. Française Photographie 10. 119—20. 15/4. — C. 1929. I. 2383.) LESZYNSKI.

A. Lumière, **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über die durch Entwicklung erhaltene Farbe von Silberbildern.* (Photogr. Korrespondenz 65. 140—43. Mai. Lyon. — C. 1928. II. 2089.) LESZYNSKI.

Fritz Wentzel, *Amerikanische Vervielfältigungsgeräte auf photographischer Grundlage.* (Photostat, Rectigraph, Photostat-Recorder.) (Photogr. Korrespondenz 65. 143 bis 148. Mai. Binghamton, N. Y.) LESZYNSKI.

Felix Formstecher, *Das Kopieren von Entwicklungspapieren bei rotem Licht.* Es ist möglich, mittels langwelliger roter Strahlen ($600 < 700 \mu$) bei Bromsilberpapieren ohne allzu große Expositionen Kopien bis zur maximalen Schwärzung, zu erzielen. Vf. benutzt als Rotfilter eine Kombination von Ponceaurot u. Filtergelb (vgl. C. 1927. II. 2375). Bei den vom Vf. untersuchten Schichten gab das langwellige Licht ein erheblich kleineres γ als weißes bzw. kurzwelliges Licht. Es wird gezeigt, daß der Effekt nicht durch die mit der Erhöhung der Expositionszeit verbundene Herabsetzung der photograph. Beleuchtungsstärke vorgetäuscht ist. Der Einfluß des roten Lichtes auf die Gradation macht sich auch beim Vergleich verschieden gefärbter Lichtquellen (Kohlenfadenlampe u. HEFNERsche Amylacetatlampe) bemerkbar. Im gelben Licht

zeigte sich bei den untersuchten Papieren keine Änderung von γ , im grünen Licht war bereits eine kleine Senkung festzustellen. (Photogr. Industrie 27. 397—400. 10/4. Dresden, Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.) LESZYNSKI.

P. Hanneke, *Neues von der Farbenphotographie*. Hinweis auf die neue Agfa-Farbenrasterplatte, die gegenüber der alten, insbesondere in der Empfindlichkeit, wesentliche Verbesserungen aufzuweisen hat, sowie auf das neue Entw.-Rezept von LUMIÈRE. Fortschritte auf anderen Gebieten der Farbenphotographie (Teilaufnahmen, farbige Pigmentbilder, Kodacolor-Verf.). (Photogr. Rdsch. 66. 257—58.) LESZYNSKI.

Mate Mudrović, *Versuche über einige Dreifarbenkopierverfahren*. (Vgl. C. 1928. I. 626.) Beschreibung von Verf., die gestatten, nach dem Jos-Pe-Verf. u. nach dem LAGE-Verf. Dreifarbenrucke lediglich unter Verwendung von überall im Handel befindlichem Material zu erhalten. (Photogr. Industrie 27. 582—84. 29/5.) LESZYNSKI.

A. Traube, *Farbenphotographie auf Papier*. III. (II. vgl. C. 1929. I. 2384.) Diskussion der Bedingungen für ein einwandfreies Absaugbild. Unters. der Eignung der verschiedensten Farbstoffe. (Photogr. Industrie 27. 558—59. München.) LESZ.

Felix Formstecher, *Der Einfluß der Beleuchtungsstärke beim Arbeiten mit Gaslichtpapieren*. (Vgl. C. 1929. I. 2384.) Bei einer Variation der Beleuchtungsstärke im Verhältnis 1:20 bleibt γ_{∞} u. die Form der charakterist. Kurve bei Gaslichtpapieren prakt. konstant. Die verbreitete, hiervon abweichende Ansicht ist durch Unterexposition u. damit verbundene Verlängerung der Entw.-Zeit zu erklären. (Photogr. Industrie 27. 608. 5/6. Dresden, Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.) LESZYNSKI.

Josef Maria Eder, *Magnesiumlicht als Normallichtquelle für photographische Sensitometrie und seine Beziehung zum internationalen Sonnenlichtstandard*. Auf dem III. Internationalen Kongreß für Photographie (London 1928) wurde als Normallichtquelle für die Sensitometrie photograph. Schichten als Einheit die Lichtstärke von der visuellen Helligkeit einer *Internationalen Kerze* empfohlen, deren spektrale Farbverteilung einem Totalradiator von der Farbtemp. 5000° absol. gleichkommt. Vf. empfiehlt die Benutzung von Mg-Licht, das durch Verwendung der von DAVIS u. GIBSON (Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. 12 [1928]. 225) ermittelten Co-Cu-Sulfatfilter auf die gewünschte Farbtemp. gebracht werden kann. Zus. der Filterlsg. s. Original. Das elektr. Kohlenbogenlicht kommt dem Mg-Licht bei sensitometr. Unterss. sehr nahe. Es wird eine Tabelle gegeben zur Umrechnung der Intensitäten der drei Spektralbereiche (330—485, 485—570 u. 570 $m\mu$ bis zur langwelligen Grenze) der folgenden Lichtquellen auf Mg als Standard: Sonnenlicht, Kohlenbogenlicht (10 Amp.), trübes Tageslicht (Bewölkung), Nitra-Osram-Halbwattlampe, Vakuum-Wolframfadenlampe 60 Watt, Hefnerkerze. Für die Anwendung werden eine Reihe von Beispielen gegeben, darunter insbesondere solche auf dem Gebiete der Auskopieremulsionen. — Durch Pinaflavol in Ggw. von NaNO₂ wird eine außerordentliche Sensibilisierung von AgCl-Gelatinepapier erzielt. Ein solches Papier besitzt auch im direkten Kopierprozeß eine dominierende Empfindlichkeit für den grünen u. gelben Teil des Spektrums, die über die Violett- u. Ultraviolett empfindlichkeit herausragt u. durch keinen anderen Sensibilisator erreicht wird. Das beschriebene Papier ist hervorragend für die Sensitometrie im sichtbaren Spektralbereich geeignet. Vf. weist darauf hin, daß Mg-Licht nicht nur für den Negativ-, sondern auch für den Positivprozeß als sensitometr. Standardlichtquelle zu empfehlen ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 141. 321—30. Mai. Wien.) LESZYNSKI.

J. M. Eder, *Berechnung der Empfindlichkeit nach Graden des Scheiner-Sensitometers*. Tabelle zur Umrechnung von SCHEINER-Graden (15—28) in EDER-HECHT-Grade (80—111). Hinweis auf die durch die prinzipielle Verschiedenheit der Systeme bedingte Unsicherheit. (Photogr. Industrie 27. 397. 10/4. Wien.) LESZYNSKI.

L. Rado, Berlin-Halensee, *Kinematographische Filme*. Als Träger für die lichtempfindliche Schicht verwendet man dünne Metallfolien, die durch ein wasserfestes Bindemittel mit einer biegsamen Unterlage aus Papier, Celluloid, Cellulose usw., die durch Überziehen mit einem Nitrocelluloselack usw. wasserfest gemacht worden sind, vereinigt sind. Vor dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht raht man die Oberfläche der Folie auf. Man kann die Metallfolie auch vorher mit Cellulose, Celluloid usw. überziehen. (E. P. 308 022 vom 26/1. 1928, ausg. 11/4. 1929.) FRANZ.