

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 21.

25. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Karl Sudhoff, *Valerius Cordus, der Äther und Theophrast von Hohenheim*. Geschichtliches über die Entdeckung u. erste Darst. des Ä. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 203—10. Leipzig, Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

F. Paschen, *Carl Runge als Spektroskopiker*. Würdigung von RUNGES Verdiensten auf dem Gebiete der Spektroskopie. (Naturwiss. 15. 231—33. Berlin-Charlottenburg.) E. JOSEPHY.

Edmund O. von Lippmann, *Eine Kohlenoxydvergiftung aus dem 16. Jahrhundert*. An einem Beispiel wird gezeigt, daß schon im 16. Jahrhundert die Giftigkeit des bei Kohlenfeuer entstehenden CO von dem französ. Arzt PARÉ erkannt worden ist. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 155—57. Halle. Sep.) L. JOSEPHY.

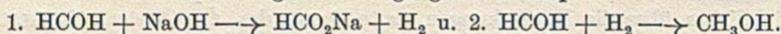
G. Piccardi, *Ordnungszahl, „überzähliges Atomgewicht“ und Atomstruktur*. Wird das „überzählige At.-Gew.“ $P - 2N$ ($P =$ tatsächliches At.-Gew., $2N =$ theoret. At.-Gew.) gegen die Ordnungszahl N aufgetragen, so liegen die Punkte im allgemeinen annähernd auf einer gleichseitigen Hyperbel; im einzelnen treten jedoch einige charakterist. Kurvenzüge auf, die sich in den 3 großen Perioden des period. Systems wiederholen u. zwar: Sprünge zwischen den Elementen As-Se, Sb-Te bzw. Bi-Po; wagerechte Äste mit den Triaden; ansteigende Kurvenzweige mit den Elementen Zn-Ga-Ge-As, Cd-In-Sn-Sb bzw. Hg-Tl-Pb-Bi; die seltenen Erden nehmen eine Sonderstellung ein. f. schließt, daß die $P - 2N$ überzähligen negativen u. positiven Elektronen außerhalb des Atomkerns verteilt sind u. ihre Zahl von der Atomstruktur außerhalb des Kerns abhängt. Daraus folgt, daß die weitgehende Ionisation eines Atoms von einer Emission von H_2 (unter Umständen von He oder anderer kleiner Agglomerate positiver u. negativer Elektronen) begleitet sein kann, was sich mit den experimentellen Beobachtungen über die Emission von H_2 bei der Atomzertrümmerung durch α -Strahlen u. mit gewissen astrophysikal. Tatsachen (Ggw. großer u. wahrscheinlich mit der Temp. zunehmender Mengen H_2 in der Sternatmosphäre) in Beziehung bringen läßt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 5. 169—74. Florenz, Univ.) KRÜGER.

G. Bozza und G. Devoto, *Über die Berechnung der chemischen Affinität auf Grund der Entropie*. Theoret. I. Es werden Gleichungen abgeleitet, die die gewöhnlich angegebene Form haben, aber keine empir. zu bestimmende Konstante enthalten. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 5. 180—86. Mailand, Univ.) KRÜGER.

R. C. Cantelo, *Das Methangleichgewicht*. II. (I. vgl. S. 683 u. Journ. physical Chem. 30. 899; C. 1926. II. 971.) Vf. berechnet angenäherte die Gleichgewichtskonstanten für die Temp. 200, 400, 600 u. 800° von Rkk., welche die Zers. von *Methan*, *Äthan* u. *Äthylen* darstellen, woraus sich ergibt, daß oberhalb von 400° das endgültige System nur aus CH_4 , C u. H_2 bestehen muß, gleichgültig, welche KW-stoffe an der Bldg. teilgenommen haben. Auf Grund von Literaturangaben früherer Forscher kommt Vf. zu einer Bestätigung seiner durch Rechnung gefundenen Ergebnisse. (Journ. physical Chem. 31. 124—30. Cincinnati, Univ.) HAASE.

Gustav Birstein und Nikolaus Lobanow, *Zur Kinetik der Formiatbildung*. Es wird die Kinetik der Rk.: $2HCOH + NaOH \rightarrow HCO_2Na + CH_3OH$ bei 40° untersucht. Bei Ggw. genügender Mengen *Methylalkohol* ergibt sich nach den Versuchsergebnissen für die aus der trimolekularen Rk.-Gleichung berechneten Geschwindig-

keitskonstanten eine genügende Konstanz. Diese sind außerdem von der Konz. der Reaktionsbestandteile unabhängig. Jedoch haben die beiden Rk.-Prod. einen weitgehenden Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Einer zunehmenden A.-Konz. entspricht eine bedeutende Abnahme der K -Werte. Diese Abnahmen sinken mit steigender Konz. des Methylalkohols u. sind hauptsächlich in dem Einfluß desselben auf den Dissoziationsgrad des NaOH begründet. Das *Na-Formiat* andererseits hat eine deutlich beschleunigende Wrkg., welche (bei 40°) in der linearen Funktion: $K_c = K_0 + 2,6 \cdot 10^{-6} c$ — wo K_0 die R.-G.-Konstante bei Abwesenheit von HCO_2Na u. K_c diejenige bei der Formiatkonz. c bedeutet — zum Ausdruck kommt. — Vf. bespricht dann die Möglichkeit, daß die Rk. in 2 aufeinander folgenden Vorgängen sich abspielt:



Die Verhinderung des zweiten Vorganges, — etwa durch Anwesenheit von Ag_2O oder Cu_2O —, würde zu einem bimolekularen Reaktionsverlauf führen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 377—86. Warschau, Chem. Werke Kiewski Scholtze A.-G.) COHN.

L. Prandtl, *Berichtigung zu dem Aufsatz von G. Sachs: Beitrag zum Härteproblem.* Die Verss. von SACHS (vgl. S. 2160) widerlegen die Anschauung des Vf. über die plast. Formänderung beim Eindringen eines Stempels in einen Körper (vgl. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1920. 74) nicht, weil ihr Körper anderer Dimensionen zugrunde liegen. (Naturwiss. 15. 265. Göttingen.) E. JOSEPHY.

Luigi Losana, *Über die Viscosität von Metallen und Legierungen in flüssigem Zustand.* I. Vf. teilt die Versuchsanordnung zur Viscositätsmessung von fl. Metallen u. Legierungen mit. Teils verwandte Vf. ein etwas modifiziertes OSTWALDSches Ausflußviscosimeter, teils arbeitete er nach einer Methode, die im Prinzip darauf beruht, daß ein zylindr. Gefäß, das in das zu untersuchende Metall tauchte, mittels eines Pendels in Rotation versetzt wurde. Die Dämpfung der Pendelschwingungen ergab sich ein relatives Maß für den Viscositätsgrad der untersuchten Substanz. — Am Schluß der Arbeit werden einige vorläufige Messungen mitgeteilt. (Notiziario Chimico-Industriale 2. 1—4.) GOTTFRIED.

I. Obreimow und L. Schubnikow, *Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz.* Vf. bestimmen die Elastizitätsgrenze von NaCl -Krystallen, indem sie die durch Zug- oder Druckspannung deformierten Krystalle zwischen NICOLSche Prismen setzen u. die deformierende Kraft ermitteln, bei der die ersten Spannungen längs den Gleitflächen auftreten. Bei Druckdeformation ergab sich die Elastizitätsgrenze zu 100—40 g/qmm. Für die Verss. bei Zugdeformation wurden die Krystalle so lange erhitzt, bis die in natürlichem NaCl stets vorhandenen Restspannungen längs den Flächen (110) verschwunden waren. Diese Spannungen beginnen bei 380°, sich zu verkleinern, bei 600° verschwinden sie sehr weitgehend. Die ausgeglühten Krystalle bleiben bis zu einer Zugspannung von 78 g/qmm unverändert, ca. 20 Sek. nach Anlegung dieser Spannung werden dann plötzlich 2 Streifen sichtbar; bei weiterer Vergrößerung der Belastung bilden sich noch mehr Translationen aus, sämtlich in gleicher Richtung. Nach Entfernung der Zugkraft erscheint eine Seite der Gleitfläche dunkel, die andere hell; die sehr scharfe Grenze zwischen Licht u. Schatten verschwindet bei keiner Stellung der Nicols. Die Spannungsverteilung ist im Innern des Krystalls ziemlich einfach, an der Oberfläche sehr kompliziert. Wird der ausgeglühte Krystall längs der Gleitfläche zerrissen, so ist die Reißfläche viel vollkommener als bei natürlichem NaCl ; beim Aufeinanderlegen haften die Flächen an einzelnen Stellen ebenso gut aneinander wie bei einem opt. Kontakt geschliffener Glasplatten. — Der Haupttypus der auftretenden Restspannung bei der Gleitung ist wahrscheinlich eine „latente Biegung“, d. h. die Hauptachsen der Spannungen sind den Gleitflächen parallel gerichtet. Diese Deformation wird von einer Rest-, Dehnungs- oder Druckdeformation des Krystalls als Ganzes überlagert,

wobei die letztere in der Richtung der Normalen zum Würfel verläuft. (Ztschr. Physik 41. 907—19. Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninst.) KRÜGER.

Adlak Erdal, *Beiträge zur Analyse von Mischkrystallen und Legierungen*. In dem System KBr-NH₄Br werden bei einer Konz. von 0—40% NH₄Br wahre Mischkrystalle vom NaCl-Typ gebildet. Das VEGARDSche Additivitätsgesetz gilt für die Reihe KBr-NH₄Br. Nach diesem wurden die Dimensionen des NH₄Br-Gitter vom NaCl-Typ zu $6,87 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. In den Mischkrystallen tritt unregelmäßige Atomsstitution ein. In dem System Cu-Ag werden wahre Mischkrystalle nur in der Nähe der reinen Komponenten gebildet. Im Cu-Gitter können nicht mehr als 6,5% durch Ag-Atome ersetzt werden, andererseits kann im Ag-Gitter eine ähnliche Anzahl durch Cu-Atome ersetzt werden. Die maximale Substitutionsfähigkeit wurde aus der gemessenen Deformation des Gitters mittels des VEGARDSchen Additivitätsgesetzes erhalten. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65. 69—82. Oslo, Physikal. Inst.) ENSZLIN.

G. Aminoff, *Über Verdampfungs- und Lösungserscheinungen bei Zink*. Kugeln von Zn aus einem Einkrystall hergestellt, wurden der Verdampfung u. Auflösung in verd. H₂SO₄ unterworfen. Dabei zeigte sich, daß nicht wie bei Thymol (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 61. 373; C. 1925. II. 1021) richtige Flächen, sondern nur Facetten der wichtigsten Flächen entstehen, welche im Goniometer Reflexe geben. Die Facetten entsprechen den am stärksten belasteten Gitterebenen (0001) (10 $\bar{1}$ 1) (11 $\bar{2}$ 0) u. (10 $\bar{1}$ 0). Bei der Auflösung in verd. H₂SO₄ ist ein richtiger Lösungskörper entstanden. Die Lösungsgeschwindigkeit ist am kleinsten in der Richtung der c-Achse. In der Richtung \perp (10 $\bar{1}$ 0) ist sie kleiner als \perp (11 $\bar{2}$ 0) u. \perp (10 $\bar{1}$ 0) ist sie ebenfalls kleiner als \perp (11 $\bar{2}$ 1). (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65. 23—27. Stockholm, Reichsmuseum.) ENSZLIN.

C. R. Hoover, M. J. Dorcas, W. D. Langley und H. G. Mickelson, *Die katalytische Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Wird ein Gemisch etwa gleicher Teile von CO u. Wasserstoff mit einer Spur Sauerstoff über einen Ni-Pd-Katalysator auf Aluminium oder Bimsstein mit einer Geschwindigkeit 1500—2000 Vol. Gas über 1 Vol. Katalysator in einer Stde. geleitet, so werden 1—3% Äthylen bei Temp. von ca. 100° gebildet. Der Katalysator verliert in 30 Stdn. die Hälfte seiner Wirksamkeit. Andere Katalysatoren in der Reihenfolge fallender Aktivität sind: Ni-Cu-Pd, Fe-Ni-Pd, Ni-Pt, Cu-Co-Fe, Cu-Pd, Cu-Co-Ni, C-Pd, Ni-Cu, Cu-Co. Ni- u. Ni-Pd-Katalysatoren ergaben 20—25% Methan bei etwa 250°. Die Katalysatoren zeigten geringe Verminderung der Aktivität bei mehrtägigem Gebrauch. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 796—805. Middletown [Conn.], Univ.) KINDSCHER.

William Foster, *The romance of chemistry*. New York: Century 1927. (484 S.) 8° § 3.

Harrison E. Howe and Francis M. Turner jr., *Chemistry and the home*. New York: Scribner 1927. (365 S.) 12°. § 1.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. Born, *Quantenmechanik und Statistik*. (Naturwiss. 15. 238—42. Göttingen.) E. JOSEPHY.

E. Schiebold, *Über die Deformationsstrukturen von Aluminiumkrystallen und -Krystallhaufwerken und ihre gegenseitigen Beziehungen*. (Vgl. SCHIEBOLD u. SACHS, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 63. 34; C. 1926. I. 3117.) Durch Röntgendiagramm wurden die Deformationsstrukturen von Al-Krystallen u. Haufwerken untersucht. Die Zugstruktur ist eine Faserstruktur mit (111) als Faserachse. Bei der Druckstruktur beobachtet man ebenfalls Faserstruktur, bei der die Gitterbereiche mit (110) Richtungen annähernd parallel zur Druckrichtung liegen. Die Walzstruktur ist eine Kombination von Druck senkrecht zur Walzebene u. zusätzlichem Zug parallel zur Walzrichtung.

Die Gitterbereiche liegen mit (112) Richtungen annähernd parallel zur Walzrichtung in mit (110) Ebenen parallel zur Walzebene. Bei einseitiger Torsion von Al-Krystallen erhält man Torsionsstruktur. Die Gitterteilchen liegen in der Endlage größtenteils mit (111), zu kleinerem Teil mit (100) parallel zur Torsionsachse. Die Strukturen können leicht voneinander abgeleitet werden. (Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 11. 25—28. Berlin-Dahlem.)

ENSZLIN.

James B. Friauf, *Krystalstruktur von MgZn₂*. Vf. stellte MgZn₂-Krystalle her durch Zusammenschmelzen von berechneten Mengen der Komponenten. Die an diesen Krystallen auf dem Wege der Laue- u. Drehkrystallaufnahme angestellten röntgenograph. Unterss. ergeben hexagonale Achsen mit den Abschnitten $a = 5,15 \text{ \AA}$ u. $c = 8,48 \text{ \AA}$ u. ferner 4 Mol für den Elementarkörper. Vf. gibt die Lage der Mg- u. Zn-Atome an. Die beiden Parameter wurden zu $u = 0,830$ u. $v = 0,062$ angenommen. Die Struktur kommt der Raumgruppe D_{3h}^4 u. C_{6v}^4 am nächsten, stimmt jedoch mit keiner vollkommen überein. Der Abstand zweier Mg-Atome wurde vom Vf. zu $3,15 \text{ \AA}$, der zweier Zn-Atome zu $2,52 \text{ \AA}$ u. der eines Mg- u. Zn-Atoms zu $3,02 \text{ \AA}$ gefunden. (Physical Rev. [2] 29. 34—40. Pittsburgh, Pa.)

KATZ.

C. H. Johansson und **J. O. Linde**, *Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu*. (Vgl. Ann. Physik [4] 78. 439; C. 1926. I. 2876.) Es werden nach der SEEMANN-BOHLINSchen Fokussierungsmethode folgende Legierungen untersucht u. die Gitterstruktur mit der elektr. Leitfähigkeit verglichen. I. *Au-Cu* mit 50 Atom-% Cu zeigte nach mehrmaligem Tempern einen Widerstand von $4,40 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$. Das Achsenverhältnis des l. c. beschriebenen Gitters war 1,08. II. *Pd-Cu* mit 50 u. 25 Atom-% Pd zeigen einen systemat. Gang der elektr. Leitfähigkeit mit dem Auftreten der früher (l. c.) beschriebenen „Überstrukturen“. In den Gebieten, wo die „Überstrukturen“ mit einer geordneten Atomverbindung auftreten, zeigt auch die Leitfähigkeit ein starkes Maximum, wenn die Proben einer entsprechenden Wärmebehandlung unterworfen worden waren. III. *Pt-Cu*. Bei 50 Atom-% Cu tritt eine trigonale Phase auf, welche nur eine geringe Abweichung von einem kub. Gitter besitzt. Bei etwas größerem Gehalt von 60—75% Pt tritt eine neue kub. Phase mit „Überstrukturlinien“ auf. Bei 25 Atom-% Pt trat eine dritte Phase mit „Überstrukturlinien“ auf, welche einem kub. flächenzentrierten Gitter entspricht. Sämtliche 3 Phasen sind von Maxima der Leitfähigkeit begleitet, wenn durch Wärmebehandlung die Legierungen eine geordnete Atomverteilung erreicht haben. (Ann. Physik [4] 82. 449—78. Stockholm, Techn. Hochschule.)

BECKER.

W. Hanle, *Die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht*. Der Polarisationsgrad der Na-Fluoreszenz bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht wird untersucht u. zu 60%, im Magnetfeld zu 87% bestimmt. Der theoret. Wert ist 100%. Die Schwächung der Polarisation durch Zusatz von Ar, Ne-He, H₂ u. N₂ wurde gemessen. Die Abhängigkeit vom Gasdruck, von der Dampfdichte des Na u. von der magnet. Feldstärke wird verfolgt. (Ztschr. Physik 41. 164—83. Halle, Physikal. Inst.)

E. JOSEPHY.

J. Franck, *Über eine Rotverschiebung der Resonanzfluoreszenz durch vielfach wiederholte Streuung*. Vf. beschreibt ein Gedankenexperiment, bei dem durch vielfach wiederholte Streuung die Resonanzfluoreszenz nach der langwelligen Seite hin verschoben werden müßte. Ein Analogon zu diesem Experiment bieten die äußerst verd. Atmosphären gewisser Sterne u. Nebel, welche die Rotverschiebung durch die Häufigkeit der Streuprozesse tatsächlich beobachten lassen. (Naturwiss. 15. 236—38. Göttingen.)

E. JOSEPHY.

W. Kapuściński, *Die Linienfluoreszenz des Cadmiumdampfes*. Gesätt. Cd-Dampf wurde in hochevakuierten Quarzgefäßen mit ultravioletem Funkenlicht erregt. Dabei zeigte sich, daß sowohl bei Cd-Funkenanregung als auch bei Verwendung anderer Lichtquellen außer den Resonanzlinien $\lambda 2289$ u. 3261 \AA auch die Linien $\lambda 3613$, 3467 ,

3404, 5086, 4800, 4678 u. 3133 Å des Bogenspektrums emittiert wurden. Außerdem wurde festgestellt, daß auch Linien fremder Spektren, welche in den Bereich von 2300 bis 2900 Å fallen, vom Cd-Dampf kräftig reemittiert werden. Der Mechanismus der Reemission steht im engen Zusammenhang mit der Emission der ultravioletten Bandenfluoreszenz, weil die Reemission nur in diesem Bereich auftritt u. durch jede reemittierte Linie ein nach der Seite der längeren Wellen gelegener Teil der Fluoreszenzbande erregt wird. (Ztschr. Physik 41. 214—20. Warschau, Univ.) E. JOSEPHY.

R. Moens, *Einige Versuche über die elektrodenlose Entladung bei ungedämpften Wellen*. Durch Senderöhren mit 20—150 Watt Leistung werden ungedämpfte Hochfrequenzschwingungen von 60—200 m Wellenlänge erzeugt. In dem Inneren einer in den Schwingungskreis eingeschalteten Selbstinduktionsspule wird eine mit 20 mm Ne gefüllte Röhre zum Leuchten gebracht. Es wird nachgewiesen, daß die Anregung nicht auf das magnet., sondern ausschließlich auf das elektr. Hochfrequenzfeld zurückzuführen ist. Wird auf hohe Spannung (30—40 KV) transformiert, so gelingt auch die Anregung anderer Gase, z. B. des Hg-Dampfes. Wird die Ne-Röhre gleichzeitig durch die nebeneinander liegenden Spulen zweier unabhängiger Schwingungskreise geführt, so verschwindet die Leuchterscheinung bei Resonanz. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13. 72—76. Brüssel, Univ.) HEIMANN.

G. Balasse und O. Goche, *Untersuchung der Lumineszenz des Cäsium-Dampfes bei der elektrodenlosen Entladung*. (Vgl. Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 12. 193; C. 1926. II. 3020 u. S. 853.) Vf. erhalten bei der elektrodenlosen Entladung die bisher noch nicht beobachteten $1s - m d$ Linien des Cs. Vf. bestimmen die Wellenlängen von $1s - 4d$, (4418,6), $1s - 4d_2$ (4426,8), $1s - 5d$ (3834,8), $1s - 6d$ (3593,4) u. $1s - 7d$ (3467,7). Unter bestimmten Bedingungen wird ein kontinuierliches Spektrum (außer den Funken- u. Bogenlinien) erhalten. Es wird die Abhängigkeit der Spektren von der Entladungsspannung untersucht u. es werden zwei verschiedene Funkenspektren beobachtet. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 12. 835—38. 1926.) LESZYNSKI.

F. Zernike und J. A. Prins, *Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekulanordnung*. Die Einführung einer Verteilungsfunktion für die gegenseitige Entfernung der Moll. in einer Fl. ermöglicht die Ableitung einer Formel für die Zerstreung von Röntgenstrahlen in Fl. Für ein einfaches eindimensionales Modell werden die Rechnungen vollständig durchgeführt u. die Ergebnisse graph. dargestellt. (Ztschr. Physik 41. 184—94. Groningen.) E. JOSEPHY.

Elizabeth R. Laird, *Absorption im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen*. (Vgl. Ann. Physik 46. 105; C. 1915. I. 1047.) Vf. wählte zur Unters. der Absorption in Celluloid gegensätzlich zu früheren Arbeiten die Thermolumineszenzmethode, weil bei dieser die störende Absorption von Fenstern in der Röhre ausgeschaltet ist. Die benutzte Anordnung besteht in einem W-Glühlampenfaden als Kathode u. einer V-förmigen Antikathode aus Ni. Ein mehrfach durchbohrter Metallblock im Magnetfeld soll jedwede Korpuskularstrahlung von der thermolumineszenten Substanz fernhalten. Als letztere wurde CaSO_4 mit 2% MnSO_4 , auf bandförmigem Widerstandsraht aufgetragen, verwendet. Vor der Substanz ist der zu untersuchende Film ausgespannt. Das Quadrat der Zeit, während welcher die Thermolumineszenz andauert, ist nahezu der aufgefangenen Gesamtenergie der Strahlung proportional. Vf. hat in dem Gebiet von 40—610 V Spannungsgefälle an der Röhre für bestimmte Belichtungszeiten die Unterschiede der Dauer der Lumineszenzerscheinungen mit u. ohne vorgeschaltetem Celluloidfilm gemessen u. daraus die Durchdringung berechnet. Sie beträgt bei 40 V (310 Å) 0% u. steigt mit der Wellenlänge u. Spannung bei 610 V (20 Å) auf 57%. Die Messungen bestätigen die Annahme, daß der Absorptionskoeffizient der dritten Potenz der Wellenlänge proportional ist. Vf. findet bestätigt, daß die Energie der Gesamtstrahlung nahezu dem Quadrate der angelegten Spannung proportional ist u.

ferner, daß die von HOLWECK (Ann. d. physique 17. 5; C. 1922. III. 13) gefundene Tatsache der Unregelmäßigkeiten in der K-Absorption innerhalb 300—600 V besteht. Ferner wird eine neue photograph. Methode zur Unters. der Absorptionsverhältnisse angegeben, die der Anordnung der oberen ähnlich ist. Sie wird durch die Tatsache der ungleichmäßigen Empfindlichkeit der photograph. Schicht für verschiedene Wellenlängen beeinträchtigt. Die Ergebnisse wurden mit denen anderer Methoden nahezu übereinstimmend gefunden. Vf. untersuchte dann die Absorption in Luft u. H₂. Die Werte passen leidlich zu den von HOLWECK angegebenen. (Physical Rev. [2] 29. 41—49. Mount Holyoke College.)

KATZ.

Ina Wennerlöf, *Präzisionsmessungen in der L-Serie des Elementes Tantal*. Mit dem SIEGBAHSchen Präzisions-Tubusspektrometer sind die L-Linien α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , γ_1 , γ_2 u. γ_3 des *Tantals* ausgemessen worden. (Ztschr. Physik 41. 524—29. Upsala, Univ.)

E. JOSEPHY.

Gunnar Kellström, *Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Palladium und Silber*. Mit dem SIEGBAHSchen Tubusspektrometer sind folgende K-Linien des *Ag* u. des *Pd* in erster Ordnung ausgemessen worden: α_2 , α_1 , β_3 , β_1 , β_2 . Die Linien α_1 u. β_1 sind auch in der zweiten Ordnung absolut gemessen u. die Brechungsexponenten μ in Kalkspat für die betreffenden Wellenlängen berechnet. Es wurde gefunden $\delta = 1 - \mu$ für $\text{PdK } \alpha_1$ zu $1,34 \cdot 10^{-6}$ für $\text{AgK } \alpha_1$ zu $1,37 \cdot 10^{-6}$. (Ztschr. Physik 41. 516—23. Upsala, Univ.)

E. JOSEPHY.

C. Richter, *Über das Bogenspektrum des Germaniums*. Das Bogenspektrum von *Ge* wurde bis auf 0,001—0,002 Å ausgemessen. Die starken Linien ließen sich in ein Schema mit konstantem $\delta \nu$ einordnen, das wie beim *Sn* die Existenz von 5 Termen mit den Schwingungsdifferenzen 557,11; 852,81; 5715,33; 9242,38 festlegt. (Naturwiss. 15. 266. Bonn.)

E. JOSEPHY.

E. L. Nichols, H. L. Howes und D. T. Wilber, *Über Transformationsspektren*. (Vgl. S. 1415.) Vff. verfolgen spektroskop. beim Erhitzen in H₂ das Verh. von Na₃P₂O₇- bzw. Boraxperlen, die *Bi, Cr, Cu, Mn, U, Zn, Al, Be, Ca, Mg, Si, Ti, Zr, Ce, Er, La, Nd, Th, Dy, Gd, Ho, Sm, Ag, As, Ba, Cd, Cr, Fe, Ga, Hg, Pb, Sn, Sr, Ta, Tl, V* oder *W* enthalten. Bei bestimmten Temp. treten reversibel plötzliche Trübungen bzw. Aufklärungen der geschmolzenen Perlen auf. Diese Transformationen sind von der Aussendung charakterist. Spektren begleitet. Die Spektren der glühenden Perlen sind im allgemeinen kontinuierlich oder bestehen aus breiten Banden; bei *Er* u. *Nd* treten die bekannten Emissionsbanden auf. Wenn die Perlen seltene Erden enthalten, besteht das am besten bei sinkender Temp. zu beobachtende Transformationsspektrum aus schmalen Banden. Diese Banden entsprechen den Kathodofluoreszenzbanden des betreffenden Elements, so daß Transformations- u. Fluoreszenzspektren als ident. anzusehen sind. (Journ. opt. Soc. America 14. 205—22. Ithaca, New York, Cornell Univ.)

LESZYNSKI.

K. Spangenberg, *Lichtbrechungsbestimmungen an den Erdalkaliverbindungen mit O, S, Se und Te*. Die von **M. Haase** ausgeführten Messungen der *Lichtbrechung* haben folgende Werte ergeben:

n_D	O	S	Se	Te
Mg	1,7366	2,26	> 2,42	3,05
Ca	1,838	2,137	2,274	> 2,51
Sr	1,870	2,107	2,220	2,408
Ba	1,980	2,155	2,268	2,440

Die Werte zeigen die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den entsprechenden Alkalihalogeniden (vgl. Ztschr. Krystallogr. Mineral. 57. 494; C. 1923. III. 1504). Die *Dispersion*smessungen ergaben eine wesentliche Zunahme der Dispersion von den

Oxyden über Sulfide u. Selenide zu den Telluriden. Bei den Oxyden steigt die Dispersion mit zunehmendem Mol.-Gew. **W. M. Lehmann** ermittelte durch DEBYE-Aufnahme die Struktur von *BaTe* als Steinsalzstruktur. $2d_{(100)} = 6,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$; D. 7,593. — Bei *BeO* wurde scheinbare Isotopie u. eine Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Temp. der Darst. aus $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ gefunden. (Naturwiss. 15. 266. Kiel, Univ.) **E. JOSEPHY.**

O. Faust, *Die optische Doppelbrechung der Kunstseide und Filme*. (Cellulosechemie 8. 40—41. Beilage zu Papierfabrikant 25. — C. 1927. I. 1552.) **KRÜGER.**

Ernst Wiegel, *Farbe und Lichtempfindlichkeit von Silbersolen*. Nach der Vorschrift von CAREY LEA hergestellte *Dextrinsilbersole* verändern ihre zunächst braungelbe Durchsichtsfarbe mit der Zeit über Orange, Purpurrot, Violett in Blau, wobei die auftretenden Farben von großer Reinheit sind. Durch systemat. Verss. kann gezeigt werden, daß die Farbänderungen durch die in den Solen von der Herst. her vorhandenen Elektrolyte bedingt sind, d. h. daß die Farben als Flockungsfarben des kolloiden Silbers betrachtet werden müssen. Die an der Durchsichtsfarbe gemessene Flockungsgeschwindigkeit wird durch Licht vergrößert, wobei die kurzwelligen Strahlen am wirksamsten sind; die Sole sind am lichtempfindlichsten im orangefarbigem Stadium. Die Absorptionskurven zeigen ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, das sich mit zunehmender Teilchengröße nach größeren Wellenlängen hin verschiebt. Die hier beschriebenen, durch langsame Koagulation entstehenden Sole unterscheiden sich deutlich in der Aufsicht von den durch Verstärkung, d. h. durch Anlagerung an vorhandene Keime gewonnenen. Das Gesetz, daß Aufsichts- u. Durchsichtsfarbe komplementär sind, gilt für das durch langsame Koagulation entstehende farbige Silber nicht in der Solform, wohl aber für das eingetrocknete Gel. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 24. 316—25. Gießen, Physik.-chem. Inst.) **LESZYNSKI.**

E. Rousseau, *Photochemische Probe und Bestimmung zur Feststellung des Permeabilitätsgrades von Olivenöl gegenüber ultravioletten Strahlen*. Olivenöl läßt proportional der Zeit u. Dauer der intervenierenden Schwingungsfrequenz das gesamte ultraviolette u. sichtbare Licht durch, gemessen an der Zerstörung der HCN, die in wss. Lsg. (als Kirschlorbeerwasser) mit Öl überschichtet, titrimetr. bestimmt wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 611—12. Laborat. de l'école de puericulture de la Faculté de médecine.) **HAMBURGER.**

E. Rousseau, *Zerstörung von Blausäure durch ultraviolette Strahlen in Gegenwart von Metallresonatoren*. Der photochem. Effekt auf HCN wird durch Zusatz von MnCl_2 erhöht. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 613—14. Laborat. de l'école de puericulture de la Faculté de médecine.) **HAMBURGER.**

Guido Beck, *Zur Theorie des Photoeffekts*. Es wird gezeigt, daß sich die Theorie des lichtelektr. Effekts aus der SCHROEDINGERSchen Wellengleichung ableiten läßt. Dabei ergibt sich die EINSTEINSche Gleichung u. die räumliche Verteilung der austretenden Photoelektronen in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ferner ergibt sich eine Deutung der WIENERSchen Verss. (Ztschr. Physik 41. 443—52. Wien.) **E. JOSEPHY.**

I. Lifschitz, *Neuere Untersuchungen über den Becquereffekt*. Ein zusammenfassender Vortrag. (Chem. Weekbl. 24. 143—47. Groningen, Univ.) **K. WOLF.**

Pierre Auger, *Experimentelle Untersuchung der Emissionsrichtungen der Photoelektronen*. (Vgl. AUGER u. PERRIN, Compt. rend. Acad. Sciences 183. 277; C. 1926. II. 2042.) Die Richtungsverteilung der von unpolarisierten Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen wird durch Aufnahmen nach der WILSONSchen Kondensationsmethode in zwei miteinander einen rechten Winkel bildenden Richtungen bestimmt. Die Verteilungskurven zeigen ein Maximum, bzw. bei der günstigeren integralen Darst. einen Wendepunkt in der Nähe des Emissionswinkels 90° , dessen

Lage von der Frequenz der anregenden Strahlung u. von der Atomnummer des untersuchten Elements abhängig ist. (Journ. Physique Radium [6] 8. 85—92.) LESZYNSKI.

Pierre Auger und Francis Perrin, *Die räumliche Verteilung der Emissionsrichtungen der Photoelektronen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. geht davon aus, die Wrkg. von zwei linear polarisierten Lichtstrahlen von gleicher Richtung u. Intensität, aber verschiedener Phase zu betrachten, u. gelangt unter Anlehnung an wellenmechan. Gedankengänge zu einer Theorie der räumlichen Verteilung der photoelektr. Emissionsrichtungen, die mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. (Journ. Physique Radium [6] 8. 93—112.) LESZYNSKI.

N. Akulow, *Über den Einfluß der stehenden Wellen in dünnen Schichten auf die Photostromstärke*. Grenzt eine photoakt. planparallele Schicht an 2 im allgemeinen opt. verschiedene Medien 1 u. 2 (1 die dem einfallenden Licht zugewandte Seite), so können sich, falls das Reflexionsvermögen R_2 an der Grenze Schicht — 2. Medium $\neq 0$ ist, stehende Wellen ausbilden, u. es kann dann ein period. Verh. der Photostromstärke als Funktion der Schichtdicke bedingt werden. Vf. leitet für diesen Fall Ausdrücke für die Photostromstärke als Funktion der Schichtdicke ab, die die Ergebnisse von PREDWODITELEW u. NETSCHAJEWA (Ztschr. Physik 29. 332; C. 1925. I. 469) an Fuchsin gut wiedergeben. Bei Benutzung der Werte des Brechungsindex n u. des Absorptionskoeffizienten k für massive Metallschichten, erhält Vf. theoret. Kurven, deren Maximum ungefähr in demselben Gebiet liegt, wie von STUHLMAN (Physiol. Rev. [2] 20. 65; C. 1923. III. 1432) gefunden wurde; für die Amplitude der Schwankung berechnet sich aber ein viel kleinerer Wert. (Ztschr. Physik 41. 920—26. Moskau, Magnet. Lab.) KRÜGER.

Emma Ruppel, *Spectres d'absorption ultraviolets des alcaloïdes du groupe du tropane et de quelques produits biologiques et pharmaceutiques. Applications à la toxicologie et à la pharmacie pratique*. Bruxelles: L'Avenir 1926. (85 S.) 8°. Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de médecine de Belgique. Tome XXIII, 2^e fasc.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Octave Dony und Francis Meunier, *Über die Elektrolyse der unlöslichen Erdalkaliverbindungen, insbesondere des Bariumcarbonates*. $BaCO_3$ läßt sich indirekt elektrolyt. zerlegen, indem man es in einer Lsg. von $Ba(ClO_3)_2$ oder $Ba(ClO_4)_2$ suspendiert u. diese Lsgg. mit unangreifbaren Elektroden unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert (SIEMENS u. HALSKE, D. R. P. 241 043). Vff. haben gefunden, daß sich diese Elektrolyse vorteilhaft ohne Diaphragma mit einer Hg-Kathode durchführen läßt. Man erhält so Ba-Amalgam, das sich hinterher hydrolyt. zerlegen läßt. Ermöglicht wird diese Arbeitsweise durch die auffallende Stabilität des Amalgams gegen W., die in einer besonderen Versuchsreihe geprüft wird. Selbst bei 70° geht der Angriff durch W. nur sehr langsam vorstatten. Vff. unterziehen die Arbeitsweisen mit u. ohne Diaphragma einem experimentellen Vergleich. Vorher wird die *spezif. Leitfähigkeit* des $Ba(ClO_3)_2$ u. $Ba(ClO_4)_2$ bestimmt. Sie steigt bei $Ba(ClO_3)_2$ kontinuierlich mit der Konz. u. erreicht bei 25° u. der Sättigungskonz. von 29,53% den Wert $\kappa = 0,10$. Die Leitfähigkeit des $Ba(ClO_4)_2$ hingegen geht durch ein Maximum von $\kappa = 0,1622$ bei einer Konz. von 70%, während die Sättigung bei 128,99% liegt. Für eine 60%ig. Lsg. steigt κ von etwa 0,15 bei 20° auf etwa 0,23 bei 50°. Dieser Gang der Leitfähigkeit u. auch der der Ionenbeweglichkeiten mit der Temp. macht das Arbeiten bei erhöhten Temp. vorteilhaft. Die minimale Badspannung bei dem Diaphragma-*verf.* beträgt 4 Volt. Die Stromausbeute sinkt stark mit der Elektrolytkonz. u. der Anreicherung an Basis. Sie überschreitet 90% nur bei einer Konz. an $Ba(ClO_4)_2$ von > 60% u. einer Basizität < 0,1-n. Vorteilhafter gestaltet sich das Arbeiten ohne

Diaphragma mit Hg-Kathode, wobei die minimale Badspannung 4,4 V beträgt. Um eine Bedeckung der Hg-Kathode zu vermeiden, muß das BaCO₃ in einer porösen Tasche in der Nähe der Anode untergebracht werden, oder Anoden- u. Kathodenraum müssen durch eine weitporige Wand getrennt werden, die die Diffusion nicht unterbinden, sondern nur als Filter wirken soll. Die Stromausbeuten sind von 2—50% fast unabhängig von der Elektrolytkonz., sie steigen mit der Stromdichte, sie sinken mit der Anreicherung des Amalgams an Ba. Durch Rühren des Hg kann man die Ba-Konz. des Amalgams ohne Nachlassen der Ausbeute auf 3,5% bringen; die dann entstehende Krystallmasse verhindert weiteres Rühren. Es werden Angaben über die Verteilung des Ba zwischen fester u. fl. Phase des Amalgams gemacht. Die Temp. kann man bis auf 70° steigen lassen. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13. 9—27.) HEIMANN.

E. Thönnessen, *Über die Beeinflussung des Leitvermögens von Cadmium, Kalium-, Natrium- und Quecksilberjodid in Alkohol- und Acetonlösungen durch Jodzusatze.* Es wird der Einfluß von J auf das Äquivalentleitvermögen u. die Viscosität der Lsgg. von CdJ₂, KJ u. HgJ₂ in CH₃OH, KJ u. NaJ in Aceton, NaJ in Amylalkohol untersucht. J-Zusatz, selbst in ganz geringer Menge, erhöht die Leitfähigkeit von CdJ₂ in CH₃OH erheblich; absol. u. relativ am stärksten bei den verd. Lsgg., z. B. bei Zusatz von 8% J zu 12%ig. CdJ₂-Lsg. um mehr als 100%. — Die Leitfähigkeit des KJ in CH₃OH ist ca. 7—8-mal so groß wie diejenige des CdJ₂ bei gleicher Konz.; geringe J-Zusätze vermindern, solche über 1% erhöhen die Leitfähigkeit, aber lange nicht so stark wie bei den entsprechenden CdJ₂-Lsgg. — Die Leitfähigkeit von HgJ₂ in CH₃OH wächst in Ggw. von J auf ca. das 10-fache; doch verläuft neben der direkten Steigerung durch J allmählich noch eine ebenfalls die Leitfähigkeit vergrößernde chem. Rk. — Die Leitfähigkeit von KJ in Aceton wird durch J bedeutend erhöht, z. B. bei Zusatz von 5,5% J zu einer 1,6%ig. KJ-Lsg. um mehr als 100%; die Werte sind zeitlich etwas veränderlich. — Die Leitfähigkeit von NaJ in Aceton wird durch kleine J-Zusätze vermindert, durch größere erhöht (bei ca. 4% J um 10%) u. ist zeitlich konstant; die verhältnismäßig kleine Leitfähigkeit des NaJ in Amylalkohol wird durch Ggw. von J stets heraufgesetzt. J bewirkt eine Erhöhung der Viscosität des CH₃OH u. der Salzlsgg. — Vf. nimmt an, daß sich J einerseits an J-Ionen des Metalljodids unter Bldg. schwerer beweglicher J₃- u. J₄-Ionen anlagert, andererseits nicht dissoziierte MeJ₂- u. komplexe (MeJ₂)_n-Moll. unter Erhöhung der Ionenzahl sprengt. Je nachdem der 1. (bei relativ stark dissoziierten Salzen) oder der 2. Effekt (bei wenig dissoziierten Salzen) überwiegt, tritt Abnahme oder Erhöhung der Leitfähigkeit ein. Die Verss. beweisen, daß die sogen. starken Elektrolyte in den Methylalkohol- u. Acetonlsgg. nicht vollständig dissoziiert sind; da nicht anzunehmen ist, daß die Konstitution dieser Salze in W. wesentlich anders ist als in CH₃OH, folgert Vf., daß die starken Salze auch in wss. Lsg. nicht vollständig dissoziiert sind. (Ztschr. Physik 41. 810—27. Münster i. W.)

KRÜGER.

C. Bieler-Butticaz, *Einfluß des Kaltziehens und des Glühens auf die magnetischen Eigenschaften dünner Drähte aus Invar, Eisen und Stahl.* Die gestellte Aufgabe lautete: Erfahren die magnet. Eigg. kaltgezogener u. dann geglühter dünner Drähte Veränderungen entsprechend der inneren Reibung als Funktion der Temp.? Es wurde gefunden, daß für einen kaltgezogenen Invardraht die die innere Reibung als Funktion der Temp. darstellende Kurve gegen 340° ihre Richtung plötzlich ändert. Der magnet. Umwandlungspunkt scheint durch das Kaltziehen nicht verstellt zu sein, doch ändert das Kaltziehen die Gestalt der Magnetisierungskurve. Der Hauptverlust an magnet. Suszeptibilität findet sowohl bei gewöhnlichem als bei kaltgezogenem u. bei geglühtem Invar bei 200 u. 250° statt. Die Magnetisierungskurven verlaufen ähnlich denen, die die innere Reibung als Funktion der Temp. darstellen. * Bei verschiedenen stark kaltgezogenen Drähten wurde eine Anomalie der Magnetisierung bei über 150° gefunden, die beim Invar u. beim Stahl empfindlicher war als beim Eisen. Kaltgezogenes

Invar verliert seine Magnetisierung langsam bei bis zu 340°, geglühtes Invar dagegen schneller bei 250°. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 9. 32—51.) KALP.

J. Huggett und G. Chaudron, *Temperaturen von magnetischen Umwandlungen im System Eisen—Eisensquioxid*. Im System Eisensquioxid—magnet. Oxyd beobachtet man 2 Umwandlungspunkte, den einen bei 570°, entsprechend Fe₂O₄, den anderen bei 650°, der der einer gesätt. Lsg. von Fe₃O₄ in Fe₂O₃ ist. Diese Umwandlungen sind umkehrbar. Im System Fe₃O₄—FeO liegt der Umwandlungspunkt bei 570°, während er im System FeO—Fe bei 765° festzustellen ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 199—201.) KALPERS.

H. F. Coward und G. W. Jones, *Entzündlichkeitsgrenzen von Gasen und Dämpfen*. (Vgl. S. 862.) Es wird von Unters. der Entzündlichkeitsgrenzen von brennbaren Gasen u. Dämpfen in Luft, O₂ u. a. berichtet. Die Grenzen in Luft sind unter Normalbedingungen für Methan: 5,3 u. 14%, für Äthan: 5,0 u. 15, für Propan: 2,4 u. 9,5, für Butan: 1,9 u. 8,5, für H₂: 4,1 u. 74 u. für CO: 12,5 u. 74%. (Journ. Franklin Inst. 203. 161. U. S. Bureau of Mines.) LESZYNSKI.

Jean Barbaudy, *Beitrag zur Untersuchung der Destillation ternärer heterogener Gemische*. II. System Äthylalkohol, Benzol, Wasser. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 182. 1279; C. 1926. II. 528.) Feststellung der Siedepunktsisobaren homogener u. heterogener Gemische dieser drei Stoffe bei 760 mm. Außerdem wurden die KPP. des Systems A.-Bzl. bestimmt, deren Werte in guter Übereinstimmung mit den Unters. früherer Autoren stehen. Die erhaltenen Werte sind für das System Bzl.-A.-W. graph. aufgezeichnet. Weiter wurden die Isobaren des Taupunktes bei 760 mm bestimmt u. die destillierenden Gemische untersucht. (Journ. Chim. physique 24. 1—23. Paris, Sorbonne.) ENSZLIN.

W. H. Keesom und Donald H. Andrews, *Die spezifische Wärme fester Substanzen bei den Temperaturen, die mit flüssigem Helium erzielt werden*. I. Messungen über die Atomwärme von Blei. Die von Vf. durchgeführten Messungen (unter Mitarbeit von Ch. W. Clerk) ergaben, daß bei Pb nichts darauf hindeutet, daß beim Übergang in den supraleitenden Zustand eine diskontin. Änderung in der Atomwärme auftreten würde. Es zeigt sich ferner, daß die Atomwärme von Pb bei den niedrigen Temp. bedeutend größer ist als aus der DEBYE'schen Formel abzuleiten wäre. Die Abweichung ist bei der Temp. des fl. He so groß geworden, daß die Atomwärme dort einige Male größer ist, als dieses gemäß der DEBYE'schen Formel mit $\Theta = 88$ der Fall sein würde. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 36. 52—61.) K. W.

Ettore Cardoso, *Experimentaluntersuchungen über einige thermische Eigenschaften der Gase*. IV. Neuer Apparat zur Bestimmung der Dichten der koexistierenden Phasen der Gase. (III. vgl. S. 1557.) Der App. besteht im Prinzip aus zwei NATTERER'schen Röhren, deren Verschluß aber durch erstarrtes Hg gebildet wird. Damit hängt die Füllung derselben nur vom Belieben des Experimentators ab. Die Voll. der „Rohre“, Temp. u. Druck bei der Füllung sind die zur Berechnung der Dichten der koexistierenden Phasen der Gase ausreichenden Daten. Die Arbeitsweise ergibt sich am besten an Hand der vom Vf. entworfenen Skizze der Apparatur. (Journ. Chim. physique 24. 65—76.) EISNER.

Ettore Cardoso und Ermenegildo Sorrentino, *Experimentaluntersuchungen über einige thermische Eigenschaften der Gase*. V. Neue Untersuchungen über die Dichten der koexistierenden Phasen von SO₂. (IV. vgl. vorst. Ref.) Unter Verwendung des im vorst. Ref. beschriebenen App. berechnen Vf. die krit. Dichte von SO₂ zu 0,5240. Die Genauigkeit soll $\pm 0,0005$ sein. Die Messungen zeigen, daß SO₂ der Regel von CALLETET u. MATHIAS gehorcht. (Journ. Chim. Physique 24. 77—82. Neapel, Univ.) EISNER.

William Dutoit, *Dissoziationsspannungen von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat*. Unter Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln bestimmt Vf. die Dissoziationsspannung p aus der Zus. der bei dem Erhitzen der Substanz in einem indifferenten

Gase (N_2) — nach Einstellung des Gleichgewichtes — entweichenden Gasmischung. Ist h der Atmosphärendruck, b das Gewicht des N_2 u. a des CO_2 in der Mischung, so folgt für p : $p = 28 \times a \times h / (28 \times a + 44 \times b)$. Bei $CaCO_3$, dessen Dissoziationsspannungen exakt bestimmt sind, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den vom Vf. berechneten Werten u. denen von JOHNSTON u. SMYTH-ADAMS. Die Methode kann nach Ansicht des Vf. bis zu Drucken von einigen Atmosphären angewandt werden. Bei Drucken unter 30 u. 40 mm liefert sie zu hohe Werte. Die für $SrCO_3$ berechneten Dissoziationsdrucke weichen von denen von POTT stark ab. (Infolge der guten Übereinstimmung bei $CaCO_3$ hält Vf. die von ihm angegebenen Zahlen für die richtigen.) Wegen der geringeren Temp.-Konstanz werden die p_{BaCO_3} -Bestst. als weniger genau angesehen. Immerhin stimmen die Werte mit denen von FINKELSTEIN bei Drucken über 30 mm überein. (Journ. Chim. physique 24. 110—14. Lausanne, Univ.)

EISNER.

- F. Degrugillier, Etude sur l'électrolyse de certains acides de la série aromatique (acide benzoïque, phtaliques, oxybenzoïques). Lille: Sautai 1925. (79 S.) 8°.
 Jules Ponsinet, Principe de l'électrochimie. Coll. Armand Colin. Paris: A. Colin 1927. (215 S.) Br.: fr. 9; cart.: fr. 10.25.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

K. Ruegg, Die Zerlegung von Salzlösungen durch galvanokolloide Metallhydroxyde. Die Eig. mancher Gele, in Salzlsgg. eingebracht, Hydrolyse zu bewirken, tritt in besonders starkem Maße bei den *galvanokolloiden* Metallhydroxyden hervor. Man versteht unter letzteren Hydroxydgele, die durch Einw. von aktiviertem Metall auf dest. W. dargestellt sind. Ein aus einer akt. Al-Legierung hergestelltes $Al(OH)_3$ -Gel besitzt eine hervorragende Fähigkeit, durch selektive Absorption des sauren Bestandteils Salze — auch starker Säuren — zu hydrolysieren, u. z. B. in verd. Lsgg. von NaCl, KJ, $CaSO_4$ alkal. Rk. zu erzeugen. Diese Eig. kann zum *Enthärten von Leitungswasser* benutzt werden. — Durch Einbringen von $Al(OH)_3$ -Gel in sehr verd. Lsgg. von $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ kann man Sole von $Fe(OH)_3$ oder $Al(OH)_3$ darstellen. Vf. schreibt ferner der hydrolysierenden Wrkg. der galvanokolloiden Hydroxyde eine entscheidende Rolle bei der Korrosion der Metalle durch Salzwasser zu. (Kolloid-Ztschr. 41. 275—76. Berlin-Steglitz.)

COHN.

Wilhelm Engelhardt, *Kolloides Zink*. Die beschriebenen Hydrosole bestehen nie aus reinem metallischen Zn, sondern es ist immer ein größerer ZnO-Gehalt vorhanden. Ein koagulatfreies Sol erhält man am besten durch elektr. Zerstäubung von 2 Zn-Elektroden in 90—95° h. W. mit Gleichstrom von ca. 25 V u. 3 Amp. bei einem Elektrodenabstand von 0,3—1,5 mm. Bei Zimmertemp. sinkt ein großer Teil des zerstäubten Zn als ziemlich grobes Pulver zu Boden. Mit steigender Temp. aber nimmt der koagulierte Anteil immer mehr zugunsten des kolloid gelösten ab. Wachsende Stromstärke erhöht die Menge an zerstäubtem Zn bedeutend. Jedoch bilden 4 Amp. infolge der bei dieser Stromstärke eintretenden starken Wasserdampf-bldg. einen oberen Grenzwert. Die zur Zerstäubung notwendige Mindestspannung beträgt 15 V. Die Zerstäubungsdauer kann im allgemeinen bei 100—200 cem Fl. nicht über 3 Min. ausgedehnt werden, da sonst während der Zerstäubung der größte Teil des Kolloids ausflockt. Zusatz von Fremdstoffen übt keine schützende Wrkg. aus. — Der Gesamtzinkgehalt wurde acidimetr. mit Methylorange oder durch Leitfähigkeitstitation gemessen, der Gehalt an freiem (metallischem) Zn jodometr. bestimmt. Die Zerstäubungsgase wurden aufgefangen u. durch deren Analyse sowie durch die bei Zers. des Kolloids mit Säure entwickelte Menge H_2 konnte das Verhältnis von freiem Zink zum Gesamtzink kontrolliert werden. — Es ergab sich eine der Zerstäubungsdauer proportionale Zunahme des Gesamtzinks. Der Gehalt an

freiem Zn nimmt bereits während der Zerstäubung — indem durch Wasserzersetzung ZnO gebildet wird — rapid ab. Durch Messungen in gleichen Zeiten (5 Min.) nach der Zerstäubung ergibt sich, daß verd. Kolloide schneller zersetzt werden als konzentrierte, daß sowohl eine sofortige Abkühlung des Kolloids nach der Zerstäubung als auch ein Zusatz von Stärkelsg. auf die Zersetzung stark hemmend wirkt. Bewegung oder Rühren erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend. Das konzentrierteste Kolloid enthielt an Gesamt-Zn: 0,06%, an freiem Zn: 0,02% (5 Min. nach der Zerstäubung). — Im elektr. Felde wandern die Kolloidteilchen zur Kathode. Da ZnO positiv, Metallsole im allgemeinen aber negativ geladen, ist der Wanderungssinn offenbar durch den ZnO-Gehalt bestimmt. Die Sole sind sehr leicht flockbar. Im Ultramikroskop ist keine BROWNSche Bewegung zu beobachten. Die Viscosität ist gegenüber dem Dispersionsmittel kaum erhöht. Bei Zusatz von Salzlsgg. edlerer Metalle tritt durch Reduktionswrkg. des freien Zn ein Kolloidaustausch ein, der bei *Ag, Au, Hg, Pt, Pd, Rh* nachgewiesen wird. Bei vorsichtigem Schütteln mit organ. Fll. sammeln sich Zn + ZnO an der Grenzfläche oder bilden schwarze Schäume, in denen sich das freie Zn sehr schnell zersetzt. Durch Ausfrieren eines mit Stärke geschützten Kolloids erhält man Flocken, die, auch nach vorhergehender Trocknung, in 80° h. W. wieder peptisierbar sind. Der Gehalt an freiem Zn nimmt bei längerem Lagern dieses trockenen Koagulats nicht mehr ab. — Es wird angenommen, daß die disperse Phase aus freiem Zn besteht, das von ZnO umhüllt ist, so daß man das Sol als ein Zn-Kolloid mit ZnO als Schutzkolloid ansehen kann. (Kolloid-Ztschr. 41. 234—42. Jena, Univ.) COHN.

Hans Zocher und Kurt Jacobsohn, *Über freiwillige Strukturbildung im Vanadin-pentoxydsol*. In einer früheren Arbeit des einen Vf. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 147. 91; C. 1925. II. 1662) wurde gezeigt, daß konzentrierte Sole einiger Kolloide mit nichtkugelligen Teilchen sich spontan in einen verdünnteren isotropen u. einen konzentrierteren anisotropen Anteil spalten. Diese Erscheinung ist nicht als Koagulation zu betrachten, da der anisotrope Anteil noch BROWNSche Bewegung zeigt u. die Kolloidteilchen noch Abstände haben, die sowohl Molekularbewegung als auch eine Neugruppierung deformierter Gebilde zu Gleichgewichtsformen gestatten. Vff. nehmen an, daß außer den die Stabilität der Sole bedingenden elektr. Abstoßungskräften noch die völlige Homogenität störende Anziehungskräfte wirksam sind. In einer Analogie-betrachtung mit den Gasgesetzen wird qualitativ der Zustand des Kolloids durch die VAN DER WAALSsche Gleichung mit positiver Konstante *a* erklärt, wobei die Spaltung in den verdünnteren u. den konzentrierteren Anteil als 2-Phasengebiet anzusehen ist. — Wenn man das sich spaltende V₂O₅-Sol in einem engen Glasrohr aufbewahrt, so sinkt der konzentriertere Anteil in Form von Tropfen herab, so daß schließlich der Anblick zweier übereinandergeschichteter, nicht mischbarer Fll. gegeben wird. Deren Grenzfläche ist jedoch völlig horizontal u. zeigt im Ultramikroskop keine starke Abbeugung des Lichts. Die Grenzschicht u. die Tropfenbldg. sind also nicht einer molekular dichten Oberfläche mit wirklicher Oberflächenspannung, sondern nur den anziehenden Kräften zwischen den Kolloidteilchen an der Oberfläche zuzuschreiben. Vom Standpunkt der Phasenlehre kann daher von einer wirklichen Trennung in 2 Phasen nicht gesprochen werden. — Vff. beschreiben dann das Verh. der Strukturbldg. unter dem Ultramikroskop u. dem Polarisationsmikroskop. (Kolloid-Ztschr. 41. 220—22. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.) COHN.

J. Jochims, *Über freiwillige Strukturbildung und Thixotropie bei frischen V₂O₅-Solen*. Kurze Mitt. Die bei ultramkr. Unters. von ZOCHER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147. 91; C. 1925. II. 1662) in alten konz. V₂O₅-Solen gefundenen Zweieckschwärme werden vom Vf. an frischen 1- bis 2%ig. BILTZschen V₂O₅-Solen durch ca. 1-std. Belichtung derselben in einer Quarzkammer ohne Wärmefilter experimentell

dargestellt. Bei Einschaltung eines Filters von Ferroammonsulfatlsg. zwischen Lichtquelle u. Quarzkammer wird selbst nach 12-std. Belichtung keine Stäbchenbildung beobachtet. Letztere ist also mehr von der Wärmestrahlung als von der Belichtung abhängig. Eine mehrstd. indirekte Erwärmung des Präparates auf 40° bewirkt jedoch keine merkliche Veränderung des Soles. — Parallel mit der Zweieckbildung geht eine Verminderung der BROWNSchen Bewegung der Submikronen, die nach einigen Min. vollkommen aufhört, u. ein Steigen der Viscosität. Diese beiden Erscheinungen werden durch kräftiges Schütteln zum Verschwinden gebracht, sind reversibel u. der von SCHALEK u. SZEGVARI (Kolloid-Ztschr. 32. 318; C. 1923. III. 107) gefundenen reversiblen Sol-Gel-Umwandlung — Thixotropie — analog. Es wird gezeigt, daß geringe Elektrolytzusätze (2—3 Millimol NaCl) zu 1⁰/₁₀ig. frischen V₂O₅-Solen eine spontane Bildung von Zweieckschwärmen, etwas höhere Konz. (10—15 Millimol NaCl) Thixotropie hervorrufen. Bei Unters. verschiedener Elektrolyte ergibt sich entsprechend dem negativen V₂O₅-Sol eine stärkere Wrkg. der Kationen als der Anionen. Es wird ferner ein Wachsen der thixotropen Umwandlungsgeschwindigkeit U. G. mit der Zeit gefunden. (Kolloid-Ztschr. 41. 215—20. Freiburg, i. Br., Pathol. Inst. d. Univ.) COHN.

S. Liepatow, *Über Viscosität und Hydratation. II. Alterung und Synäresis-Erscheinungen.* (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 39. 230; C. 1926. II. 1839.) Vf. zeigt an 0,5—1⁰/₁₀ig. Solen von *Geranin D* den Zusammenhang zwischen *Alterungs-* u. *Synäresis-Erscheinungen.* Geranin ist ein emulsoides Sol mit einer starken Strukturviscosität (Elastizität). Ein Vergleich des durch die HATSCHEKSche Gleichung:

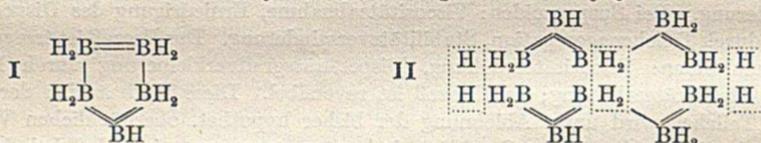
$$V_s = V_{\Sigma} / n_0 (n_1 / n_1 - 1)^3$$

— wo V_s das Vol. der dispersen Phase, V_{Σ} das Gesamtvolumen des Systems darstellt — berechneten spez. Gew. des Geranins im Solzustand mit dem des trockenen Farbstoffs ergibt, daß das kolloid gel. Geranin große Mengen W. gebunden enthält. — Grundlage der Unters. ist nun die zeitliche Umwandlung: Sol \rightarrow Gel \rightarrow Synäresis. Die Sol-Gel-Umwandlung erscheint bei 1⁰/₁₀ig. Lsgg. als ein 4-std. Alterungsprozeß mit kontinuierlich stark steigender Viscosität. Vf. unterscheidet prinzipiell 2 Arten der Alterung. Bei Suspensoiden: Viscositätsabnahme, Erniedrigung des Dispersitätsgrades durch Teilchenaggregation, Stabilitätsverminderung. Der Prozeß ist irreversibel. Bei Emulsoiden: Viscositätserhöhung, Dispersitätsgradverkleinerung durch Hydratation, Stabilitätserhöhung; der Prozeß ist reversibel. Diese Hydratation der emulsoiden Teilchen wird unter Ablehnung der bisher hypothet. oberflächlichen Wasserhüllen als ein Quellungsprozeß erklärt, indem angenommen wird, daß bei der Solbildung die Kolloidteilchen ihr Quellungsmaximum noch nicht erreicht haben, sondern dies erst während der Alterung tun. Diese Annahmen werden durch folgende Vers. gestützt. Zusatz von NaCl-Lsg. zu 1⁰/₁₀ig. Sol u. folgende Filtration ergibt eine Anreicherung der Salzkonz. im Filtrat; also muß W. von den Geraninteilchen aufgenommen sein. Mit steigender Salzkonz. wächst außerdem das Filtratvol., sinkt also das Vol. der dispersen Phase. — Als ausreichendes Moment für die Stabilität der emulsoiden Sole im isoelekt. Punkt wird die auch die Quellung verursachende Wrkg. der Affinität zwischen kolloidem Stoff u. Dispersionsmittel angenommen. Zusatz von Stoffen, welche diese Affinität stören, wie A., vermindert die Stabilität des Soles u. übt einen dehydratisierenden Einfluß aus. Eine ähnliche Wrkg. wie A. haben Elektrolyte, nur tritt hier der dehydratisierende Einfluß zurück. — Entgegengesetzt der Sol-Gel-Umwandlung ist die Synäresis. Diese bedeutet ein langsames Zusammenziehen des Gels unter Abscheidung von W. Ein aus 1⁰/₁₀ig. Sol erstarrtes Geranin gel. konzentriert sich in etwa 4—5 Tagen zu einem ca. 3⁰/₁₀ig. Gel. Bei diesem Punkt bleibt der Prozeß stehen. Vf. erklärt den Vorgang damit, daß im Gel die Kohäsionskräfte zwischen den Kolloidteilchen stärker werden, als die die Quellung bewirkenden Kräfte. (Kolloid-Ztschr. 41. 200—06. Moskau.) COHN.

B. Anorganische Chemie.

M. Hlasko und M. Kadenacówna, *Über die Löslichkeit des Jods in den wäßrigen Lösungen der Jodwasserstoffsäure und über die elektrolytische Dissoziation der Trijodwasserstoffsäure*. In wss. Lösungen vereinigt sich das Jod mit dem Jodion (J^-) zum Ion J_3 (J_3^-). In üblicher Weise werden die Konz. von HJ u. HJ_3 in den mit Jod gesätt. HJ -Lsgg. gemessen, desgleichen in verd. Lsgg. In den ersteren übersteigt die HJ -Konz. diejenige von HJ_3 , in letzteren sind die Konz. fast gleich. Durch Messung der elektr. Leitfähigkeit der mit Jod gesätt. Lsgg. u. Berechnung haben Vff. gefunden, daß die Trijodwasserstoffsäure eine sehr starke ist, deren elektrolyt. Dissoziation in 0,1-n. Lsg. etwa 0,92 erreicht, etwas mehr als diejenige der Tribromsäure. (Roczniki Chemji 6. 228—35. Wilna, Univ.) JOHN.

J. A. Christiansen, *Zur Diskussion der Konstitution der Borverbindungen*. Ausgehend von den Arbeiten von A. STOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 2226; C. 1926. II. 2546) versucht Vf. die Struktur der Borhydride unter Annahme der Wertigkeiten 3 u. 5, — die nach der ABEGG'schen Regel wahrscheinlicher sind, als die von STOCK angenommenen Wertigkeiten 3 u. 4 — zu beschreiben. Es wird ferner mit SIDGWICK (Chemistry and Industrie 42. 901; C. 1924. I. 5) für die Atome der ersten Periode von Be bis N, also auch für B, die maximale Koordinationszahl 4 angenommen. Dann ist ersichtlich, daß BH_5 wegen Überschreitung der Koordinationszahl u. BH_4 wegen Unterschreitung der Wertigkeit nicht existenzfähig sind. — Nimmt man in B_2H_6 eine Doppelbindung an, indem man es nicht C_2H_6 , sondern dem physikal. sehr ähnlichen C_2H_4 analog setzt, so kommt man für diese Verb. zu 5-wertigem Bor. Das Ammoniakat erhält dann die Formeln: $[H_2\overset{-}{B}=\overset{-}{BH_2}][\overset{+}{NH_4}]_2$ oder $[H_3\overset{-}{B}-\overset{+}{NH_3}]$, die Na-Verb. die Formel: $[H_3\overset{-}{B}-\overset{-}{BH_3}][\overset{+}{Na}]_2$, das Borat $KOBH_3$ die Formel: $[H_2(OH)\overset{-}{B}-\overset{-}{B(OH)H_2}](K)_2$. — Das Hydrid B_4H_{10} wird $H_3B=BH_2-BH_2=BH_3$ geschrieben, sein Borat durch die verdoppelte Formel für $KOBH_3$ ausgedrückt. — Für die stabilen Verb. mit 5, 6 u. 10 B-Atomen wird eine cycl. Struktur angenommen. B_6H_6 ist dann nach I zu



schreiben. Mit dieser Struktur sind sein Ammoniakat u. die Cl-Derivv. gut vereinbar. — Für B_5H_{11} kommt nur eine nichtcycl. Struktur in Frage: $H_3B=BH: BH_2 \cdot BH: BH_3$. Diese Verb. zeigt eine starke Neigung zur Kondensation u. ergibt so leicht $B_{10}H_{14}$ mit naphthalinähnlicher Konst. (II). Indem man für die nicht existierende Verb. $B_3H_7: H_3B: BH: BH_3$ ebenfalls ein starkes Kondensationsvermögen annimmt, kommt man zu der auch von STOCK gefundenen Verb. C_6H_{10} mit einem ähnlich gebauten 6-Ring. — Die Wertigkeit 5 allein reicht jedoch nicht aus bei den Verb. BF_3 u. $B(CH_3)_3$. Man kann hier analog den Verb. vom Typus CR_3 die Koordinationszahl 3 annehmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 395—403. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.) COHN.

I. Shukow, *Untersuchungen über Metallnitride und -hydride*. I. Zusammenfassung der bereits veröffentlichten Verss. Vfs. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 40. 457; 42. 40. 42; C. 1908. II. 484; 1910. I. 1220. 1221.) (Ann. Inst. Analyse physico-chem., Leningrad [russ.] 3. 14—41. 1926.) BIKERMAN.

A. E. van Arkel, *Abscheidung von Metallen aus der Gasphase*. (Vgl. DE BOER u. FAST, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153. 1; C. 1926. II. 725.) Das Verf. der Metallabscheidung an einem erhitzten Draht gelingt auch bei B leicht, man erhält einen sehr harten Draht, dessen elektr. Widerstand bei Zimmertemp. etwa 10^6 -mal größer ist

als bei 1000°. Verss. mit Ti, Zr, Hf u. Th gelangen bei Verwendung der Jodide; es entstehen echte, sehr duktile Metalle. Auch Mn-freies Fe wurde so gewonnen. Aus Red. von $ZrCl_4$ mit N- oder CO-haltigem H_2 entstehen ZrN u. ZrC, ebenso TiN, TaN, VN, TiC, TaC. Auch S-, Se-, P-, B-, Si-Verbb. u. Oxyde sind analog darstellbar. Die metallartigen Eigg. von ZrN u. TiN (z. B. Leitfähigkeit) werden aus der Elektronenverteilung der Moll. gedeutet. Die Erscheinungen bei Verwendung von Einkristalldrähten lassen sich an Hand der Gitteranordnung erklären. (Chem. Weekbl. 24. 90—96. Eindhoven.)

R. K. MÜLLER.

N. Kurnakow und E. Rode, *Über die chemische Natur natürlicher Eisenhydroxyde*. Es wurden die Erhitzungskurven (Temp. gegen Zeit) u. die Entwässerungskurven (Gewicht der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gegen Temp.) von natürlichen Eisenerzen bestimmt. Die Erhitzungskurven lassen 4 Typen unterscheiden: 1. *Hydrohämatit*, glatte Erhitzungskurve mit nur einem Knick, der den Beginn der Wasserabgabe durch feste Lsg. von W. in Hämatit anzeigt. Da Hydrohämatit bis 8% W. enthält, so liegt offenbar die Löslichkeitsgrenze von W. in Hämatit bei 8%. 2. *Goethit, Lepidokrit*, Plateau auf der Erhitzungskurve, das dem individuellen Hydrat (wohl $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) entspricht. 3. *Brauneisenstein, Limonit*, die Erhitzungskurve weist sowohl den Knick von Hydrohämatit, wie auch das Plateau von Goethit auf. 4. *Xanthosiderit, Bohnerz, Raseneisenerz, See-Erz* erleiden eine Selbsterhitzung bei ca. 120—150°, die den Übergang der festen Wasserlsg. der Xanthosideritart in die „Goethitphase“ offenbart; bei einer höheren Temp. liegt dann das Goethitplateau. Bei der Entwässerung zeigen Hydrohämatite das typ. Verh. fester Lsgg.; die Entwässerungskurven von Goethiten, Limoniten u. Brauneisenstein besitzen das Monohydratplateau; das Bohnerz nimmt eine Mittelstellung ein. — Das See-Erz zeigt Glüherscheinungen beim Erhitzen auf 325—400°: seine Temp. springt dabei um höchstens 32° (bei einer Einwage von 5 g) herauf. Einige Proben Bohnerz, die diese Selbsterhitzung nicht zeigten, gaben Erhitzungs- u. Entwässerungskurven nicht von Bohnerz-, sondern vom Goethit-typus. Offenbar sind die typ. Bohnerze noch so jung, daß ihre Umkristallisation sich noch nicht vollzogen hat u. nur beim Erhitzen stürmisch eintritt. — Vff. bezeichnen Hydrohämatite als α -Phase, Goethite, Lepidokrite, Limonite, Brauneisenzerz als β -Phase, Xanthosiderite, Bohn- u. Raseneisenerz als γ -Phase des Systems $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. (Ann. Inst. Analyse physico-chem., Leningrad [russ.] 3. 305—32. 1926. St. Petersburg, Berginst.)

BIKERMAN.

A. Jelissejew, *Über die Abscheidung von reinem Radiumsalz aus einem isomorphen Gemisch mit Barium*. $RaCl_2$ kann von $BaCl_2$ durch fraktionierte Fällung mit HCl getrennt werden. Um die Anreicherung des Ra im Nd. quantitativ voraussagen zu können, bestimmte Vf. die Löslichkeit L (g wasserfreies Salz in 100 g W.) von $BaCl_2$ in HCl verschiedener Stärke u. die Verteilung von $RaCl_2$ zwischen dem $BaCl_2$ -Nd. u. der gesätt. $BaCl_2$ -Lsg. Bei 0° ist $L = 30,70$, wenn $x = 0$ ist ($x = g$ HCl auf 100 g W.), bei $x = 0,399$ $L = 29,29$; $x = 1,97$ $L = 25,34$; $x = 2,51$ $L = 22,39$; $x = 12,41$ $L = 19,36$. Bei 25°:

x . . .	0,0	1,544	2,814	3,245	4,763	6,148
L . . .	37,15	32,24	28,45	26,89	22,19	18,48
x . . .	7,574	9,473	13,67	16,07	19,31	27,68
L . . .	14,79	10,64	4,275	2,302	0,979	0,1272.

Die „Löslichkeit“ von $RaCl_2$, das als Gemenge von $6 \cdot 10^{-7}$ g Ra (als Chlorid) mit 1 g $BaCl_2$ vorlag, wurde durch die Messung der Entw. der Emanation aus der Lsg. ermittelt. Bei der obigen Konz. des $RaCl_2$ in der festen Phase betrug sie bei $x = 0$ $29,9 \cdot 10^{-6}$ g $RaCl_2$; bei $x = 0,998$ $24,34 \cdot 10^{-6}$; $x = 5,59$ $11,62 \cdot 10^{-6}$; $x = 22,3$ $0,0192 \cdot 10^{-6}$. $RaCl_2$ wird also durch HCl leichter ausgefällt als $BaCl_2$. Bei sehr geringen HCl-Zusätzen enthält der Nd. relativ ca. 2,8-mal mehr Ra als die Lsg.; je größer die zugesetzte HCl-Menge ist, desto mehr gleichen sich die Verhältnisse Ra:Ba im Nd. u. in der Lsg.

(Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 3. 443—54. 1926. St. Petersburg, Akad. d. Wiss.)

BIKERMAN.

W. Pawlow und **B. Bruns**, *Elektrochemische Darstellung von essigsauerm Kupfer*. Es wurde die Abscheidung von festem $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an einer Cu-Anode bei Elektrolyse einer Acetatlg. untersucht. Als Ausbeute wird das Verhältnis des im Cu-Acetatnd. vorgefundenen von von der Anode verlorenen Kupfer bezeichnet. Das Gewicht der Anode nach der Elektrolyse konnte leicht bestimmt werden, da der Acetatniederschlag beim Umbiegen der Elektrode abfällt. Der Anodenraum wurde vom Kathodenraum durch eine Pergamentpapiermembran getrennt, weil der alkal. Katholyt das Cu-Acetat zersetzen würde. Als Elektrolyt diente Na-Acetat. Bei seiner Konzentrationserhöhung nimmt die Ausbeute, wohl weil die Löslichkeit von Cu-Acetat dabei abnimmt, zu. Mit steigender Stromdichte steigt die Ausbeute gleichfalls an; nur durch eine Stromdichte über 20 Amp./qdm wird sie herabgesetzt, wahrscheinlich, weil die Haftfestigkeit des Nd. verringert wird. Die M. des Nd. wächst mit der Zeit geradlinig. Um der bei Verwendung des reinen Na-Acetats beobachteten Blasenbildung vorzubeugen, empfiehlt sich ein geringer NaCl-Zusatz zum Elektrolyten; ein größerer vermindert die Ausbeute wieder, da sich wahrscheinlich CuCl_2 bildet; in einer konz. NaCl-Lsg. fällt ein weißer Körper ($\text{CuCl} \cdot \text{NaCl}$?) aus. Unter günstigsten Bedingungen (20%ig. Na-Acetatlg. + 0,13% NaCl + mehrere Tropfen Eg. bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins; Elektrolysedauer 10 Min., Stromdichte 15 Amp./qdm) wurde die Ausbeute von 96% erreicht. (Journ. chim. Ukraine. Wiss. Teil [russ.] 2. 311—20. 1926. Kiew, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

P. Saldau, *Gleichgewicht im System Gold-Zink. Auf Grund der Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen*. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 3. 211—68. 1926. — C. 1925. I. 1171.)

BIKERMAN.

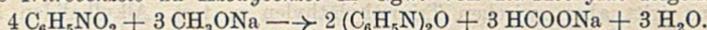
E. Zintl und **Ph. Zaimis**, *Zur Kenntnis der Wertigkeitsstufen des Rutheniums*. Die Erörterungen von REMY u. WAGNER (vgl. S. 1666) veranlassen Vff., Resultate aus Verss. zur potentiometr. Titration von Ru bekannt zu geben. Das Verf. beruht auf der Red. von salzsauren Ru(III) -chloridlsg. mit Cr(II) -sulfat oder Ti(III) -sulfat. — Die bei der Red. auftretende Blaufärbung verschwindet bei mäßigem Erwärmen unter Luftabschluß um so rascher, je geringer die Konz. der Säure ist, u. macht einer Trübung Platz, die wahrscheinlich infolge einer Dismutation von feinverteiltem metall. Ru herrührt, weil sie durch Säure oder starke Oxydationsmittel nicht wieder beseitigt werden kann; die Titration wurde deshalb bei Zimmertemp. ausgeführt. Ru(III) -chloridlsg. wurde durch Eindampfen abgemessener Voll., Red. des Chlorids mit H bei Glühhitze u. Wägung des Metalls analysiert. 10 cem Ru-Lsg. (enthaltend 0,01722 g Ru) wurden mit 10 cem 20%ig. HCl u. 10 cem W. unter CO_2 ausgekocht u. bei Zimmertemp. mit 0,04721-n. CrSO_4 titriert. Der Potentialverlauf (gemessen gegen $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, 2-n. H_2SO_4) ist aus einer Kurve im Original zu ersehen. Die dunkelbraune Lsg. des RuCl_3 hellte sich bei Zugabe des Red.-Mittels zunächst auf u. nahm eine schwach gelbe Farbe an; bei 1 Äquivalent CrSO_4 zeigt die Titrationskurve einen scharfen Wendepunkt, der eindeutig die quantitative Red. zu 2-wert. Ru markiert. Die ersten Tropfen CrSO_4 über diesen hinaus verursachen Blaufärbung, die dem 1-wertigen Ru zuzuschreiben ist; die Lsgg. des Ru(II) -chlorids sind bei der angewandten Verd. u. Säurekonz. gelb. — Das elektromotor. Verh. bestätigt also die Ergebnisse von REMY. Die Behauptung von GALL u. LEHMANN (S. 1138), daß die von ihnen erhaltenen dunklen Trockenrückstände blauer, alkoh. Ru-Lsgg. mit Ru(II) -halogeniden ident. seien, ist unzutreffend. Die von ihnen als Ru(II) -halogenide angesprochenen Abdampfrückstände waren Gemische von Verbb. des 1- u. 2-wert. Ru. — Die Einstellung der Potentiale geht nur sehr langsam vor sich. — Mit Cl oder Permanganat reagiert Ru^{II} nur sehr langsam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 842—44. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

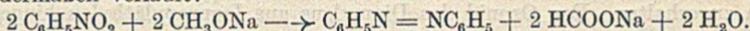
Paul Muret, Recherches sur le chlorure de pyrosulfuryle et sur la monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique. Lyon: A. Rey 1926. (147 S.) 4°.

D. Organische Chemie.

H. Shipley Fry und Jessie Louise Cameron, *Die reduzierende Wirkung des Na-Methylats*. Nach KLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 866 [1882]) verläuft die Red. des Nitrobenzols zu Azoxybenzol in Ggw. von Na-Methylat folgendermaßen:



Vff. prüften in Methylalkohol quantitativ durch Best. des gebildeten Azoxybenzols u. *Na-Formiats* das stöchiometr. Verhältnis $2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{O} : 3 \text{HCOONa}$ nach u. ermittelten den Einfluß wachsender Mol.-Konz. an *W.* u. *Pyridin* auf den Verlauf der Rk. Es ergab sich, daß die Rk. nach obiger Gleichung verläuft. Die Ggw. wachsender Konz. von *W.* (0,125—3 Mol.) vermindert die Red. des Nitrobenzols zu Azoxybenzol regelmäßig, was durch Best. des gebildeten *Na-Formiats* nachgewiesen wurde. Verss. in Ggw. wachsender Mengen *Pyridin* (0,125—3 Mol.) zeigten, daß hier mehr *Na-Formiat* gebildet wurde, als der Gleichung entsprach (10—15%). Neben Azoxybenzol war *Azobenzol* vorhanden, so daß die Rk. in Ggw. von *Pyridin* neben obiger Gleichung auch folgendermaßen verläuft:



FRY, SCHULZE u. WEITKAMP (Journ. Amer. chem. Soc. 46. 2268. 48. 958; C. 1924. II. 2828. 1926. I. 3459). hatten gezeigt, daß die Oxydation von C-Verbb. durch wasserfreies Alkali folgendem allgemeinen Rk.-Typus entspricht (M = Na oder K):



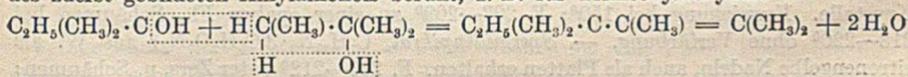
Analog interpretieren die Vff. die reduzierende Wrkg. des Na-Methylats in Methylalkohol unter der Annahme einer sauren Dissoziation des NaOH:



wobei hier aber der Wasserstoff nicht frei wird, sondern die Red. des Nitrobenzols bewirkt. Wird der Umfang der Red. als eine Funktion des Umfangs der sauren Dissoziation angenommen, so ist die Wrkg. des *W.* seiner fördernden Wrkg. für die bas. Dissoziation zuzuschreiben. Demgegenüber befördert *Pyridin* infolge seiner bas. Eigg. die saure Dissoziation des NaOH. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 864—72. Cincinnati [O.], Univ.)

KINDSCHER.

James F. Norris und Jozua M. Joubert, *Die Polymerisation der Amylene*. Vff. studierten die Bedingungen, unter welchen die Amylene durch H_2SO_4 (Zimmertemp.) polymerisiert werden, den Mechanismus der Rk. u. die Struktur der gebildeten Verbb. Es ergab sich, daß zwischen den 5 isomeren Amylenen erhebliche Unterschiede bestehen hinsichtlich der Stärke der Säure, die zur Lsg. der KW-stoffe erforderlich ist, hinsichtlich der Zeit zur Lsg. u. Abscheidung des Polymeren u. hinsichtlich des Umfangs, in dem Polymerisation eintritt. Die Isomeren mit 2 Radikalen am ungesätt. C-Atom, *Trimethyläthylen* u. *unsymm. Methyläthyläthylen*, polymerisieren am schnellsten. Sie scheinen beim Lösen keine Schwefelsäureester zu bilden, da bei Sättigung der Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ *tert. Amylalkohol* abgeschieden wird. *Isopropyläthylen*, als einziges Isomeres, l. sich nicht merklich in der Säure; es polymerisiert langsam u. nur bei höheren Säurekonz. *Penten-1* u. *-2* lösen sich langsam u. bilden Schwefelsäureester, die bei der Hydrolyse *sek. Amylalkohol* liefern. Die Lsgg. dieser KW-stoffe scheiden langsam die Polymeren ab. Beim Studium des Mechanismus der Rk. zeigte es sich, daß die Polymerisation schneller vor sich geht, wenn kein Säureester gebildet wird. Es ergab sich, daß die Rk. offensichtlich in diesen Fällen auf der Dehydratation des zuerst gebildeten Amylalkohols beruht, z. B. für *Trimethyläthylen*:



Das erhaltene *Diamylen* gibt bei der Oxydation Ketone. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Polymerisation mit relativ verd. Säuren leicht eintritt, wenn aus dem ungesätt. KW-stoff ein tertiärer Alkohol gebildet werden kann. Entsteht ein sek. Alkohol, so ist zur Kondensation eine viel höhere Säurekonz. erforderlich. Zur weiteren Klärung wurde die Kondensation der Amylene mit Alkylhaliden untersucht. Es ergab sich, daß die Amylene mit primären oder sekundären Alkylhaliden nicht kondensieren, wenn sie mit Kalk oder ZnO auf 100° erhitzt werden. Unter gleichen Bedingungen tritt aber zwischen Trimethyläthylen u. tert. Alkylhaliden Rk. ein, hingegen nicht bei Isopropyläthylen. Alle erhaltenen Diamylene entfärben Brom in CCl₄. Die entstandenen Verb. sind sehr unbeständig u. dest. unter Zers. Gegen H₂SO₄ sind sie aber viel beständiger als die Mutterverb. Wurde das Diamylen aus Trimethyl- oder Isopropyläthylen 2 Tage mit H₂SO₄ geschüttelt, so wurde ein Teil in höher sd. Prodd. verwandelt, obgleich keine Lsg. in der Säure eintrat. Mit konstant sd. HCl oder HJ reagieren die Diamylene nicht. Mit bei 0° gesätt. HJ wurden kleine Mengen eines Jodids erhalten. Wurde das Ozonid des Diamylens aus Trimethyläthylen zersetzt, so entstand entsprechend der oben angegebenen Struktur *Aceton* u. ein *Keton*, CH₃CH₂·C(CH₃)₂COCH₃, welch letzteres bei weiterer Oxydation *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Dimethyläthyllessigsäure* lieferte. Es gelang aber nicht, die Ketone analysenrein zu erhalten. Das Ozonid des Diamylens aus Isopropyläthylen hingegen lieferte einen Aldehyd bei der Zers. — *Trimethyläthylen*. Darst. nach D.R.P. 66866 oder durch Dehydratation von tert. Amylalkohol mit H₂SO₄ (1:2) bei 60—80°. Ausbeute 80 bzw. 84%. Kp. 38°. — *Isopropyläthylen*. Beim Dest. von Isoamylalkoholdämpfen über Al₂O₃ bei 350—380°. Ausbeute 66%. Kp. 20,5—21,5°. — *Symm. Methyläthyläthylen*. Aus *Diäthylcarbinol* durch Entwässern mit P₂O₅ oder von sek. Amylalkohol mit H₂SO₄ (1:1). Ausbeute 90%, Kp. 36°. — *Asymm. Methyläthyläthylen*. Durch Dehydratation von *akt. Amylalkohol* analog der Darst. von Isopropyläthylen bei 380 bis 400°. Ausbeute 80%. Kp. 31—33°. — *Penten-1*. Aus Äthyl-MgBr u. *Allylbromid*. Ausbeute 43%. Kp. 39—41°. Daneben entsteht etwas *Diallyl*, Kp. 59—61°. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 873—86. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

Harold Ward Dudley, Otto Rosenheim und Walter William Starling, *Die Konstitution und Synthese des Spermidins, einer kürzlich entdeckten aus tierischem Gewebe isolierten Base*. (Vgl. S. 417.) Die schon früher beschriebene Base aus den Mutterlaugen des Sperminphosphats (vgl. Biochemical Journ. 18. 1263; C. 1925. I. 1090), das *Spermidin*, wurde als α-(γ'-aminopropylamino)-δ-aminobutan, C₇H₁₉N₃ (I), NH₂·CH₂·CH₂·CH₂·NH·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·NH₂ erkannt u. die Konst. durch Synthese sichergestellt. Die Eigg. des Spermidins ähneln sehr denen des Spermins; es gibt dieselbe Pyrrolrk., es erscheint in der Lysinfraktion, das Phosphorwolframat ist unl. in Aceton, es ist opt.-inakt., reduziert nicht Permanganat in schwach saurer Lsg. u. besitzt den charakterist. Samengeruch, wenn eine Lsg. des Chloroaurats mit Mg behandelt wird. Seine Menge beträgt nur etwa 1/10 des Spermins, so daß aus 100 kg Pankreas nur 2 g des Phosphats isoliert wurden. Spermidin ist die erste in der Natur gefundene Verb. des Typus NH₂·R·NH·R'·NH₂. Es ist zweifellos in tier. Gewebe vorgebildet u. steht in naher Beziehung zum Spermin, von dem es sich nur durch Ersatz einer der endständigen γ'-Aminopropylamino-Gruppen durch ein H-Atom unterscheidet.

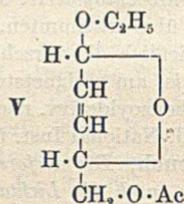
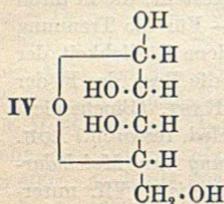
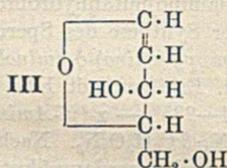
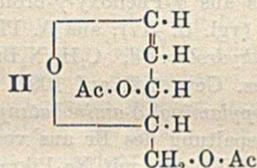
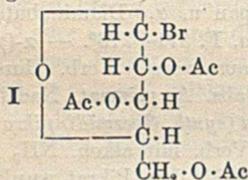
Versuche. *Spermidinphosphat*, (C₇H₁₉N₃)₂·3 H₃PO₄·6 H₂O. Die aus den 25% A. enthaltenden Mutterlaugen des Sperminphosphats durch Erhöhung der A.-Konz. auf 50% erhaltenen Platten wurden in möglichst wenig W. gel. u. das unl. Sperminphosphat abfiltriert; Ausfällung mit A. Aus h. 20%/ig. Lsg. in W. cholesterinartige Krystalle. Erweichung bei 150°; F. 207—209° zu einer opaken Fl., Schäumen bei 218—220° ohne Verfärbung. — *Spermidinpicrat*, C₇H₁₉N₃·3 C₆H₃O₇N₃; aus W. als citronengelbe Nadeln, auch als Platten erhalten. F. 210—212° unter Zers. u. Schäumen;

wl. in W. — *Spermidinhydrochlorid*, $C_7H_{19}N_3 \cdot 3 HCl$, aus abs. HCl-haltigem A. dünne Platten ohne Krystallwasser, wenig hygroskop., ziemlich beständig in trockner, unbeständig in feuchter Luft. — *Spermidinchloraurat*, $C_7H_{19}N_3 \cdot 3 HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln oder Platten aus 1 $\frac{0}{10}$ ig. HCl; F. 220—222° (Zers.). — *m-Nitrobenzoylspermidin*, $C_7H_{16}N_3(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. Es wurden 2 Verbb. mit verschiedenem F. erhalten, von denen die niedriger schm. sehr wahrscheinlich ein Hydrat ist; dicke Nadeln mit dem F. 102° (unter Schäumen, jedoch ohne Verfärbung auch bei höherer Temp.), wenn die Verb. in abs. A., in dem sie zu einem sich langsam lösenden Öl schm., erwärmt u. dann mit W. versetzt wird. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum schm. die Verb. nicht mehr in abs. A., wird schwerer l. u. besitzt dann den F. 148—150°. — *Synthese des Spermidins*: α -(γ' -Phenoxypropylamino)- δ -aminobutanhydrobromid, $C_{13}H_{24}ON_2Br_2$, als Nebenprod. bei der Bldg. des α, δ -Bis-(γ' -phenoxypropylamino)butanhydrobromids aus α -Phenoxy- γ -brompropan u. α, δ -Diaminobutan bei der Synthese des Spermins (vgl. S. 417); aus A. Platten, F. 271—273°. — α -(γ' -Brompropylamino)- δ -aminobutanhydrobromid, $C_7H_{19}N_2Br_3$; aus vorst. Verb. durch 12-std. Erhitzen mit HBr (Spez. Gew. 1,7) auf 100°; aus abs. A. prismat. Nadeln, F. 234—235°. — α -(γ' -Aminopropylamino)- δ -aminobutanpikrat (*synth. Spermidinpikrat*), $C_7H_{19}N_3 \cdot 3 C_6H_3O_7N_3$. Nach Abspaltung des Br aus vorst. Verb. mit alkoh. NH_3 u. folgender Wasserdampfdest. nach Umsatz mit Na-Pikrat. Außer dem Pikrat wurden noch das *Hydrochlorid*, *Chloraurat* u. das *m-Nitrobenzoylderiv.* dargestellt, die in ihren FF. u. Misch-FF. mit den natürlichen Verbb. übereinstimmen. — Für die Trennung des Spermidins vom Spermin kommt ausschließlich die verschiedene Löslichkeit der Phosphate in Betracht, für die Identifizierung ist am geeignetsten die Best. des F. der Pikrate, sowie die Mol.-Gew.-Best. der *m-Nitrobenzoylderivv.* nach RAST. (Biochemical Journ. 21. 97—103. Mount Vernon, Hampstead, National Inst. f. Med. research.) LOH.

H. Elizabeth Acley und Helen S. French, *Die Erforschung der Molekular-konstitution gewisser organischer Verbindungen durch die Lichtabsorption*. Vff. untersuchen die Absorption der Lsgg. in 95 $\frac{0}{10}$ ig. A. von *Acetylaceton*, *Cu-Acetylacetonat*, *Acetylacetonmonoximanhydrid*, *Acetylaceton-dioxim*, *Diacetylacetonmonoxim*, *Cu-Salz des Diacetyldioxims* u. von *Diacetyldioximanhydrid* im Ultraviolett u. der beiden Cu-Verbb. im sichtbaren Bereich. Aus den Ergebnissen schließen die Vff., daß Acetylaceton in 95 $\frac{0}{10}$ ig. A. ein Gleichgewichtsgemisch der Keto- u. Enolform ist. Der $\frac{0}{10}$ -Geh. der Enolform wurde gemäß GROZSMANN (Ztschr. physikal. Chem. 109. 305; C. 1924. II. 620) zu etwa 55,7 $\frac{0}{10}$ errechnet, ein Wert, der in der Mitte zwischen den Werten von GROZSMANN für Lsgg. in reinem A. u. reinem W. liegt. Auch schließen die Vff., daß Diacetylmonoxim ebenfalls ein Gleichgewichtsgemisch ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 847—56. Wellesley [Mass.].) KINDSCHER.

M. Gehrke und F. X. Aichner, *Über das Arabinal*. Vff. haben die Methode zur Darst. ungesätt. Red.-Prodd. der Zuckerreihe (vgl. BERGMANN u. SCHOTTE, LIEBIGs Ann. 434. 99; C. 1924. I. 643) auf die *Arabinose* übertragen. — *l*(+)-*Tetra-benzoylarabinose*, $C_{33}H_{26}O_9$, farblose Nadeln, aus absol. A., F. 153°; $[\alpha]_D^{22} = +300,8^0$ (in Chlf.); *d*(-)-*Tetra-benzoylarabinose*, $C_{33}H_{26}O_9$, $[\alpha]_D^{20} = -301,1^0$ (in Chlf.). — *Tetra-acetylarabinose*, $C_{13}H_{18}O_9$, aus Arabinose mit Essigsäureanhydrid u. geschm. Na Acetat; es kristallisiert nur das *l*(+)-Deriv.; aus A., F. 96—97°; $[\alpha]_D^{20} = +42,7^0$ (in Chlf.). — Gibt mit HBr in Eg. *Acetobromarabinose*, $C_{11}H_{15}O_7Br$ (I); aus Ä., F. 139° (Zers.); an der Luft unbeständig, verwandelt sich in eine schwarze, ölige M.; *l*(+)-Deriv., $[\alpha]_D^{20} = +283,6^0$ (in Chlf.); *d*(-)-Deriv., $[\alpha]_D^{22} = -283,4^0$ (in Chlf.). — Gibt bei -5° bis -10° mit Zn-Staub in 50 $\frac{0}{10}$ ig. Essigsäure *Diacetylarabinal*, $C_9H_{12}O_5$ (II); $Kp_{0,3-0,4} 78-82^0$; l. in den gebräuchlichen Lösungsmm., addiert Cl u. Br; färbt Fichtenspan bei Ggw. von HCl-Dämpfen grün; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., färbt nicht fuchsinschweflige Säure; mit sd. W. wird es unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure umgewandelt; wird durch Säuren unter Dunkelfärbung zers.; *d*(+)-*Diacetylarabinal*,

$[\alpha]_D^{22} = +266,2^\circ$ (in Chlf.); *l*(-)-*Deriv.*, $[\alpha]_D^{18} = -266,7^\circ$ (in Chlf.). — Gibt mit Br in Chlf. ein *Dibromid*, Krystalle, sehr unbeständig. — Gibt bei der Barytverseifung *Arabinal*, $C_5H_8O_3$ (III); Kp._{0,1-0,3} 73—75°; aus Chlf., Krystalle, F. 51—52°; sehr hygroskop., schmeckt bitter; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; rötet nicht fuchsin-schweflige Säure; gibt intensive Fichtenspanrk.; addiert 2 Atome Halogen unter Bldg. leicht zers., teils gut kristallisierender Dichlor-, Dibrom- u. Dijodprodd. — *d*(+)-*Arabinal*, $[\alpha]_D^{23} = +100,5^\circ$ (in W.); *l*(-)-*Arabinal*, $[\alpha]_D^{20} = -100,9^\circ$ (in W.). — *d*(+)-*Arabinal* gibt mit Benzopersäure in Chlf. bei 0° ein Prod., dessen *Benzylphenylhydrazon* mit dem der *d*(-)-*Ribose* (IV) ident. ist; aus Essigester, F. 125°. — Das aus *l*(-)-*Arabinal* erhaltene Prod. gibt mit Br oxydiert *Ribonsäure*, die über das Ca- u. Cd-Salz in das *Ribonsäurelacton* verwandelt wurde; F. 79—80°; $[\alpha]_D^{20} = -17,8^\circ$ (in W.). Die Rk.-Folge verläuft also von I—IV. — Diacetyl-arabinal gibt in methylalkoh. Lsg. mit Pd +



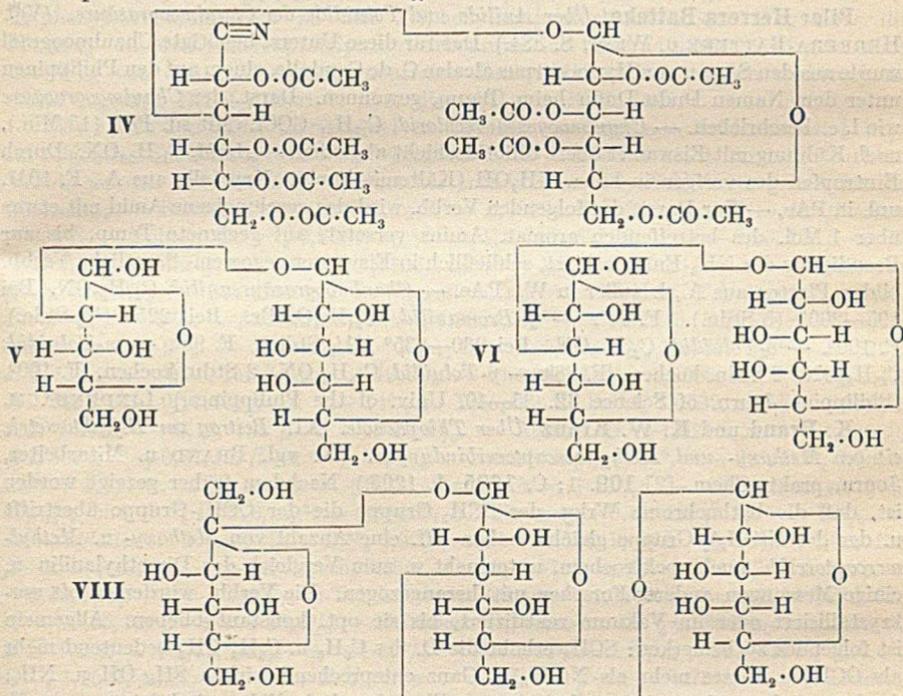
2 Atomen H *Diacetyldihydroarabinal*, $C_9H_{14}O_5$, Kp.₃ 122—123°; ll. in W., A.; hat keine Red.-Kraft, reagiert nicht mit Carbonylreagenzien; zeigt keine Fichtenspanrk. u. kein Halogenadditionsvermögen; $[\alpha]_D^{23} = +43,1^\circ$ (in Chlf.). — Diacetyl-arabinal gibt mit sd. W. u. Salmiak, orthoameisensaurem Äthyl u. wasserfreiem A. das *Cyclohalbacetal* des

Monoacetylpseudoarabinals, $C_9H_{14}O_4$ (V); Kp.₁ 77—79°; $[\alpha]_D^{23} = -146,8^\circ$ (in Bzl.) ll. außer in W.; färbt sich an der Laboratoriumsluft weinrot, zers. sich unter Abscheidung schmutziggelber Flocken; die grüne Fichtenspanrk. geht unter Einw. der Säuredämpfe in Dunkel über; die Br-Aufnahme verläuft langsamer als beim Diacetyl-arabinal; Red.-Kraft gegen FEHLINGSche Lsg. fehlt. — Die durch Einw. von verd. Säuren auf das Arabinal entstehende *Arabinodesose* konnte wegen Unbeständigkeit nicht analysiert werden. *l*(-)-*Arabinal* gibt in $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 , Extraktion mit Ä. (35°), Neutralisieren mit $BaCO_3$ u. Einengen einen schwach gelblichen Sirup; die grüne Farbe der Fichtenspanrk. geht bald in violett über; FEHLINGSche Lsg. wird reduziert, fuchsin-schweflige Säure gerötet; der Sirup gibt in W. mit Br *Arabinodesonsäure* u. nach Entfernung des Br u. HBr mit $\frac{1}{5}$ -n. $Ba(OH)_2$ -Lsg. bei 80° das Ba-Salz $C_{10}H_{18}O_{10}Ba$; farblose Nadeln, hygroskop. — Bei der Dest. des Diacetyl-arabinals läßt sich eine zweite Fraktion erhalten: *Triacetyl-arabinose*, Kp._{0,3-0,5} 117—119°; reduziert FEHLINGSche Lsg., rötet fuchsin-schweflige Säure; $[\alpha]_D^{23} = +26,1^\circ$ (in Chlf.). Gibt mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat das Tetraacetat. — Bei der Herst. der Acetobromarabinose entstanden stets wechselnde Mengen einer *Verb.* $C_{22}H_{30}O_{11}Br$; Krystalle, F. 104—105°; $[\alpha]_D^{18} = +207,6^\circ$ (in Chlf.); enthält 6 Acetylgruppen; das Br läßt sich durch Silberacetat abspalten; bei der Hydrolyse mit n. H_2SO_4 steigt die Reduktionskraft auf das Doppelte; ist anscheinend ein *Deriv.* eines Disaccharids, das sich in Analogie zu der Octacetylchloralmaltose von FREUDENBERG u. IVERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 55. 928; C. 1922. I. 1197) setzen läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 918—22. Hauptlab. d. chem. Fabr. vorm. E. SCHERING. VII. Mitteilung.) BUSCH.

F. Aubel und L. Genevois, Über die Oxydation der Lävulose in Abwesenheit von Sauerstoff. Lävulose reduziert in der Anaerobiose einige als H-Acceptoren fungierende

Farbstoffe. Die Geschwindigkeit der Entfärbung bei großem Lävuloseüberschuß innerhalb einer 10^{-3} bis 10^{-6} -n. Methyleneblauslg. ist unabhängig von der Konz. der Methyleneblauslg., wächst mit steigendem p_H u. schneller als die Konz. an Lävulose. Ähnlich wie Methyleneblau verhalten sich Persulfate. Im übrigen werden Abbauprodd. u. das Grenzpotential der Lävulose bestimmt. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 11—12; Ber. ges. Physiol. 38. 348. Ref. LOHMANN.) HAMBURGER.

Géza Zemplén, Abbau der reduzierenden Biosen. V. Konstitutionsermittlung der Melibiose und der Raffinose. (IV. vgl. S. 883.) Da die bisherigen Resultate der Best. der Konst. der Melibiose Widersprüche sind, wurde ihre Konst., die zugleich der Schlüssel zur Aufklärung des Raffinose darstellt, durch Abbau ermittelt. Die hierbei entstehende *d-Galakto-d-arabinose* ist nicht fähig, ein Osazon zu bilden u. muß die Konst. V besitzen. Die Melibiose ist demnach eine *1-d-Galaktosido-3-d-glykose* entsprechend VI. Damit steht nur das Ergebnis der elektrolyt. Zers. des melibionsauren Cu von NEUBERG u. a. (Biochem. Ztschr. 24. 164; C. 1910. I. 1231) in Widerspruch, was aber im Hinblick auf die vielen Möglichkeiten bei solchen Zers.-Rkk. etc. unbedenklich erscheint. — Stützt man sich auf die von HAWORTH u. HIRST (Journ. chem. Soc., London 129. 1858; C. 1926. II. 2694) für Rohrzucker aufgestellte Formel, so entspricht VIII der Konst. der Raffinose.



Versuche. *Melibioseoxim*, $C_{12}H_{23}O_{11}N$, aus Melibiosesirupen, die durch Vergärung mit Oberhefe aus Raffinose gewonnen wurden, mit einer alkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin; Nadeln, aus A., färbt sich gegen 184° braun, zers. sich gegen 186° ; $[\alpha]_D^{19} = +95^{\circ}$ (in W.). — Gibt mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat) *Octaacetylmelibionsäurenitril* (IV); läßt sich nicht krystallisiert erhalten, sondern nur in Form einer Substanz, die wechselnde Mengen, meist rund 63% von IV enthält. — Der Abbau von IV (63%ig. Präparat) in Chlf. mit Na in absol. CH_3OH (Kältemischung) führte zu einem Gemisch, das 37% der auf die Octaacetylverb. ber. Menge Melibiose-

oxim enthält, ferner freies Melibionsäurenitril, das einer Menge von 16% Octaacetylnitril entspricht, u. so viel durch Abbau entstandene *d-Galakto-d-arabinose* (V), wie aus rund 40% Octaacetylmelibionsäurenitril entstehen können. Die fehlenden 7% des acetylierten Nitrils sind wahrscheinlich zu Melibionsäure verseift worden. — Bei Behandlung des Reaktionsgemisches aus dem Abbau von IV mit Phenylhydrazin entsteht *Melibiosephenylosazon*; die Mutterlauge enthält die *Galaktoarabinose* in Form des Hydrazons; nach Entfernung des Phenylhydrazons mit Benzaldehyd erhält man eine stark rechtsdrehende Lsg., die bei der Hydrolyse *d-Arabinose* u. *d-Galaktose* ergibt. Man kann nach der Hydrolyse der Biase mit verd. HCl rund dieselbe Menge Arabinose als Diphenylhydrazon isolieren, die man erhält, wenn man das Reaktionsgemisch vor der Abscheidung des Melibiosazons direkt mit verd. HCl hydrolysiert u. die Arabinose als Diphenylhydrazon abscheidet; dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man zur Kontrolle der vorhandenen Arabinose die Furfurol-Dest.-Methode anwendet. In der vom Melibiosazon befreiten, mit Benzaldehyd zerlegten u. dann geklärten Lsg. kann man rund 70% der ursprünglich vorhanden gewesenen Arabinose als Furfurolphloroglucid wiederfinden. Berechnet man den Arabinosegehalt für den in der letzten Lsg. gebliebenen Zucker, so beträgt die Arabinose 85% der ursprünglich vorhandenen Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 923—30. Budapest, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Pilar Herrera-Batteke, *Über Anilide und Toluidide der Chaulmoograsäure*. (Vgl. HERRERA-BATTEKE u. WEST, S. 884.) Das für diese Unters. benötigte Chaulmoograöl wurde aus den Samen von *Hydnocarpus alcalae* C. de Candolle, einem auf den Philippinen unter dem Namen *Dudu Dudu* heim. Baum, gewonnen. Darst. der *Chaulmoograsäure* wie l. c. beschrieben. — *Chaulmoograsäurechlorid*, $C_{17}H_{31}\cdot COCl$. Mit sd. PCl_3 (15 Min.), nach Kühlung mit Eiswasser obere Chloridschicht abgießen. — *Amid*, $C_{18}H_{33}ON$. Durch Eintropfen des vorigen in konz. NH_4OH (Kältemischung). Krystalle aus A., F. 104° , unl. in PAe. — Zur Darst. der folgenden Verbb. wird das geschmolzene Amid mit etwas über 1 Mol. des betreffenden arom. Amins versetzt, auf geeignete Temp. bis zur Beendigung der NH_3 -Entw. erhitzt, schließlich in Eiswasser gegossen. Sämtliche Verbb. bilden Platten aus A., l. außer in W., PAe. — *Chaulmoograsäureanilid*, $C_{24}H_{37}ON$. Bei $195\text{—}200^\circ$ (5 Stdn.). F. 89° . — *p-Bromanilid*, $C_{24}H_{36}ONBr$. Bei 225° ($1/2$ Stde.). F. 100° . — *o-Toluidid*, $C_{25}H_{39}ON$. Bei $230\text{—}235^\circ$ ($1/2$ Stde.). F. 95° . — *m-Toluidid*, $C_{25}H_{39}ON$. 2 Stdn. kochen. F. 88° . — *p-Toluidid*, $C_{25}H_{39}ON$. 2 Stdn. kochen. F. 100° . (Philippine Journ. of Science 32. 35—40. Univ. of the Philippines.) LINDENBAUM.

K. Brand und **K. W. Kranz**, *Über Thiophenole*. XI. *Beitrag zur Refraktometrie einiger Methoxy- und Methylmercaptoverbindungen*. (X. vgl. BRAND u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] 109. 1; C. 1925. I. 1295.) Nachdem früher gezeigt worden ist, daß die bathochrome Wrkg. der SCH_3 -Gruppe die der OCH_3 -Gruppe übertrifft u. der der $N(CH_3)_2$ -Gruppe gleicht, haben Vff. eine Anzahl von *Methoxy-* u. *Methylmercaptoverbb.* auch spektrochem. untersucht u. zum Vergleich das Dimethylanilin u. einige Messungen anderer Forscher mit herangezogen. Die Verbb. wurden so oft umkrystallisiert oder im Vakuum rektifiziert, bis sie opt. konstant blieben. Allgemein ist folgendes zu bemerken: SCH_3 erhöht die D. des C_6H_6 u. $C_6H_5\cdot CH_3$ bedeutend mehr als OCH_3 u. dieses mehr als $N(CH_3)_2$. Ganz entsprechend wirken SH, OH u. NH_2 . Auch von den substituierten Anisolen u. Phenylmethylsulfiden sind letztere spezif. schwerer; im übrigen nehmen die D.D. wie bei den gleichartig substituierten Benzolen sowohl in der o- wie in der p-Reihe von den NH_2 - über die NO_2 - zu den Br-Verbb. zu. — SCH_3 u. SH verursachen höhere n-Werte als $N(CH_3)_2$ u. NH_2 u. diese höhere als OCH_3 u. OH. Die n-Werte der o-substituierten Anisole steigen in der Reihenfolge NO_2 , Br, NH_2 , die der o-substituierten Phenylmethylsulfide wahrscheinlich umgekehrt; bei den p-Verbb. scheint die Reihenfolge Br, NH_2 , NO_2 zu gelten. — Die Mol.-Refr. des $C_6H_5\cdot SCH_3$ u. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SCH_3$ (p) erreichen fast die des $C_6H_5\cdot N(CH_3)_2$ u. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (p) u. übertreffen beträchtlich die des $C_6H_5\cdot OCH_3$ u. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ (p).

Auch bei den Substitutionsprodd. haben die Sulfide viel höhere Mol.-Refr. als die Äther u. im übrigen die p-Verbb. höhere als die o-Verbb. Die spezif. Exaltationen der Brechung steigen überall von den O- über die S- zu den N-Verbb., u. zwar ist die exaltierende Wrkg. der p-Verbb. größer als die der o-Verbb. Die Dispersionen steigen in der Reihenfolge OCH_3 , SCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Auch bei den Substitutionsprodd. haben die Sulfide größere Dispersionen als die Äther. Die Dispersion des Thiophenols ist der des Anilins fast gleich. Die Exaltationen der Dispersion steigen mit einigen Ausnahmen in demselben Sinne wie die der Brechung. — $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$ u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCH}_3$ unterscheiden sich darin, daß ein in o eintretendes Br beim ersten die $E\Sigma$ -Werte erhöht, beim zweiten erniedrigt. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCH}_3$ ähnelt darin dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Dagegen erhöht ein in o oder p eintretendes NO_2 oder NH_2 bei beiden Verbb. wie beim $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ die $E\Sigma$ -Werte. — Wollte man die Gruppen SCH_3 u. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in die von v. AUWERS (LIEBIGS Ann. 422. 188; C. 1921. I. 763) für die exaltierende Wrkg. von Substituenten aufgestellte Reihe einfügen, so würde erstere vor NH_2 , letztere etwa in gleicher Höhe mit $\text{CH}:\text{CH}_2$ zu stehen kommen. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist spektrochem. etwas ungesättigter als SCH_3 u. dieses viel ungesättigter als OCH_3 . Auch in chem. Hinsicht entspricht SCH_3 weit mehr dem $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als dem OCH_3 , denn $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCH}_3$ ist ungesättigter als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$ u. ähnelt mehr dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (vgl. 10. Mitt.). Wie bei dem opt. Anstieg von den einfachen Triphenylcarboniumsalzen zu den Triphenylmethanfarbstoffen der Weg über die Methoxy- u. Methylmercaptotriphenylcarboniumsalze führt (10. Mitt.), so geht auch der Weg von den spektrochem. neutralen Benzol-KW-stoffen zu den spektrochem. stark ungesätt. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Derivv. über die OCH_3 - u. SCH_3 -Derivv.

Versuche. Das im Original in Tabellen niedergelegte Zahlenmaterial wird im folgenden nur auszugsweise wiedergegeben. Die Werte der nicht kursiv gedruckten Verbb. wurden Arbeiten anderer Forscher entnommen. Die $E\Sigma$ -Werte gelten für die Meßtemp. — Benzol. $D_{20}^{20,2} 0,8786$, $n_D^{20,2} = 1,50074$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,15$, für $\beta - \alpha = +4,4^\circ$. — Toluol. $D_{16,35}^{16,35} 0,8684$, $n_D^{16,35} = 1,49782$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,16$, für $\beta - \alpha = +10^\circ$. — Chlorbenzol. $D_{18,5}^{18,5} 1,1103$, $n_D^{18,5} = 1,52571$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,08$, für $\beta - \alpha = +9^\circ$. — Brombenzol. $D_{18,5}^{18,5} 1,4986$, $n_D^{18,5} = 1,56148$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,03$, für $\beta - \alpha = +9^\circ$. — Jodbenzol. $D_{18,5}^{18,5} 1,8324$, $n_D^{18,5} = 1,62145$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,03$, für $\beta - \alpha = +9^\circ$. — Nitrobenzol. Kp.₁₁ 81°, F. 5,8°, $D_{20}^{20} 1,2033$, $n_D^{20} = 1,55261$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,53$, für $\beta - \alpha = +46,5^\circ$. — Phenol. $D_{40,6}^{40,6} 1,0596$, $n_D^{40,6} = 1,54247$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,11$, für $\beta - \alpha = +14^\circ$. — Thiophenol. $D_{23,2}^{23,2} 1,0739$, $n_D^{23,2} = 1,58613$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,13$, für $\beta - \alpha = +20,4^\circ$. — Anilin. $D_{20}^{20} 1,0216$, $n_D^{20} = 1,58629$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,87$, für $\beta - \alpha = +34,6^\circ$. — Anisol. Kp._{H.V.} 36°, F. -38° , $D_{20}^{20} 0,9954$, $n_D^{20} = 1,51791$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,28$, für $\beta - \alpha = +19^\circ$. — Phenylmethylsulfid. Kp._{H.V.} 52°, $D_{20}^{20} 1,0576$, $n_D^{20} = 1,58693$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,45$, für $\beta - \alpha = +28^\circ$. — Dimethylanilin. Kp._{H.V.} 54°, $D_{20}^{20} 0,9557$, $n_D^{20} = 1,55819$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,06$, für $\beta - \alpha = +48,6^\circ$. — p-Tolylmethyläther. $D_{19,3}^{19,3} 0,9709$, $n_D^{19,3} = 1,51237$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,46$, für $\beta - \alpha = +24^\circ$. — p-Tolylmethylsulfid. $D_{16}^{16} 1,0302$, $n_D^{16} = 1,57537$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,55$, für $\beta - \alpha = +30,9^\circ$. — N-Dimethyl-p-toluidin. $D_{20}^{20} 0,9366$, $n_D^{20} = 1,54603$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,11$, für $\beta - \alpha = +50^\circ$. — o-Nitroanisol. Kp._{H.V.} 112—113°, F. $9,4^\circ$, $D_{20}^{20} 1,2527$, $n_D^{20} = 1,56188$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,8$, für $\beta - \alpha = +75^\circ$. — o-Anisidin. Kp._{H.V.} 79°, F. $2,5^\circ$, $D_{20}^{20} 1,0923$, $n_D^{20} = 1,57536$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,96$, für $\beta - \alpha = +44^\circ$. — o-Bromanisol. Kp._{H.V.} 70—71°, $D_{20}^{20} 1,5018$, $n_D^{20} = 1,57245$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,34$, für $\beta - \alpha = +20^\circ$. — p-Nitroanisol. F. 52° , $D_{60}^{60} 1,2192$, $n_D^{60} = 1,57072$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,9$, für $\beta - \alpha = +83,8^\circ$. — p-Anisidin. Kp._{H.V.} 93°, F. 59° , $D_{67}^{67} 1,0605$, $n_D^{67} = 1,55592$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,99$, für $\beta - \alpha = +46^\circ$. — p-Bromanisol. Kp._{H.V.} 71—72°, F. 11—12°, $D_{20}^{20} 1,4569$, $n_D^{20} = 1,56051$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,62$, für $\beta - \alpha = +23^\circ$. — o-Nitrophenylmethylsulfid. F. $64-65^\circ$, $D_{78,2}^{78,2} 1,2626$, $n_D^{78,2} = 1,62458$, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,43$. — o-Aminophenylmethylsulfid. Kp._{H.V.} 92°, $D_{17}^{17} 1,1333$, $n_D^{17} = 1,62632$, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,78$, für $\beta - \alpha = +44^\circ$. — o-Bromphenylmethylsulfid.

Kp._{H.V.} 98°, D.₂₀⁴ 1,5216, n_D²⁰ = 1,63190, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,44$, für $\beta - \alpha = +28\%$. — *p*-Nitrophenylmethylsulfid. F. 71—72°, D.₂₀^{80,1} 1,2391, n_D^{80,1} = 1,64008, $E\Sigma$ für $\alpha = +2,5$. — *p*-Aminophenylmethylsulfid. Kp._{H.V.} 111°, D.₂₀⁴ 1,1379, n_D²⁰ = 1,63948, $E\Sigma$ für $\alpha = +1,14$, für $\beta - \alpha = +52\%$. — *p*-Bromphenylmethylsulfid. Kp._{H.V.} 93°, F. 35°, D.₂₀³⁹ 1,4584, n_D³⁹ = 1,61595, $E\Sigma$ für $\alpha = +0,94$, für $\beta - \alpha = +40,7\%$. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 143—62. Gießen, Univ.) LINDENBAUM.

F. Mauthner, *Die Synthese eines neuen Gallacetophenons*. Das noch unbekanntes 3,4,5-Trioxycetophenon wurde aus seinem vom Vf. vor längerer Zeit (Journ. prakt. Chem. [2] 82. 275 [1910]) dargestellten Trimethyläther durch Entmethylierung mittels AlCl₃ erhalten. Verschiebung der Seitenkette tritt hierbei nicht ein, denn das neue Oxyketon läßt sich zum ursprünglichen Keton zurückmethylieren. — Darst. des notwendigen 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 112. 270; C. 1926. I. 2574. Ketonspaltung mit sd. verd. H₂SO₄. 3 g 3,4,5-Trimethoxyacetophenon werden mit 20 g AlCl₃ in 30 ccm Chlorbenzol 1 Stde. gekocht, in Eis gegossen, nach Zusatz von konz. HCl Dampf durchgeblasen, Rückstand nach Filtrieren ausgethert usw. Das 3,4,5-Trioxycetophenon, C₈H₈O₄, bildet Nadeln aus Essigester (Kohle) + Lg., F. 184—185°. Der F. kann durch Krystallisieren aus W. (große Verluste) auf 187—188° erhöht werden. Swl. in Bzl., unl. in Lg., PAe., ll. in W., A., Ä., Aceton, Eg. Mit FeCl₃ in A. blau, in W. grün. Wird von Gelatinslg. nicht gefällt. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₃O₆N₃, rote Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, verkohlt ohne F., ll. in A., Aceton, Eg., swl. in Bzl. Semicarbazon, C₉H₁₁O₄N₃, Nadeln aus A., F. 216—217°, ll. in A., fast unl. in Ä., Essigester. — Mit (CH₃)₂SO₄ u. 10%ig. NaOH im H-Strom entsteht der Trimethyläther, identifiziert durch das *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₉O₅N₃, aus A., F. 195—196°. — 3,4,5-Triacetoxycetophenon, C₁₄H₁₄O₇. Mit CH₃COCl in sd. Eg. (1 Stde.), dann auf Eis. Nadeln aus viel Lg. (Kohle), F. 111—112°, ll. in A., Bzl., Eg., wl. in Lg. Wird von K-Acetat in sd. A. im H-Strom (2½ Stdn.) verseift; man setzt 2-n. H₂SO₄ zu u. dampft das Filtrat im Vakuum bei nicht über 40° ein. Reinigung wie oben. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 137—42.) LINDENBAUM.

F. Mauthner, *Die Synthese eines neuen Resacetophenons*. Das noch unbekanntes 3,5-Dioxyacetophenon, C₈H₈O₃, wurde völlig analog dem 3,4,5-Trioxycetophenon (vorst. Ref.) aus seinem Dimethyläther gewonnen (dessen Darst. vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 107. 103; C. 1924. I. 2115). Es bildet Krystalle aus Essigester + Lg., dann wenig W., F. 147—148°, ll. in W., A., Ä., Aceton, wl. in k. Bzl. Mit FeCl₃ in W. violett. Semicarbazon, C₉H₁₁O₃N₃, Nadeln aus A., F. 205—206°, ll. in A., Aceton. *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₃O₄N₃, rote Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 236—237°, ll. in A., Aceton, unl. in Bzl. — Der durch Methylierung erhaltene Dimethyläther wurde identifiziert durch das *p*-Nitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₇O₄N₃, aus 50%ig. Essigsäure, F. 157 bis 158° (l. c.). — 3,5-Diacetoxycetophenon, C₁₂H₁₂O₅, Nadeln aus Lg., F. 91—92°, ll. in A., Bzl., h. Lg. Verseifung wie im vorst. Ref. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 274—78. Budapest, Univ.) LINDENBAUM.

Emil Aberhalden und **Erwin Schnitzler**, *Untersuchung von Kupfersalzen optisch aktiver Aminosäuren und ebensolcher Polypeptide im polarisierten Licht*. (Vgl. S. 2068.) Die Cu-Salze der Ameisensäuren drehen das polarisierte Licht meist im gleichen Sinne wie die Aminosäuren. Die Cu-Salze der 2-bas. Aminosäuren — *d*-Glutaminsäure u. *l*-Asparagin — u. von *l*-Tyrosin verhalten sich entgegengesetzt. Die Cu-Salze von *Glycyl-l-leucin*, *Glycyl-d-leucin* u. *dl-Leucylglycyl-l-leucin* drehen entgegengesetzt, wie die an ihrer Zus. beteiligten Aminosäuren u. zeigen oft ein außerordentlich hohes $[\alpha]$. Das $[\alpha]$ der Cu-Salze nimmt mit steigender Verd. der Lsg. zu. Die Cu-Salze anderer Dipeptide wie *d,l-Leucyl-d-glutaminsäure* u. *d-Leucylglycin* drehen gleichsinnig wie die Dipeptide. Bei den polarimetr. Unterss. diente als Lichtquelle die Hg-Quarzlampe, wobei die Lsgg. im Spektralgebiet ein nahezu orthochromat. dunkelblauvioletttes Bild aufweisen. Bei zum Vergleich herangezogenen ungefärbten Lsgg. — zur Null-

punktsbest. des Polarimeters u. zur Best. der Drehung von Aminosäuren u. Polypeptid-lsgg. — wird als Lichtfilter eine in ein Polarisationsrohr eingeschlossene ammoniakal. Cu-Lsg. vorgelegt. Bei verschiedenen Farbintensitäten der blauen Cu-Lsg. tritt eine Verschiebung des Polarimeter-0-Punktes ein, hervorgerufen durch die verschiedene Wellenlänge des Lichts. Der Nullpunkt wurde durch eine blaue Farblsg. festgelegt, welche von der Farbintensität, die dem tiefsten in Frage kommenden blauen Farbenton bei dem jeweils untersuchten Cu-Salz entsprach. Dieser Nullpunkt wurde für sämtliche Verdünnungen festgehalten. Die so erhaltenen Werte entsprechen daher nicht dem wirklichen $[\alpha]$. Sie sind bei rechtsdrehenden Lsgg. mit steigender Verd. größer, da sich der Nullpunkt dabei nach links verschiebt, bei linksdrehenden kleiner. Zur Best. des wirklichen $[\alpha]$ müßte man den Nullpunkt von Fall zu Fall feststellen. — *d-Alanin-Cu*, $[C_2H_4(NH_2) \cdot COO]_2Cu$, $[\alpha]$ in 2%ig. Lsg. im 1 dm Rohr = +9°, 1,5% = +10°, 1% = +12°, 0,5% = +20°, 0,25% = +36°, 0,125% = +48°. — *l-Tyrosin-Cu* in 0,07%ig. Lsg. im 2 dm Rohr. —85°. — *d-Tyrosin-Cu*, $[\alpha]$ = +85°. — *Glycyl-l-leucin-Cu*, $[C_8H_{15}O_3N_2]_2Cu$. $[\alpha]$ im 1 dm Rohr in 5%ig. Lsg. = +80°, 4,5% = +93°, 4% = +97°, 3,50% = +105°, 3,0% = +108,7°, 2% = +132°, 1% = +178°, 0,5% = +195°. — *Glycyl-d-leucin-Cu*, $[\alpha]$ in 3,35%ig. Lsg. = -99,5°, 1,75% = -154°, 0,80% = -182°. — *Glycyl-l-Leucin*, $[\alpha]$ im Hg-Quarzlicht mit dunkelblauem Lichtfilter in 5%ig. Lsg. = -39,6°. Beim Eindampfen u. Isolieren des Cu-Salzes erfolgt eine geringe Racemisation, weshalb das $[\alpha]$ bedeutend größer ist, wenn es nicht vorher aus der Lsg. isoliert wird. — *l-Leucylglycyl-l-Leucin*, $[\alpha]$ des Tripeptids in 1%ig. Lsg. = +10°. Das C u-S a l z dreht links. Die Vorschaltung von Lichtfiltern (Filterblau II Agfa, Isochinolin rot) verändert den absoluten Drehwinkel nicht wesentlich. — *d-Leucylglycin-Cu*, $[\alpha]$ in 2,59%ig. Lsg. = +20,5° (+22,4°), 1,29% = +26,4° (+27,1°), 1% = +27,0° (+28,0), 0,75% = +26,8°, 0,5% = +28° (+28°); bei den eingeklammerten Werten wurde ein rotes Lichtfilter vorgeschaltet. — *d,l-Leucyl-d-Glutaminsäure-Cu*, $[\alpha]$ in 2%ig. Lsg. = +207° (208°), 1,5% = +205° (+206,5°), 1% = +209° (212°), 0,5% = +200° (+202°), 0,25% = +204° (200°). Dieses Cu-Salz dreht nicht in umgekehrtem Sinn wie das Dipeptid. Auch *l-Leucyl-d-valin-Cu* u. *Glycyl-l-tyrosin-Cu* drehen gleichsinnig wie die Dipeptide. (Ztschr. physiol. Chem. 164. 37–49.)

GUGGENHEIM.

H. Thoms und F. A. Heynen, *Über die Haftfestigkeit von Phenoläthern an einer Äthylenbrücke*. Vff. führten Unterss. über die Haftfestigkeit von zwei Phenoläthern, die durch die Äthylengruppe miteinander verbunden sind, am *Eugenoläthylenäther* aus. Durch katalyt. Hydrierung mittels Pd auf $BaSO_4$ als Katalysator wurde die Allyl- in die Propylgruppe des Äthylendieugenols übergeführt. Der Hydrokörper krystallisierte in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, F. 101°. Durch Lsg. in Eg. u. Behandeln mit HNO_3 wurde der *Nitrokörper*, ein *Di(nitrohydroeugenol)äthylenäther*, gebildet, der aus verschiedenen Lösungsm. in verschiedener Form krystallisierte. Aus h. Eg. F. 167,5°. Zur Darst. der *Aminoverb.* wurde der mit Eg. angeschwemmte Nitrokörper in eine Lsg. von $SnCl_2$ in Eg., in die HCl-Gas eingeleitet war, eingetragen u. erwärmt. Die durch Zusatz von NaOH frei gewordene Base wurde sofort in das salzsaure Salz übergeführt. F. 245°. Es wurde festgestellt, daß die Nitro- bzw. Aminogruppe bei jedem Kern in die p-Stellung zur Methoxylgruppe eintritt. — Bei der Hydrierung der Allylgruppe des Di-(Eugenol)äthylenäthers mit metall. Na in alkoh. Lsg. trat ein Apfelsinengeruch als Folge einer teilweisen Aufspaltung auf. Eine Spaltung wird weder durch Laugen oder Basen in verschiedenen Konz. herbeigeführt (also im Organismus Sprengung der Äthylenbrücke wohl ausgeschlossen), wohl aber durch die Einw. von naszierendem H in alkal. alkoh. Lsg. Als Spaltprodd. resultierten ein Körper der Zus. $C_{12}H_{18}O_3$, ein *Äthylenglykol-(2-methoxy-4-propyl-1-phenyl)äther*, u. *m-Propylanisol*. Neben dieser Spaltung vollzog sich eine teilweise symmetr. Spaltung, bei welcher m-Propylanisol u. Äthylenglykol gebildet wurden;

letzteres wurde durch die für Glykol charakterist. Resorein- H_2SO_4 -Rk. nachgewiesen. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 211—20. Berlin, Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

Kenji Iwamoto, *Kondensation von Phenolaldehyden und ihren Äthern mit Methyläthylketon*. Aceton kondensiert sich in Ggw. von HCl mit Benzaldehyd u. Vanillin zu Verb. vom Typus $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot R$. Dagegen liefert *Methyläthylketon* in Ggw. von HCl mit Benzaldehyd Verb. $R \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ (Typus B), mit Vanillin Verb. $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot R$ (Typus C), in Ggw. von Alkali mit beiden Aldehyden die Verb. $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Typus A). Auf Grund dieser bekannten Tatsachen hat Vf. die Kondensation von Methyläthylketon mit verschiedenen aromat. Aldehyden untersucht. Alle 3 Kondensationsarten kommen vor. Die Verb. vom Typus A u. B können leicht unterschieden werden, denn nur letztere reagieren mit NaOCl wie folgt:

$$R \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 + 3 NaOCl = R \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2Na + CHCl_3 + 2 NaOH.$$

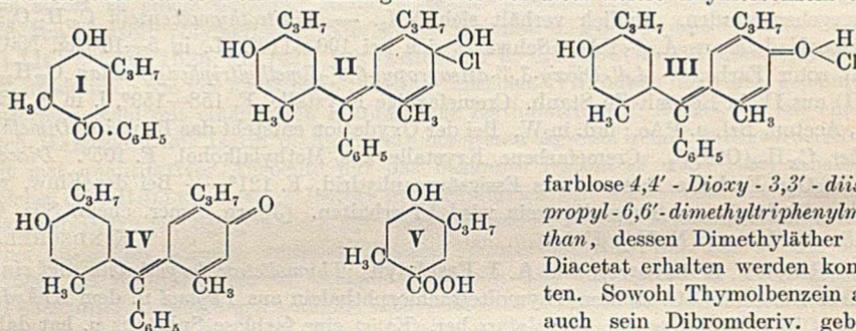
In Ggw. von HCl liefern *Protocatechualdehyd*, *Veratrumaldehyd*, *m-Oxy-* u. *m-Methoxybenzaldehyd* Verb. vom Typus B, *p-Oxybenzaldehyd* u. *Anisaldehyd* dagegen solche vom Typus B, u. zwar unabhängig vom molekularen Verhältnis, in dem man die Komponenten aufeinander wirken läßt. Daraus folgt, daß zur Aldehydgruppe m-ständiges OH oder OCH_3 die Bldg. des Typus C verursacht. In alkal. Medium liefern sämtliche Aldehyde Verb. vom Typus A.

Versuche. α -Methyl-3,4,3',4'-tetramethoxydistyrylketon, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Mischung des Ketons mit Veratrumaldehyd u. konz. HCl 6 Tage stehen lassen, schwarzviolett. Prod. mit verd. Alkali behandeln. Aus sdi. Bzl. (Kohle) + PAe. dunkelgelb, amorph. — α -Methyl-3,1,3',4'-tetraoxydistyrylketon, $C_{18}H_{16}O_5$. Ebenso aus Protocatechualdehyd. Schwarzviolett. Pulver aus Eg. + W. Liefert mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali das vorige. — [α -Methyl-p-methoxystyryl]-methylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Mischung des Ketons mit Anisaldehyd unter Kühlung mit HCl-Gas sättigen, über Nacht stehen lassen, alkalisieren, in Ä. aufnehmen. Kp.₁₂ 278—281°, Krystalle aus Ä.-PAe., F. 27,5—28°. *Oxim*, $C_{12}H_{15}O_2N$, Nadeln aus A., F. 126,5—128°. *Dibromid*, $C_{12}H_{14}O_2Br_2$, in Chlf. dargestellt, Krystalle aus Ä.-PAe., F. 70,5—71°. Erwärmt man das ungesätt. Keton mit NaOCl-Lsg. bis zur Beendigung der Chlf.-Entw., so erhält man durch Ansäuern die bekannte Säure $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, Krystalle aus verd. A., F. 154,5—155°. — *p-Methoxystyryläthylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Dieselben Komponenten mit stark verd. wss. NaOH 2 Tage schütteln. Schuppen aus Ä.-PAe., F. 58,5—59°. *Oxim*, $C_{12}H_{15}O_2N$, Nadeln aus A., F. 138—139°. *Dibromid*, $C_{12}H_{14}O_2Br_2$, Krystalle, F. 87,5°. — [α -Methyl-p-oxystyryl]-methylketon, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus p-Oxybenzaldehyd mit HCl-Gas oder konz. HCl. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 108,5—109,5°. Liefert mit CH_3J u. alkoh. KOH obigen Methyläther. *Oxim*, $C_{11}H_{13}O_2N$, F. 147—148°. *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_3$, Krystalle aus verd. A., F. 124—125°. — α -Methyl-m,m'-dimethoxystyrylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aus m-Methoxybenzaldehyd mit HCl-Gas. Aus Bzl. + PAe. gelb, amorph. — α -Methyl-m,m'-dioxystyrylketon, $C_{18}H_{16}O_3$. Aus m-Oxybenzaldehyd mit konz. HCl (6 Tage). Ziegelrotes Pulver aus Eg. + W. Liefert durch Methylierung das vorige. — 3,4-Methylendioxystyryläthylketon, $CH_2 < O_2 > C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Aus Piperonal mit verd. NaOH. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 101,5—102°. *Oxim*, $C_{12}H_{13}O_3N$, gelbe Krystalle aus A., F. 173° (Zers.). *Dibromid*, $C_{12}H_{12}O_3Br_2$, Krystalle aus Ä.-PAe., F. 93,5—94°. (Bull. chem. Soc. Japan 2. 51—57. Sendai, Univ.)

LINDENBAUM.

W. R. Orndorff und **H. T. Lacey**, *Thymolbenzein, 4-Oxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenon und einige ihrer Derivate*. Vff. stellten Thymolbenzein durch die Rk. zwischen Benzotrichlorid u. Thymol her. Gleichzeitig wurde 4-Oxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenon (I) erhalten. Wahrscheinlich reagiert das Benzotrichlorid zunächst mit 1 Mol. Thymol unter Bldg. von 4-Oxy-3-isopropyl-6-methyldiphenyldichlormethan,

das bei der Hydrolyse I liefert. Das Diphenyldichlormethanderiv. reagiert dann mit einem anderen Mol. Thymol, oder Benzotrichlorid mit 2 Moll. Thymol unter Bldg. des unbeständigen Chlorids der Carbinolform des Thymolbenzeins, das sich unmittelbar zum beständigen Hydrochlorid des Thymolbenzeins umlagert. Letzteres ist entweder ein Carbonium- (II) oder Oxoniumsalz (III). Es zersetzt sich beim Kochen mit W. oder verd. Alkali oder wenn es allein erhitzt wird u. gibt Thymolbenzein (IV). I wurde auch aus *Benzoylchlorid* u. Thymol nach FRIEDEL-CRAFTS gewonnen. Es liefert bei der Kalischmelze die Säure V. Thymolbenzein ist eine stark gefärbte Verb. u. muß daher eine chinoide Struktur haben. Es liefert mit Säuren Salze, hingegen wird Ammoniak nicht aufgenommen. Erhalten wurde das Na-Salz, der Methyläther u. dessen Hydrochlorid. Beim Bromieren entsteht *Dibromthymolbenzein*, wodurch die Verb. saurer u. ein beständiges Hydrochlorid nicht mehr gebildet wird. Das Dibromderiv. absorbiert trockenes Ammoniak. Verss. zur Darst. des farblosen Carbinols oder seiner Derivv. mißlingen. Bei der Red. liefert Thymolbenzein das



farblose 4,4'-Dioxy-3,3'-diisopropyl-6,6'-dimethyltriphenylmethan, dessen Dimethyläther u. Diacetat erhalten werden konnten. Sowohl Thymolbenzein als auch sein Dibromderiv. geben

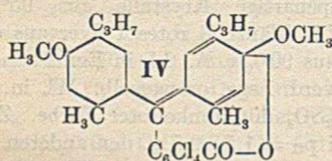
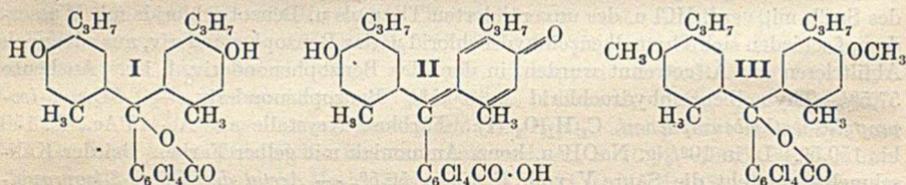
Farbenumschläge. Da sie aber in W. unl. sind, mußten die p_H -Zahlen, bei denen der Farbenumschlag eintrat, in 50%ig. alkoh. Lsg. elektrometr. bestimmt werden.

Versuche. Rk. von *Benzotrichlorid* mit *Thymol*. 2 g-Moll. geschmolzenes Thymol wurden unter Rühren in ein Gemisch von 2 Moll. Zinnchlorid u. 1,03 Mol. Benzotrichlorid getropft. Dann wurde 15 Stdn. auf 60–65° erhitzt. Nach Entfernen des $SnCl_4$ mit verd. HCl u. des unveränderten Thymols u. Benzotrichlorids mit Wasserdampf schieden sich Thymolbenzeinhydrochlorid u. das Benzophenonderiv. aus, die nach Abfiltrieren mit Ä. getrennt wurden, in dem das Benzophenonderiv. l. ist. Ausbeute 57,5% Thymolbenzeinhydrochlorid u. 20,5% Benzophenonderiv. — *4-Oxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_2$ (I). Farblose Krystalle aus Ä. + PAe., F. 150 bis 150,5°. L. in 10%ig. NaOH u. konz. Ammoniak mit gelber Farbe. Bei der Kalischmelze entsteht die Säure V vom F. 156–156,5°. — *Acetat des 4-Oxy-3-isopropyl-6-methylbenzophenons*, $C_{17}H_{17}O_2(COCH_3)$. Schuppenartige Krystalle aus 95%ig. Methanol, F. 73°. — *Thymolbenzein*, $C_{27}H_{30}O_2$ (IV). Glänzend rotes Pulver aus dem Hydrochlorid mit 2–3%ig. wss. NaOH. F. 184° aus 90%ig. A. Ll. in Eg., Methanol u. Aceton, l. in Ä. u. Bzl. Konz. Lsgg. sind rot, verd. Lsgg. orange-gelb. Wl. in wss. NaOH mit blauer Farbe. L. in warmer konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe. Zeigt 2 Farbenumschläge: Einen von Rot nach Gelb bei $p_H = 1,5$ –2,5 u. den anderen von Gelb nach Blau bei $p_H = 7,6$ –9. Nimmt in trockenem Zustande kein NH_3 auf, hingegen 2 Mol HCl, von denen das eine im Exsiccator über KOH abgegeben wird. *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{30}O_2 \cdot HCl$ (II u. III). Zers.-Punkt 225–235°, l. in A., Eg. u. Aceton; II. in Bzl., unl. in W. Die Lsgg. sind dunkelrot. Hydrolysiert beim Kochen mit W. *Sulfat* $C_{27}H_{30}O_2 \cdot H_2SO_4$. F. 242–243°. *Perchlorat* $C_{27}H_{30}O_2 \cdot HClO_4$. Zers.-Punkt 265–272°. Die Lsgg. sind rot. *Na-Salz*. Aus IV u. Na-Äthylat. Dunkelblaue Nadeln mit Bronzschimmer. Enthält 2 Mol Krystallwasser. F. oberhalb 310°. Lsgg. in absol. A., Methanol u. Aceton sind blau; diese Farbe geht beim Verdünnen mit dem trockenen

Lösungsm. in grün u. gelb über. Wl. in Ä., Äthylacetat u. Chlf. mit orangegelber Farbe, in PAe. u. CCl_4 mit hellgelber Farbe. Wl. in W. mit hellblauer Farbe, die aber beim Stehen verschwindet unter gleichzeitiger Ausscheidung von IV. — *Thymolbenzeinmethyläther*, $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}(\text{OCH}_3)$. Darst. in Aceton u. K_2CO_3 mit Methyljodid. Orange Krystalle, F. 132—133°. Lsgg. in Aceton, Ä., Bzl. u. A. sind gelb. Absorbiert 3 Mol HCl, von denen 2 über KOH abgegeben werden. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, F. 85 bis 95° im geschlossenen Rohr. Die Lsgg. in A. u. Aceton sind rot. *Acetat* $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot (\text{COCH}_3)$. Orangefarbene Nadeln, F. 143—144° aus Ä. + PAe. — *Dibromthymolbenzein* $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Br}_2$. Durch Bromieren von Thymolbenzein in Ameisensäure + Eg. entsteht die Dibromverb. mit 1 Krystallameisensäure in roten Krystallen vom F. 96—97°. Die Ameisensäure wurde durch Kochen mit W. entfernt. F. der reinen Dibromverb. 89—90°. Lsgg. in Aceton, Ä. u. A. sind orange oder orangerot. Wl. in 5—10% ig. wss. NaOH u. konz. Ammoniak mit blauer Farbe. Der Farbenumschlag von Gelb zu Blau liegt bei $\text{pH} = 5,6-7,2$. Absorbiert ca. 2,5 Mol HCl, die aber über KOH vollkommen abgegeben werden. Ähnlich verhält sich NH_3 . — *Dinitrothymolbenzein* $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$. Gelbe Nadeln aus Ä. + PAe. Schwärzt sich bei 100—110°. L. in 5—10% ig. NaOH mit roter Farbe. — *4,4'-Dioxy-3,3'-diisopropyl-6,6'-dimethyltriphenylmethan* $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (VI) aus IV in Eg. mit Zn-Staub. Cremefarbige Krystalle, F. 158—159°, l. in A., Eg., Ä., Aceton, Bzl. u. PAe.; unl. in W. Bei der Oxydation entsteht das Benzein. *Dimethyläther* $\text{C}_{27}\text{H}_{30}(\text{OCH}_3)_2$. Cremefarbene Krystalle aus Methylalkohol, F. 105°. *Diacetat* $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Farblose Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. 121°. — Bei der Einw. von *Phenylhydrazin* auf Thymolbenzein wird VI erhalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 818—26. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

Ralph T. K. Cornwell und A. J. Esselstyn, *Thymoltetrachlorphthalein und einige seiner Derivate*. Vff. stellten Thymoltetrachlorphthalein aus *Thymol* u. dem *Anhydrid* bzw. *Chlorid* der *Tetrachlorphthalsäure* her. Es ist eine farblose Substanz u. hat daher lactoide Struktur (I). Es ist aber tautomer, so daß farbige Derivv. der chinoiden Form II als auch farblosen lactoiden Form erhalten werden konnten. Thymoltetrachlorphthalein wirkt als Indicator u. schlägt von farblos nach blau bei $\text{pH} = 9,2-10,0$ um. Ebenso schlägt Dibromthymoltetrachlorphthalein von farblos in blau bei $\text{pH} = 8,4$ bis 8,8° um.



Versuche. *Thymoltetrachlorphthalein*, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Cl}_4$ (I). Durch Kondensation 1 Mol. *Tetrachlorphthalsäureanhydrid*, 2,1 Mol *Thymol* in Ggw. von 0,6 Mol. rauchenden SnCl_4 bei 108—113° (68 Stdn., Ausbeute 12%) oder aus 1 Mol *Tetrachlorphthalsäuredichlorid*, 2,25 Mol *Thymol* u. 1 Mol SnCl_4 auf dem Wasserbad

(2 Stdn.; Ausbeute 34,6%). Daneben entsteht eine in Alkali unl. Verb., wahrscheinlich *Dithymoltetrachlorphthalat*. I bildet farblose Nadeln aus Bzl. mit 1 Krystallbzl. vom F. 266°. Ll. in Aceton u. A., wl. in Eg., swl. in Bzl.; unl. in W. u. Ä. L. in Alkali mit blauer Farbe. *Na-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Na}$. Dunkelgraue Aggregate aus absol. Methanol. Hydrolysiert in W. *Di-Na-Salz*. Schwarze, sehr hygroskop. Aggregate. Die Lsgg. sind blau. *Ba-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Ba}$. Schwarze Aggregate, ll. in A. mit grünlichblauer Farbe, wl. in Aceton mit gelblichgrüner Farbe. *Pb-Salz*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Pb}$. Gelbbraunes

Salz. Wl. in Ä. u. Aceton mit gelber Farbe. *Diacetat*, $C_{32}H_{30}O_6Cl_4$. Krystalle aus Ä., F. 184—185°. *Dibenzoat*, $C_{42}H_{34}O_6Cl_4$. Prismen aus A., F. 177—178°. *Bisphenylcarbamat*, $C_{42}H_{38}O_6N_2Cl_4$. Aus dem Phthalein mit Phenylisocyanat (105°, 3 Stdn.). Nadeln aus Bzl., F. 234—235°. *Dimethyläther*, $C_{28}H_{24}O_2Cl_4(OCH_3)_2$. Aus dem Phthalein mit Methyljodid + Na-Methylat. Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 208—210°. Hydrolysiert nicht beim Kochen mit 10%ig. NaOH. Die Lsgg. sind gelb. U. Mk. erscheinen die gelben Krystalle des Dimethyläthers als farblos mit gelber Oberflächenfarbe. Dies ist, ebenso wie die gelbe Farbe der Lsgg., wahrscheinlich durch die Ggw. kleiner Mengen der chinoiden Form (IV) neben der lactoiden (III) verursacht. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 826—30. Ithaca [N. Y.], Univ.)

KINDSCHER.

A. Hantzsch und W. Kröber, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsalze*. Für Dimethylisatin hat HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 56. 2116; C. 1923. III. 1412) bewiesen, daß das Ag-Salz mit Benzoylchlorid primär ein O-Benzoylderiv. liefert, welches schon durch Spuren W. verseift wird, u. daß sich das so gebildete Isatinenol sofort zu einem dimeren Isatoid u. nicht, wie HELLER behauptete, zu einem trimeren „Isatol“ polymerisiert. Nun wollen HELLER u. FUCHS (Journ. prakt. Chem. [2] 110. 285; C. 1925. II. 1431) aus Isatinsilber u. C_6H_5COCl Prodd. erhalten haben, welche sie nach wie vor als trimere „Isatole“ ansehen. Vff. haben die Verss. genannter Autoren sowohl mit einem nach HELLER aus Isatinnatrium u. $AgNO_3$ als mit einem nach HANTZSCH aus Isatin u. Ag-Acetat bereiteten Ag-Salz genau nachgearbeitet u. mit fast quantitativer Ausbeute nur das bekannte Isatoid (F. 175—178°) erhalten, welches dem HELLERSchen „ β -Isatol“ überaus ähnlich ist. Auch Verss. zur Isolierung des „ α -Isatols“ (F. 194°), welche mit einem besonders reinen, kristallisierten Isatinsilber ausgeführt wurden, verliefen negativ. Wurde das Rk.-Prod. mit w. Eg. ausgezogen, so resultierte ein wl. orangerotes Prod., das, aus Pyridin + W. umgefällt, bei 238° unter Aufschäumen schmolz, wiedererstarre u. bei ca. 255° von neuem schmolz u. ein Anthranilsäurederiv. ist. Extrahierte man das Rk.-Prod. mit sd. A., so wurden ein gelbes Prod. vom F. 215—218°, ll. in Bzl., u. ein orangerotes Prod. vom F. gegen 226° (Zers.), wl. in Bzl., erhalten. — Aus diesen Verss. folgt, daß die „Isatole“ HELLERS nicht existieren, daß „ β -Isatol“ offenbar ein durch Isatin verunreinigtes, daher die Indopheninkr. zeigendes Isatoid u. „ α -Isatol“ ein Umlagerungsprod. des letzteren ist. — Bzgl. der Einw. von C_6H_5COCl auf Isatinnatrium sind die von HELLER, LAUTH u. FUCHS (Journ. prakt. Chem. [2] 113. 227; C. 1926. II. 1146) mitgeteilten Tatsachen richtig, aber von Vff. schon viel früher (als Berichtigung der in der Dissert. von FUCHS enthaltenen irrigen Angaben) erkannt, allerdings noch nicht veröffentlicht worden. Den *N-Benzoylisatinsäureester* haben Vff. aus benzoylisatinsäurem Ag u. C_2H_5J dargestellt. *N-Benzoylisatinsäureamid* wird besser u. reiner als nach FUCHS durch Sättigen der alkoh. Lsg. des Esters mit NH_3 erhalten, zeigt sofort F. 218° u. wird von Alkali glatt in NH_3 , benzoesaures u. isatinsaures Salz gespalten. Bisweilen entsteht aus dem Ester u. NH_3 eine Verb. vom F. 224°, die sich ohne NH_3 -Entw. in Alkali löst, nach Ausfällen F. ca. 231° zeigt u. vielleicht β -Phenyl- δ -oxychinazolin ist, gebildet durch Übergang obigen Amids in Benzoylanthranilsäureamid u. Ringschluß durch H_2O -Abspaltung. Benzoylisatinsäure u. ihre Derivv. zeigen „Solvatochromie“, denn ihre Lsgg. in Bzl., Xylol, Chlf. u. Acetyltetrachlorid sind intensiv, in Eg., Essigester u. Acetonitril schwächer gelb. — Zur Einw. von $Cl-CO_2C_2H_5$ auf Isatinnatrium werden einige Bemerkungen angefügt. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 126—36. Leipzig, Univ.)

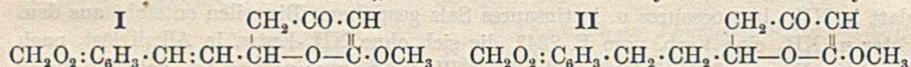
LINDENBAUM.

Emil Abderhalden und Richard Haas, *Beitrag zur Kenntnis der Struktur von Aminosäuren, Polypeptiden und verwandten Verbindungen*. (Vgl. Ztschr. physiol. Chem. 155. 196; C. 1926. II. 1286). Die aus W. kryst. Aminosäuren entsprechen der bipolaren Formel $+H_3N-R-COO-$ (I), die aus A. kryst. der Aminocarboxylformel $H_2N-R-COOH$ (II). Das Absorptionsvermögen der Lsg. von Glykokoll, in 0,5-n.

NaOH, ist nicht sofort konstant, sondern zeigt eine allmähliche Zunahme, welche nach 2 Tagen zum Stillstand kommt. Die Umlagerung nach dem Schema: $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})_2$ vermag diese Absorptionsänderung nicht zu erklären, da diese auch bei der *Aminoisobuttersäure*, bei welcher eine solche Umlagerung unmöglich erscheint, auftritt u. dabei opt. aktiven Aminosäuren die Absorptionsänderung im Zusammenhang mit der Racemisation stehen müßte, was nicht der Fall ist. *d*- u. *l*-*Aminobuttersäure* zeigen in alkal. Lsg. anfangs die gleiche Absorption, während bei den freien Aminosäuren die Absorptionskurven einen großen Unterschied aufweisen. Der Vergleich der Absorptionskurven von $\frac{1}{5}$ -n. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ ergibt eine Abnahme der Absorption bei der Salzbdg. Das *Betain* dagegen zeigt dieselbe Absorption wie sein Chlorhydrat. Die Salzbdg. allein kann also nicht für die Absorptionzunahme verantwortlich sein. Die Polypeptide geben bei der Salzbdg. keine bedeutende Absorptionserhöhung. Bei *Alanylalanin* tritt überhaupt keine Änderung auf. Bei *Glycyl-d,l-leucin* u. *d,l-Leucylglycylglycin* liegen die Kurven nahe beieinander u. schneiden sich, so daß in einem Teil des Spektrums das „Salz“ stärker absorbiert als das Polypeptid u. in einem anderen Teil umgekehrt. Alle diese Verhältnisse finden eine Erklärung in der Annahme eines Übergangs der bipolaren Form I oder des inneren Salzes $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COO}$ in die Aminocarboxylform II. In den Polypeptiden ist hauptsächlich Form II vorhanden, weshalb sich auch die Polypeptide besser chlorieren lassen als die Aminosäuren u. einen niedrigeren F. zeigen. Sehr groß sind die Unterschiede beim *Kreatin* u. *Kreatinin* u. beim Vergleich von 2 Mol. Glycin u. 1 Mol. Glycylglycin, dagegen ist der Unterschied viel kleiner beim Übergang des Dipeptids in das Anhydrid. Einen direkten Nachweis der bipolaren Struktur durch eine opt. Orientierung der Moleküle zur Strombahn ließ sich nicht erbringen, indem Lsgg. von Aminosäuren u. Polypeptiden beim Durchgang eines bis 150 V gespannten Stromes keine Änderung der Refraktion aufwiesen. Lsgg. von Aminosäuren reagieren mit frisch gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_3$, was sich durch eine Erhöhung der Absorption ausdrückt, wenn man wenig frisch gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Glykokollsg. in Rk. bringt. Die reagierenden Fe-Mengen sind so gering, daß sie sich mit den üblichen Rkk. nicht nachweisen lassen. (Ztschr. physiol. Chem. 164. 1—9.)

GUGGENHEIM.

W. Borsche, *Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel*. III. Über die katalytische Hydrierung des *Methysticins*. (II. vgl. BORSCHÉ u. ROTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54. 2229; C. 1921. III. 1431.) *Methysticin* (I) läßt sich katalyt. nicht direkt zur Tetrahydroverb. reduzieren; es entsteht die von GOEBEL (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 115; C. 1922. III. 145) beschriebene Dihydroverb. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus den Befunden von MURAYAMA u. SHINOZAKI (Journ. pharmac. Soc. Japan 1925. Nr. 520. 3; C. 1925. II. 2062), über die Konst. des *Methysticins*. Bei der Hydrie-

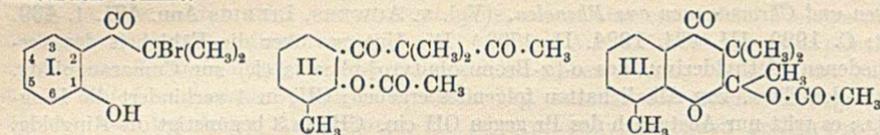


rung muß das *Dihydromethysticin* (II) entstehen, während das aus *Methysticin* durch Alkali entstehende *Isomethysticin* $\text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ u. dessen Verseifungsprod. *Methysticinsäure* (besser als *Isomethysticinsäure* zu bezeichnen) sich glatt zur Tetrahydroverb. reduzieren lassen. *Tetrahydromethysticin* selbst ist bisher nicht bekannt. — *Dihydromethysticin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Aus *Methysticin* in A. mit Wasserstoff u. Pd-Kolloid. Nadelchen aus verd. Methanol. F. 114°. — *Tetrahydromethysticol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Ebenso aus *Methysticol*. Kp.₁₃ 183—184°, erstarrt zu einer Krystallmasse, F. 28°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Nadeln aus A. — ω -*Benzyltetrahydromethysticol*, *Phenyl-1-methylendioxyphenyl-7-heptanon-3*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Das aus *Tetrahydromethysticol* mit Benzaldehyd u. NaOH in A. erhaltene Prod. wird katalyt. reduziert. Kp.₃ 125

bis 127°, Krystalle aus PAc., F. 40—41°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 982—84. Frankfurt a. M., Univ.) OSTERTAG.

K. v. Auwers, H. Baum und H. Lorenz, Weiteres über die Bildung von Cumaranonen und Chromanonen aus Phenolen. (Vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 421. 1. 439. 132; C. 1920. III. 624. 1924. II. 1796.) Die Unterss. über die Fähigkeit der verschiedenen Methylderivv. des *o*-[α -Bromisobutyro]-phenols (I.) zur Cumaranonbildung unter der Einw. von Alkali hatten folgendes ergeben: CH₃ in 4 verhindert die Ringbildung; es tritt nur Austausch des Br gegen OH ein. CH₃ in 3 begünstigt die Ringbildung so stark, daß das Keton selbst noch nicht gefaßt werden konnte. CH₃ in 5 nimmt eine Mittelstellung ein; es nähert sich zwar mehr dem in 4 als dem in 3, wirkt aber weit schwächer, so daß es sich im Wettbewerb mit einem CH₃ in 3 nicht zur Geltung bringen kann. Daher konnte auch das 3,5-Dimethylketon wegen starker Neigung zur Ringbildung noch nicht erhalten werden. Um auch die Wrkg. eines 6-ständigen CH₃ kennen zu lernen, wurde versucht, das 6-Methyl- u. 4,6-Dimethylderiv. von I. darzustellen. Da aber die Kondensation von α -Bromisobutyrylbromid mit den betreffenden Phenoläthern wegen komplexen Rk.-Verlaufs nicht zum Ziel führte, wurden zunächst nach dem FRIESSCHEN Verf. die entsprechenden *o*-Isobutyrophenole dargestellt. — Das *o*-Isobutyro-*asymm.* *m*-xylenol besitzt auffallende Eigg.; es ist fast unl. in 2-n. NaOH u. reagiert nicht mit CO-Reagenzien, selbst nicht mit dem kräftigen *p*-Nitrophenylhydrazin. Obwohl auch andere *o*-Isobutyrophenole nach dieser Richtung träge reagieren, war eine solche Resistenz noch nicht beobachtet worden. Das gewünschte α -Bromketon wurde zwar nicht rein erhalten, war aber zu weiteren Umsetzungen geeignet. Mit sd. konz. KOH liefert es nur sehr wenig einer cycl. Verb., welche an ihren Eigg. (keine FeCl₃-Rk., tiefer Kp.) als 2,2,5,7-Tetramethylcumaranon erkannt wurde. Als Hauptprod. entsteht anscheinend *o*-[α -Oxyisobutyro]-*asymm.* *m*-xylenol (nicht rein erhalten, l. in Alkali, indigblaue FeCl₃-Rk.). Das CH₃ in 4 wirkt also in bekannter Weise dem Ringschluß entgegen, u. das CH₃ in 6 schwächt diesen Einfluß nur wenig ab. Mit Diäthylanilin geht das Bromketon wie in früheren Fällen in 3,6,8-Trimethylchromanon über; hier ist die Ausbeute besser. — *o*-Isobutyro-*o*-kresol liefert mit sd. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat das n. Acetylderiv. In Ggw. von einigen Tropfen konz. H₂SO₄ tritt dagegen noch ein weiteres Acetyl in das Mol. ein. Die Verb. wird schon von k. verd. Lauge in *o*-Homosalicylsäure (IV.; F. 163—164°, violette FeCl₃-Rk.) u. Methylisopropylketon (Semicarbazon, F. 112°; *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 105°) gespalten, so daß für sie in erster Linie Formel II. in Frage kommt. Nach den Unterss. von WITTIG (LIEBIGS Ann. 446. 161; C. 1926. I. 1410) ist jedoch auch Formel III. möglich. — Das α -Bromderiv. obiger Monoacetylverb. (nicht rein erhalten) reagiert mit alkoh. KOH lebhaft. Verd. man nach einiger Zeit mit W., so bleibt nur eine geringe Menge ungel., welche sich durch Kp. u. spektrochem. Verh. als 2,2,7-Trimethylcumaranon erweist. Alkalil. Hauptprod. ist anscheinend *o*-[α -Oxyisobutyro]-*o*-kresol (nicht rein erhalten, Kp.₁₂ 142—152°, violette FeCl₃-Rk.). Mit Diäthylanilin liefert die Bromverb. mit mäßiger Ausbeute 3,8-Dimethylchromanon. — Aus diesen Verss. folgt, daß CH₃ in 6 (Formel I.) ähnlich, aber schwächer wirkt wie CH₃ in 4, denn es vermag den Ringschluß nicht völlig zu verhindern. — Um die Wrkg. eines negativen Substituenten kennen zu lernen, wurde das *o*-Isobutyro-*p*-chlorphenol dargestellt. Es ist physikal. u. im Verh. gegen CO-Reagenzien dem *o*-Isobutyro-*p*-kresol (vgl. Versuchsteil) ähnlich. Das auch hier nicht rein erhaltene α -Bromderiv. liefert mit alkoh. KOH hauptsächlich das entsprechende α -Oxyderiv., außerdem wenig 2,2-Dimethyl-5-chlorcumaranon. Das Cl in 4 wirkt also wie CH₃ an gleicher Stelle, aber schwächer, u. steht etwa auf einer Stufe mit CH₃ in 6. — Aus weiteren Einzelverss. ist hervorzuheben, daß der Furanring im 5,7-Dimethylcumaranon nicht von Semicarbazid, wohl aber von *p*-Nitrophenylhydrazin aufgespalten wird. Die Verb. schließt sich darin den anderen im Heteroring nicht alkylierten Cumaranonen an (vgl. v. AUWERS u. AUFFENBERG, Ber. Dtsch.

chem. Ges. 52. 94; C. 1919. I. 458). Nur das 4,6-Dimethylderiv. widersteht der Wrkg. jenes Hydrazins, worin wieder der Einfluß der Stellung der Substituenten klar zum Ausdruck kommt.



Versuche. Es wurde versucht, aus p-Chlorphenolmethyl-

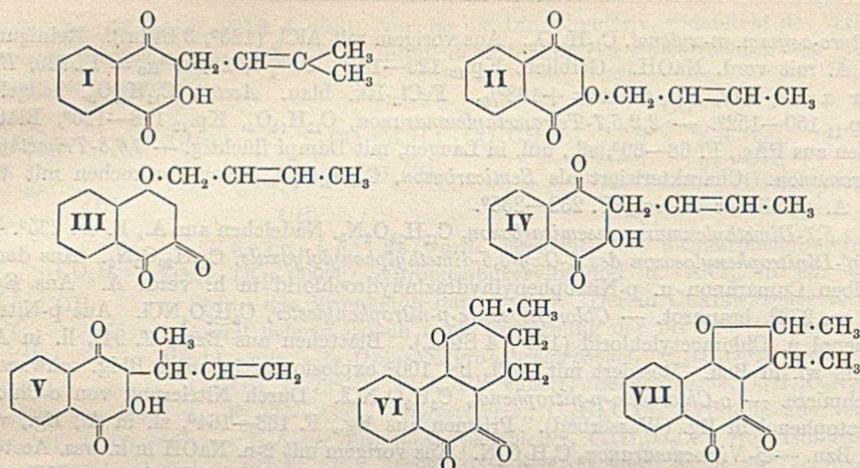
äther (Kp. 200°), α -Bromisobutyrylbromid u. AlCl_3 in sd. CS_2 (2 Stdn.) das Bromketon darzustellen. Der in CLAISENScher KOH I. Anteil lieferte jedoch nach Entfernung der bis 110° (18 mm) sd. Prodd. nur o-[α -Oxyisobutyro]-p-chlorphenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$, gelbliche Blättchen aus verd. CH_3OH , F. 73°, ll. FeCl_3 -Rk. violett. Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$, Nadeln aus verd. A., F. 233—239°. Diacetylderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$, Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 65—66°. — Isobuttersäure-p-chlorphenylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus Isobuttersäure, p-Chlorphenol u. POCl_3 . Kp.₁₁ 120°, Blättchen aus verd. A., F. 29°. — o-Isobutyro-p-chlorphenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Durch längeres Erhitzen des vorigen mit AlCl_3 auf 110°. Reinigung über das in starker NaOH wl. gelbe Na-Salz. Kp.₂₀ 130°, D.₄²⁰ 1,192, n_{D}^{20} _{He} = 1,5521, $E\Sigma$ für α = +1,20, für γ - α = +101%. FeCl_3 -Rk. violett. — Bromderiv. In CS_2 am Sonnenlicht. Dickes, gelbes Öl. — 2,2-Dimethyl-5-chlorcumaranon, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Aus vorigem am besten mit k. alkoh. KOH, dann mit W. verd. Kp.₂₀ 120°, Blättchen aus verd. A., F. 67—68°, D._{99,6}^{99,6} 1,1484, $n_{\text{H}_0}^{99,6}$ = 1,52238, $E\Sigma$ für α = +1,49, für γ - α = +102%. Reagiert kaum mit Semicarbazid. — Das alkal. Filtrat liefert mit Säure obiges o-[α -Oxyisobutyro]-p-chlorphenol. — Isobuttersäure-o-kresylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Darst. analog. Stark lichtbrechend, äth. riechend, Kp.₁₅ 112°, D.₄²⁰ 1,001, n_{D}^{20} _{He} = 1,4911, $E\Sigma$ für α = +0,27, für γ - α = +11%. — p-Isobutyro-o-kresol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus vorigem mit AlCl_3 bei 100—110°. Gleichzeitig gebildete o-Verb. mit Wasserdampf abtreiben. Kp.₁₂ 182°, Blättchen aus Bzl., F. 122°, ll. in A., Ä., wl. in h. W. Keine FeCl_3 -Rk. — o-Isobutyro-o-kresol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Destillat in Ä. aufnehmen, mit NaOH ausziehen, wieder fällen, mit konz. NaOH gelbes Na-Salz abscheiden. Grünlichgelbes Öl, D.₂₀²⁰ 1,047, n_{D}^{20} _{He} = 1,5368, $E\Sigma$ für α = +1,11, für γ - α = +101%. FeCl_3 -Rk. violett. — Acetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Kp.₁₂ 152—154°, D.₄²⁰ 1,074, n_{D}^{20} _{He} = 1,5136, $E\Sigma$ für α = +0,58, für γ - α = +34%. Bromderiv., dickes, gelbliches Öl. — β,β -Dimethyl-[2-acetoxy-3-methylbenzoyl]-acetone (II.) oder 2,3,3,8-Tetramethyl-2-acetoxychromanon (III.), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, hexagonale Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 64—65°, Kp.₁₅ 162—165°. — 2,2,7-Trimethylcumaranon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₀ 102°, Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 67—68,5°, D.₄^{100,6} 1,0010, $n_{\text{H}_0}^{100,6}$ = 1,50668, $E\Sigma$ für α = +1,85, für γ - α = +104%. Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$; bildet sich sehr träge; Kryställchen aus A., F. ca. 240°. — 3,8-Dimethylchromanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Nach 5-std. Kochen mit Diäthylanilin mit H_2SO_4 1:2 neutralisieren. Kp.₁₈ 145°, hexagonale Tafeln aus Lg., F. 65—66°, ll. Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, krystallin. aus A., F. ca. 220°. — (Mit R. Hess.) o-Isobutyro-p-kresol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Schon früher (LIEBIGS Ann. 408. 251 [1915]) kurz beschrieben. Aus Isobuttersäure-p-kresylester mit AlCl_3 (140—150°, 4—5 Stdn.). Kp.₁₀ 115—125°. Reinigung über das Semicarbazon, welches mit k. konz. HCl zerlegt wird. Süßlich riechend, Kp.₁₀ 124—125°, Kp. 250—251°, wl. in 2-n. NaOH. FeCl_3 -Rk. violett. — Die Darst. der folgenden Derivv. erfordert 1 bis mehrere Tage. Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, Nadelchen oder derbe Krystalle aus Essigester, F. 193—194°, l. in verd. NaOH, mit starker Lauge Fällung des Na-Salzes Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. CH_3OH oder Bzl., F. 149—150°. Phenylhydrazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, perlmutterglänzende Blättchen aus Bzl., F. 126,5—127,5°, ll. in A., Eg., wl. in Ä., Bzl. — Isobuttersäure-*asymm. m-xylenylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, gelblich, Kp. 245°. — o-Is

butyro-asy. m-xylol, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus vorigem mit $AlCl_3$ (120°, 3 Stdn.). Reinigung in Ä. mit verd. NaOH. Gelblich, Kp.₁₃ 129—131°, D.₄²⁰ 1,028, $n_{D_0}^{20} = 1,5729$, E_D^{20} für $\alpha = +1,12$, für $\gamma - \alpha = +108\%$. $FeCl_3$ -Rk. blau. *Acetat*, $C_{14}H_{18}O_3$, hellgelb, Kp.₁₄ 150—152°. — *2,2,5,7-Tetramethylcumaranon*, $C_{12}H_{14}O_2$, Kp.₁₃ 118—120°, Blättchen aus PAe., F. 68—69°, sl., unl. in Laugen, mit Dampf flüchtig. — *3,6,8-Trimethylchromanon*. Charakterisiert als *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, nach Auskochen mit W. u. A. gelbliches Pulver, F. 232—235°.

5,7-Dimethylcumaranonsemicarbazon, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, Nadelchen aus A., F. ca. 235°. — *p,p'-Dinitrophenylsazon des 2-Oxy-3,5-dimethylphenylglyoxals*, $C_{22}H_{20}O_5N_6$. Aus demselben Cumaranon u. p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in h. verd. A. Aus Eg., F. ca. 270°, braunrot. — *Chloressigsäure-p-nitrophenylester*, $C_8H_6O_4NCl$. Aus p-Nitrophenol u. Chloracetylchlorid (135°, 4 Stdn.). Blättchen aus Bzn., F. 94°, ll. in A., Bzl., wl. in Bzn. Reagiert mit $AlCl_3$ bei 100° explosionsartig unter Bldg. schwarzer Schmiere. — *o-Chloraceto-p-nitrophenol*, $C_8H_6O_4NCl$. Durch Nitrierung von o-Chloracetophenol in Eg. (Wasserbad). Prismen aus Eg., F. 163—164°, zl. in A., Eg., wl. in Bzn. — *5-Nitrocumaranon*, $C_8H_6O_4N$. Aus vorigem mit 2-n. NaOH in k. wss. Aceton bis zur bleibenden alkal. Rk., nach Entfernung des Acetons u. Zusatz von HCl mit Dampf übertreiben. Tafeln aus Schwerbzn., F. 152°, zl. in A., wl. in Bzn. Ausbeute sehr gering. — *Diphenylessigsäure-p-kresylester*, $C_{21}H_{18}O_2$. Darst. wie üblich. Nadeln aus A., F. 76°. Gab beim Erhitzen mit $AlCl_3$ alkaliunl. Öl, dieses mit CH_3OH Flocken, isomer mit dem Ester oder 2 H weniger enthaltend. — *Dibenzylessigsäure-p-kresylester*, $C_{23}H_{22}O_2$, Prismen aus CH_3OH , F. 78—79°. Gab mit $AlCl_3$ alkaliunl. Öl. — *Chloressigsäure-o-diphenylester*, $C_{14}H_{11}O_2Cl$. Aus Chloressigsäure u. o-Oxydiphenyl (3 Stdn. kochen). Gelblich, Kp.₂₀ 198—200°. — *Verb. C₂₃H₂₀O₄*. Aus vorigem mit $AlCl_3$ bei 130° (15 Min.) in geringer Menge. Nadelchen aus Eg., F. ca. 275°, swl., unl. in Laugen, von doppeltem Mol.-Gew. wie das erwartete Phenylcumaranon. H_2SO_4 -Lsg. gelb. (Journ. prakt. Chem. [2] 115. 81—106. Marburg, Univ.) LB.

Louis F. Fieser, *Die Alkylierung des Oxynaphthochinons*. III. *Eine Synthese des Lapachols*. (II. vgl. S. 1162.) Um die von HOOKER (Journ. chem. Soc., London 69. 1355 [1896]) angenommene Formel des Lapachols (I) nachzuprüfen, synthetisierte Vf. eine Verb. dieser Konst. durch Einw. von γ,γ -Dimethylallylbromid (*Isoprenhydrobromid*) auf das *Ag-Salz des Oxynaphthochinons* u. fand, daß sie mit Lapachol ident. war. Daneben entstand das n. Alkylierungsprod., das 2-[γ,γ -Dimethylalloxy]-1,4-naphthochinon. Um die Synthese sicherzustellen, die Ausbeuten in der Lapacholreihe aber sehr gering waren, studierte Vf. die Crotonylierung des Oxynaphthochinons, u. die Umlagerung der gebildeten Prodd. Bei Einw. von *Crotylbromid* auf das *Ag-Salz des Oxynaphthochinons* entstanden die O-Äther II u. III u. ein saures Isomeres, für das die Formeln IV u. V in Betracht kamen, je nachdem, ob eine direkte C-Alkylierung oder eine CLAISEN-Umlagerung eingetreten war. Die Prüfung der Verbb. II u. III ergab, daß sie beide nach V umlagern, das als isomer dem Alkylierungsprod. befunden wurde. Das Alkylierungsprod. muß demnach Formel IV haben. Die Möglichkeit einer Stereoisomerie ist dadurch ausgeschlossen, daß IV u. V in Ggw. saurer Kondensationsmm. verschiedene Prodd. geben. So liefert IV bei Einw. von konz. H_2SO_4 ein Gemisch des *Methyl-o-chromanchinons* (VI) mit dem *p*-Isomeren, während V unter ähnlichen Bedingungen das *Dimethyl-o-cumaranchinon* (VII) ergibt. Da das C-Alkylierungsprod., das bei der Einw. von *Crotylbromid* entsteht, ein Prod. der direkten C-Alkylierung ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch das nach obiger Synthese erhaltene Lapachol das n. Prod. u. nicht das Prod. einer CLAISEN-Umlagerung ist. Dies geht auch aus einem Vergleich der FF. der Verbb. hervor.

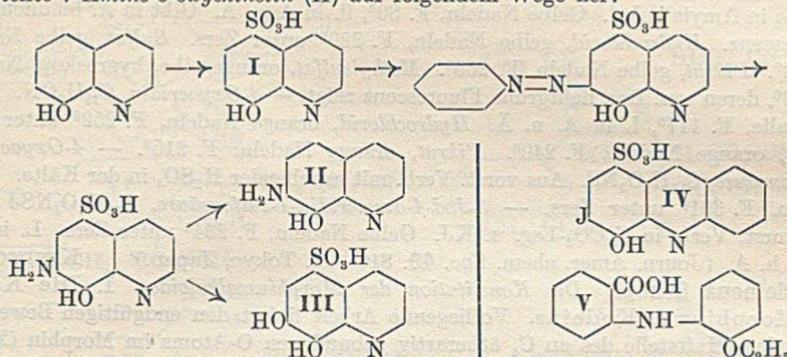
Versuche. Eine Suspension von 20 g *Ag-Salz des Oxynaphthochinons* in 150 ccm absol. Ä. unter Kühlen mit Eis u. Rühren mit 12 g *Isoprenhydrobromid* versetzt. Das Ä.-Filtrat wurde nach Extraktion mit Ammoniak eingedampft, u. enthielt



das Alkoxy- α -naphthochinon, während im Ammoniakextrakt neben Oxynaphthochinon das C-Alkylderiv. enthalten war. Letztere beiden Verb. wurden mit Lg. u. Bisulfit getrennt. Ausbeute an Alkoxy- α -naphthochinon 3%, an C-Alkylderiv. 5%. — 2-[γ,γ -Dimethylallyloxy]-1,4-naphthochinon, $C_{15}H_{14}O_3$. Blaßgelbe Nadeln aus Lg., F. 149—150°. Hydrolysiert durch wss. Alkali weniger rasch als die gesätt. Äther der Reihe. Unl. in Bisulfitlsg. — 2-[γ,γ -Dimethylallyl]-3-oxy-1,4-naphthochinon (*Lapachol*) (I). Gelbe Platten aus verd. A., Eg. u. verd. Eg., F. 139—140°. Gibt mit natürlichem *Lapachol* keine F.-Depression. — 2-[γ -Methylallyloxy]-1,4-naphthochinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (II): Eine Suspension von 30 g Oxynaphthochinon-Ag-Salz in 150 ccm Ä. wurde mit 16 g Crotylbromid versetzt. Die verschiedenen Prodd. wurden durch Extraktion mit Ammoniak, Bisulfitlsg. u. Konz. der Mutterlauge gewonnen. II ist wl. in PAe., l. in Lg, ll. in Bzl. oder A. Der Äther hydrolysiert nur langsam durch h. NaOH u. wurde durch Überführung in *p*-Toluidino- α -naphthochinon identifiziert. Blaßgelbe Nadeln, F. 137°. — 4-[γ -Methylallyloxy]-1,2-naphthochinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (III). Reinigung über die Bisulfitverb. Haarförmige, orangegelbe Nadeln, F. 120° aus verd. A. u. Lg. Hydrolysiert leichter als das Isomere. — 2-[γ -Methylallyl]-3-oxy-1,4-naphthochinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (IV). Erhalten durch Extraktion mit Ammoniak. Gelbe Platten aus A., F. 132—133°. L. in Alkali. Alkalicarbonatlsgg. mit tieferer Farbe; wl. in Bisulfitlsg. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 entsteht ein Gemisch ca. gleicher Teile eines orangen u. gelben Isomeren, von denen die orange Verb. in Bisulfitlsg. l. ist. Beide Verb. sind in Alkali unl. — 2-Methyl-7,8-benzo-5,6-chroman-3,4-cumaranchinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (VI). Dünne orange Nadeln aus Methylalkohol, F. 164°. Ll. in Bzl., A. u. Bisulfitlsg. Unl. in k., verd. Alkali, aber langsam l. beim Erwärmen mit blutroter Farbe. Beim Neutralisieren der Lsg. mit Eg. oder HCl fällt ein Öl aus, das sich langsam zu gelben, alkalilöslichen Nadeln verfestigt. Wird die alk. Lsg. mit HCl im großen Überschuß versetzt, so bilden sich bald orange Krystalle des *o*-Chroman-3,4-cumaranchinon in der gelben Emulsion. — 2-Methyl-6,7-benzo-5,8-chroman-3,4-cumaranchinon, $C_{14}H_{12}O_3$. Das gelbe, in Bisulfit unl. Material gab aus Methylalkohol gelbe Nadeln vom F. 122,5°. L. in h. NaOH mit blutroter Farbe; aus der Lsg. scheidet sich auf Zusatz von Eg. ein gelbes Öl aus, auf Zusatz von HCl im Überschuß *o*-Chroman-3,4-cumaranchinon. — Die Umlagerung jedes Äthers gelang durch Erhitzen wenige Grade über den F. Aus dem *o*- u. dem *p*-Chinonäther wurde 2-[α -Methylallyl]-3-oxy-1,4-naphthochinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (V), gebildet. Gelbe Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 69°. L. in Alkali mit roter Farbe. — 1,2-Dimethyl-5,6-benzo-3,4-cumaranchinon, $C_{14}H_{12}O_3$ (VII), aus der sek. Crotylverb. in konz. H_2SO_4 . Rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 109—110°, l. in Bisulfitlsg., wl. in W. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 857—64. Bryn Mawr, Pennsylvania, College.) KIND.

Konomu Matsumura, Die Synthese gewisser Chinolin- und Acridinverbindungen.

Vf. stellte 7-Amino-8-oxychinolin (II) auf folgendem Wege her:



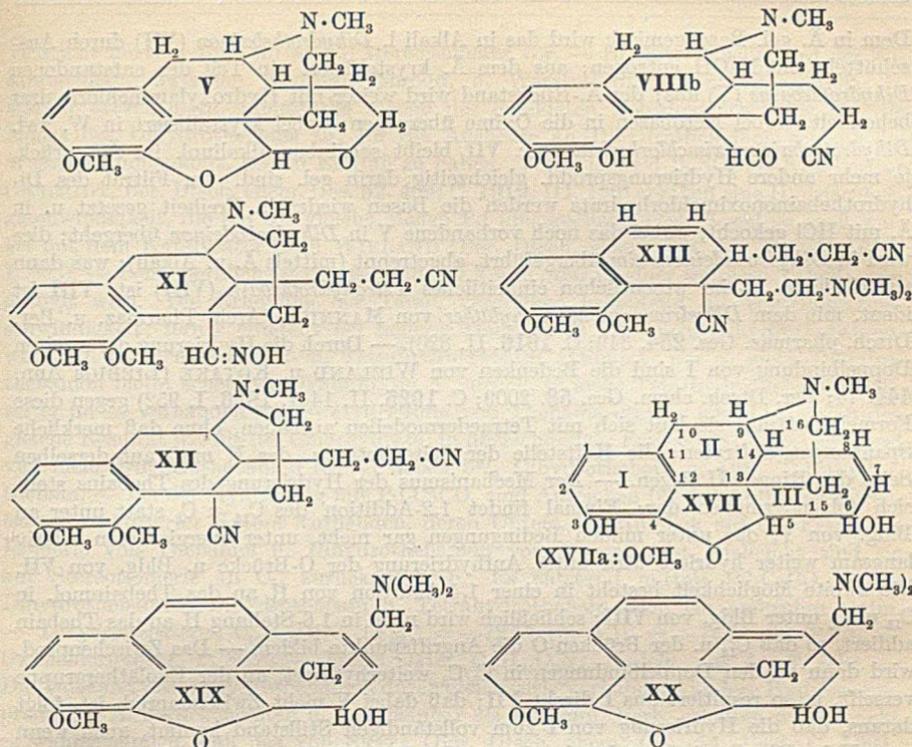
Weiterhin gelang es ihm auch, durch Behandeln einer wss. Lsg. der *Na-Verb. des 8-Oxychinolins* mit J u. KJ bei Zimmertemp. das *5-Jod-8-oxychinolin* zu gewinnen. Daneben bildete sich *5,7-Dijod-8-oxychinolin*. Zum *7-Jod-5-amino-8-oxychinolin* gelangte Vf. vom *5-Nitro-8-oxychinolin* ausgehend über das *5-Nitro-7-jod-8-oxychinolin*. Weiterhin stellte er das *3-Jod-4-oxoacridin-1-sulfonsäure* (IV) durch Sulfonieren u. darauffolgendes Jodieren des 4-Oxyacridins her.

Versuche. *8-Oxychinolin-5-sulfonsäure* (I). Durch Sulfonieren von *8-Oxychinolin* mit rauchender H_2SO_4 unterhalb 10° . Farblose Nadeln mit Krystallwasser, F. $322-323^\circ$. Ausbeute 96% . — *7-Benzolazo-8-oxychinolin-5-sulfonsäure*, $C_{15}H_{11}O_4N_3S$ mit Benzoldiazoniumchlorid. Dunkelrote Nadeln, die sich bei 267° schwärzen; F. 310° . Wl. in h. A., unl. in W., Bzl. u. Chlf. Ausbeute 94% . *Na-Salz*, orange Nadeln, l. in W. — *7-Amino-8-oxychinolin-5-sulfonsäure*, $C_9H_8O_4N_3S \cdot H_2O$ (VI). Durch Red. des *Na-Salzes* vorst. Verb. mit $SnCl_2$ u. konz. HCl. Orange Nadeln aus verd. HCl, wl. in h. A. u. W., F. oberhalb 310° . L. in *Na-Acetat*lsg. mit bordeauxroter Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ Violett-färbung. — *7-Acetylamino-8-oxychinolin-5-sulfonsäure*, $C_{11}H_{10}O_5N_2S$. Leichtgelbe Prismen, F. 277° unter Zers., wl. in W., h. A. u. Chlf. — *7-[p-Nitrobenzoylamino]-8-oxychinolin-5-sulfonsäure*, $C_{16}H_{11}O_7N_3S$. Leichtgelbe Nadeln aus h. W., F. 297° unter Zers., — *7,8-Dioxychinolin-5-sulfonsäure*, $C_9H_7O_5NS$ (III). Aus VI durch Diazotieren u. Verkothen. Gelbe Nadeln aus angesäuertem W., F. 302° unter Zers. — *7-Amino-8-oxychinolin*, $C_9H_8ON_2 \cdot H_2O$ (II). Aus VI mit HCl (170°). Leicht braungefärbte Prismen, F. 124° unter Zers., l. in A., Ä., Chlf. u. Bzl. *Hydrochlorid*. Nadeln aus A., F. 256° . *Pikrat*, $C_9H_8ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Prismen aus A., F. 205° unter Zers. — *7-Acetylamino-8-oxychinolin*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$. Nadeln aus Ä., F. 177° . *Methyljodid*, $C_{12}H_{13}O_2N_2J$. Leichtgelbe Nadeln aus h. A., F. 195° . — *5-Jod-8-oxychinolin*, C_9H_8ONJ aus 8-Oxychinolin in NaOH mit J-KJ-Lsg. Farblose Prismen aus A., F. $127-128^\circ$. Daneben entsteht das in A. unl. *5,7-Dijod-8-oxychinolin*, $C_9H_5ONJ_2$, in gelblichen Nadeln aus h. Eg., F. 210° unter Zers. — *5-Jod-8-oxychinolin-Methyljodid*, $C_{10}H_9ONJ_2$. Braune Nadeln aus h. A., F. 142° . — *7-Jod-5-nitro-8-oxychinolin*, $C_9H_5O_3N_2J$. Durch Jodieren von 5-Nitro-8-oxychinolin mit J-KJ-Lsg. orange Nadeln aus A., F. 249° unter Zers. — *7-Jod-5-amino-8-oxychinolin*, $C_9H_7ON_2J$. Gelbliche Nadeln aus Ä., F. 157° . *Hydrochlorid*. Leicht gelbe Nadeln, F. 255° unter Zers. *Pikrat*. Rotbraune Nadeln. Zers.-Punkt 159° . — *2-Äthoxy-2'-carboxy-diphenylamin*, $C_{15}H_{15}O_3N$ (V). Durch Kondensation von o-Chlorbenzoesäure (F. 137°) u. o-Phenetidin in Ggw. von K_2CO_3 , Cu-Bronze u. Amylalkohol. Gelbe Nadeln aus 90% ig. A., F. $160-161^\circ$. — *4-Äthoxyacridon*, $C_{15}H_{13}O_2N$ aus V mit konz. H_2SO_4 im Wasserbad. Gelbe Nadeln aus 50% ig. Eg., F. 320° unter Zers. Gibt in A. oder Eg. blaugrüne Fluorescenz u. in konz. H_2SO_4 grünlich-blaue Farbe. Daneben entsteht das in Alkali l. *4-Oxyacridon*, $C_{13}H_9O_2N$. Gelbe Nadeln

aus 40%ig. Eg., F. 300°. — *4-Äthoxyacridin*, $C_{15}H_{13}ON$. Durch Red. des Acridons mit Na in Amylalkohol. Gelbe Nadeln, F. 80°, ll. in A. u. Ä. Gibt in A. bläulichgrüne Fluorescenz. *Hydrochlorid*, gelbe Nadeln, F. 220° unter Zers. *Sulfat*, gelbe Nadeln, F. 250°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 255°. *Methylsulfat*, orangegelbe, hygroskop. Nadeln, F. 189°, deren wss. Lsg. lichtgrüne Fluorescenz zeigt. — *4-Oxyacridin*, $C_{13}H_9ON$. Gelbe Krystalle, F. 117°, l. in A. u. Ä. *Hydrochlorid*, orange Nadeln, F. 252° unter Zers. *Sulfat*, orange Nadeln, F. 240°. *Pikrat*, orange Nadeln, F. 215°. — *4-Oxyacridin-1-sulfonsäure*, $C_{13}H_9O_4NS$. Aus vorst. Verb. mit rauchender H_2SO_4 in der Kälte. Gelbe Säulen, F. 301° unter Zers. — *3-Jod-4-oxyacridin-1-sulfonsäure*, $C_{13}H_8O_4NSJ$ (IV). Aus vorst. Verb. in K_2CO_3 -Lsg. u. KJ. Gelbe Nadeln, F. 264° unter Zers. L. in W., wl. in h. A. (Journ. Amer. chem. Soc. 49. 810—18. Tokyo, Japan.) KINDSCHER.

Clemens Schöpf, *Die Konstitution der Morphinalkaloide*. I. Die Konst. des Morphins u. Kodeins. Vorliegende Arbeit liefert den endgültigen Beweis für die andere Haftstelle des an C_4 ätherartig gebundenen O-Atoms im Morphin (XVII), für die nur C_5 in Frage kommen kann. — Unklarheit herrscht nur noch über die andere Haftstelle der N-haltigen Seitenkette, deren N an C_6 angreift. Zwischen den beiden Möglichkeiten: C_{13} (vgl. GULLAND u. ROBINSON, Journ. chem. Soc., London 123. 980; C. 1924. I. 50) u. C_5 (vgl. WIELAND u. KOTAKE, LIEBIGS Ann. 444. 69; C. 1925. II. 1441) versucht vorliegende Arbeit auf einem Wege zu entscheiden, der vom Dihydrokodeinon ausgeht. Auf Grund des experimentellen Materials u. eingehender theoret. Überlegungen kann die Seitenkette nicht an C_5 haften u. ist damit für das Dihydrokodeinon (V) ebenso wie für Morphin (XVII), Kodein (XVII a) u. Thebain an C_{13} festgelegt. — Gegen die Annahme der Haftstelle der Seitenkette in C_5 spricht u. a. die Umlagerung von α - u. γ -Methylmorphimethin (XIX), die sich nur durch die verschiedene ster. Anordnung des alkoh. OH an C_6 unterscheiden, in die β - u. δ -Isomeren (XX), die auf Verschiebung der Doppelbindung beruht; befände sich die Seitenkette in C_5 , so würde sich die wandernde Doppelbindung weiter verschieben. — Der Befund von WIELAND u. KOTAKE (l. c.) der Nichtkondensierbarkeit einer CH_2 -Gruppe im Thebenon etc., der die einzige experimentelle Tatsache gegen Formel XVII etc. darstellt; ist durch Annahme einer ster. Hinderung dieser CH_2 -Gruppe in C_5 zu erklären. — Die Morphinformel XVII läßt sich mit Tetraedern modellen fast ohne Spannung aufbauen. Was die Konfiguration des Morphins angeht, so ist jetzt nur sicher, daß die Haftstelle der Seitenkette in C_{13} u. die Haftstelle des N in C_6 auf der gleichen Seite des Ringes II liegen müssen. — Die Formel XVII des Morphins entspricht weitgehend der des Papaverins, wodurch die Entstehung beider in der Pflanze aus derselben Grundsubstanz wahrscheinlich gemacht wird.

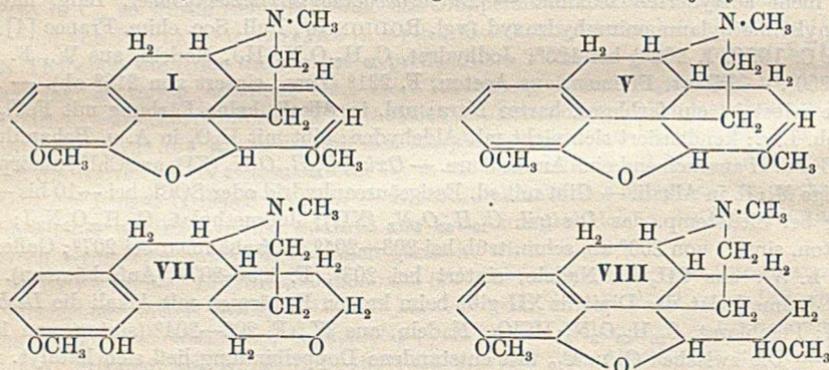
Versuche. Dihydrokodeinnoxim (F. 260—262°) gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung mittels $SOCl_2$ bei -10° bis -5° oder mittels $POCl_3$ oder PCl_3 in Chlf. das *Dihydrokodeinnoxim*, $C_{15}H_{22}O_3N_2$ (VIII b); als Nebenprod. entstehen amorphe Basen; Prismen, aus A., F. 196—198°; sll. in verd. wss. Alkali, fällt mit NH_4Cl unverändert wieder aus; unl. in Soda u. NH_3 ; mit h. konz. Alkali: NH_3 -Geruch; mit $FeCl_3$ in A. braunviolette Färbung. Kondensation mit Benzaldehyd gelingt nicht; gibt mit Piperonal u. festem KOH in A. einen amorphen Körper (F. 110—145°), unscharf), der nicht die für Piperonylidenketone charakterist. Halochromie mit konz. Säuren gibt; vermutlich ist in ihm die Cyangruppe angegriffen worden. Beim Benzoylieren mit C_6H_5COCl u. NaOH tritt anscheinend Ringsprengung am N ein. — *Pikrat des Isoxims*, Prismen, aus Eg., sintert von 200° ab, F. 207—208°. — *Acetylverb.*, mittels sd. Essigsäureanhydrid; *Pikrat*, $C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Blättchen, aus Eg., sintert bei 217°, F. 225° (Zers.). — Die amorphe Acetylverb. gibt mit 2-n. HCl u. NH_3 unverändertes Oxim vom F. 194—196°. — *Oxim des Isoxims*, $C_{18}H_{25}O_3N_3$, aus dem Isoxim + Hydroxylaminchlorhydrat; Krystalle aus A., F. 218—219°. — Gibt eine harzige Acetylverb.; ist gegen umlagernde Reagenzien sehr beständig. —



Die Acetylverb. des Isoxims gibt mit w. Hydroxylaminchlorhydrat u. NH_3 das Oxim des nicht acetylierten Isoxims. — *Dihydrokodeinonisoximethyläther*, Bldg. mittels Phenyltrimethylammoniumhydroxyd (vgl. RODIONOV, Bull. Soc. chim. France [4] 39. 305; C. 1926. I. 2925) bei 125° ; Jodhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, Nadeln, aus W., F. 249 bis 250° . — Pikrat, Prismen, aus Aceton, F. 221° (Zers., sintert von 216° ab). — Die Base selbst ist ein farbloses, hartes Harz; unl. in Alkali, keine Färbung mit FeCl_3 in alkoh. Lsg.; kondensiert sich nicht mit Aldehyden; gibt mit H_2O_2 in A. u. Behandlung mit Pd u. H anscheinend eine Aminosäure. — *Oxim*, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ (XI), aus Chlf., amorphe, glasige M.; ll. in Alkali. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid oder SOCl_2 bei -10 bis -5° oder bei Siedetemp. das *Dinitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$ (XII); Jodmethylat, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$; aus Aceton, sintert von 200° ab, schm. trüb bei 203 – 204° , Aufschäumen bei 207° ; Gallerte, aus h. W., aus CH_3OH Nadeln, sintert bei 203° , F. 205 – 207° (Aufschäumen). — Das Jodmethylat des Dinitrils XII gibt beim kurzen Erwärmen mit Alkali die *Desbase* XIII; Perchlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HClO}_4$, Nadeln, aus W., F. 203 – 204° (sintert von 190° ab). — Die zwischen C_9 u. C_{10} neu entstandene Doppelbindung ließ sich katalyt. mit 1%ig. Pd-Chlorürslg., Gummi arabicum u. H in Eg. + W. hydrieren unter Bldg. der dihydrierten des-Base des Dinitrils; Perchlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HClO}_4$, Nadeln, aus W., F. 197 – 198° . — *Jodmethylat*, Nadeln, aus 1 Vol. CH_3OH + 3 Voll. Essigester, F. 190° (sintert vorher); gibt mit Ag_2O in wss. Lsg. die quartäre Base, die bei 180° einen bräunlichen Neutralkörper, Trimethylamin (?) u. NH_3 gibt; teilweise war also Verseifung der Cyangruppe eingetreten.

II. Die Konst. des Thebains. (Mitarbeit. von Ludwig Winterhalder.) Durch katalyt. Hydrierung des Thebains wurde für seine Konst. Formel I bewiesen. — Thebainchlorhydrat gibt in W. mit Pd-Mohr + H_2 ein Gemisch verschiedener Hydrierungsprodd., deren annähernd quantitative Trennung folgendermaßen gelang:

Dem in Ä. gel. Basengemisch wird das in Alkali l. *Dihydrothebainon* (VII) durch Ausschütteln mit NaOH entzogen; aus dem Ä. kristallisiert ein Teil des entstandenen *Dihydrothebains* (V) aus; der Ä.-Rückstand wird weiter mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, wobei Ketobasen in die Oxime übergehen; dabei kristallisiert in W. zwl. *Dihydrothebainonoximchlorhydrat* aus; VII bleibt scheinbar alkalisch im Ä. zurück, je mehr andere Hydrierungsprodd. gleichzeitig darin gel. sind. Im Filtrat des Dihydrothebainonoximchlorhydrats werden die Basen wieder in Freiheit gesetzt u. in Ä. mit HCl gekocht, wobei das noch vorhandene V in *Dihydrokodeinon* übergeht; dies wird in *Dihydrokodeinonoxim* übergeführt, abgetrennt (mittels Ä. u. Alkali); was dann zurückbleibt, ist im wesentlichen einheitliches *Tetrahydrothebain* (VIII) ist; VIII ist ident. mit dem *Dihydromorphindimethyläther* von MANNICH (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 254. 349; C. 1916. II. 820). — Durch die Hydrierung der zweiten Doppelbindung von I sind die Bedenken von WIELAND u. KOTAKE (LIEBIGS Ann. 444. 74; Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 2009; C. 1925. II. 1441. 1926. I. 952) gegen diese Formel hinfällig; sie läßt sich mit Tetraedermodellen aufbauen, ohne daß merkliche Spannungen auftreten; die Haftstelle der Seitenkette u. des N muß auf derselben Seite des Ringes II liegen. — Der Mechanismus der Hydrierung des Thebains stellt sich folgendermaßen dar: Einmal findet 1,2-Addition des C₁₄ u. C₈ statt unter an Bldg. von V, das unter milden Bedingungen gar nicht, unter energischeren relativ langsam weiter hydriert wird unter Aufhydrierung der O-Brücke u. Bldg. von VII. Die zweite Möglichkeit besteht in einer 1,4-Addition von H an das Thebainmol. in C₁₄ u. C₆ unter Bldg. von VIII; schließlich wird noch in 1,6-Stellung H an das Thebain addiert, so daß C₁₄ u. der Brücken-O die Angriffspunkte bilden. — Das Zwischenprod. wird dann an den Doppelbindungen in C₅/C₈ weiterhydriert, an der Enoläthergruppe verseift, u. so resultiert aus I direkt VII; daß dabei V nicht Zwischenprod. ist, folgt daraus, daß die Hydrierung von I zum vollständigen Stillstand kommt, auch wenn noch V im Rk.-Gemisch vorhanden ist. — In allen 3 Fällen setzt die Hydrierung an C₁₄ ein, das dabei asymm. wird; bei der Bldg. von VIII wird auch C₆ asymm.

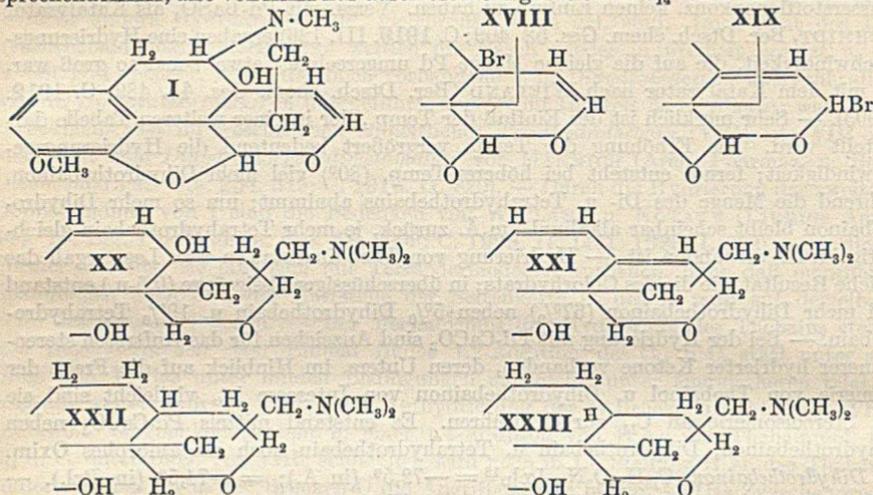


Versuche. *Dihydrothebain*, aus A., F. 160—162°. — Pikrat, F. 238°. — *Dihydrothebainonoxim*, F. 240—245°. — Chlorhydrat, F. 305°. — *Dihydrokodeinonoxim*, F. 259°. — *Tetrahydrothebain* (*Dihydromorphindimethyläther*), C₁₉H₂₅O₃N (VIII), Prismen, aus Ä. oder PAe., F. 83°, $[\alpha]_D^{18} = -152,7^\circ$. — Pikrat, Nadeln, aus Aceton, F. 222°. — Chlorhydrat, Nadeln, aus W. oder Aceton + W., F. 115—116°; enthält 3 Moll. Krystallwasser, das an der Luft zum Teil abgegeben wird. — Jodmethylat, aus W., F. 135—140° in seinem Krystallwasser, wird bei 165—170° wieder fest, um bei 212° zum zweiten Mal zu schm. Ist kaum ident. mit dem Jodmethylat; F. 244 bis 246° von FREUND u. SPEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53. 2256; C. 1921. I. 408) aus dem beim Hydrieren von Thebainchlorhydrat mit Pt-Mohr erhaltenen Gemisch;

vielleicht liegt in ihm ein an C_{14} stereoisomeres vor. — In einer Tabelle wird der Zusammenhang zwischen Hydrierungsprodd. u. Wasserstoffionkonz. dargestellt; in stärker sauren Lsgg. nimmt die Menge des gebildeten Tetrahydrothebains ab, die Menge des Dihydrothebains zu; für die Ausbeute an Dihydrothebainon scheint die Wasserstoffionkonz. keinen Einfluß zu haben. Verss. mit $Pd-BaSO_4$ als Katalysator (SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52. 409; C. 1919. III. 126) ergaben eine Hydrierungsgeschwindigkeit, die auf die gleiche Menge Pd umgerechnet, etwa 7-mal so groß war, als mit dem Katalysator nach WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 489; C. 1912. I. 993). — Sehr merklich ist der Einfluß der Temp., der in einer weiteren Tabelle dargestellt wird. Die Erhöhung der Temp. vergrößert bedeutend die Hydrierungsgeschwindigkeit; ferner entsteht bei höherer Temp. (80°) viel mehr Dihydrothebainon, während die Menge des Di- u. Tetrahydrothebains abnimmt; um so mehr Dihydrothebainon bleibt scheinbar alkaliunl. im Ä. zurück, je mehr Tetrahydrothebain gleichzeitig im Ä. vorhanden ist. — Hydrierung von Thebainacetat in wss. Lsg. ergab das gleiche Resultat wie die des Chlorhydrats; in überschüssiger Essigsäure (0,5-n.) entstand viel mehr Dihydrothebainon (67%) neben 5% Dihydrothebain u. 19% Tetrahydrothebain. — Bei der Hydrierung mit $Pd-CaCO_3$ sind Anzeichen für das Auftreten stereoisomerer hydrierter Ketone vorhanden, deren Unters. im Hinblick auf die Frage der Isomerie von Thebainol u. Dihydrothebainon von Interesse ist, vielleicht sind sie auf Stereoisomerie an C_{14} zurückzuführen. Es entstand mittels $Pd-CaCO_3$ neben Dihydrothebainon, Dihydrothebain u. Tetrahydrothebain noch ein amorphes Oxim. — *Dihydrothebainon*, $C_{18}H_{23}O_3N$, $[\alpha]_D^{18} = -72,5^\circ$ (in A.); $= -74,5^\circ$ (in Bzl.). — Oximchlorhydrat, F. 305° , — Freies Oxim, $C_{18}H_{24}O_3N_2$, Nadeln, aus A., F. 249° . — Die Tatsache, daß Dihydrothebainon durch gleichzeitig vorhandene andere Hydrierungsprodd. im Ä. zurückgehalten u. so scheinbar als alkaliunl. Verb. erhalten wird, macht es wahrscheinlich, daß das von SKITA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 54. 1560; C. 1921. III. 548) erwähnte, von NORD (Diss. Karlsruhe 1914) dargestellte Tetrahydrothebain vom F. $143-144^\circ$ ident. ist mit Dihydrothebainon. — Das oben erwähnte amorphe Oxim gibt bei fraktionierter Krystallisation Nadeln, F. 228° ; ist vermutlich das Oxim eines in C_{14} stereoisomeren Dihydrokodeinons oder -thebainons.

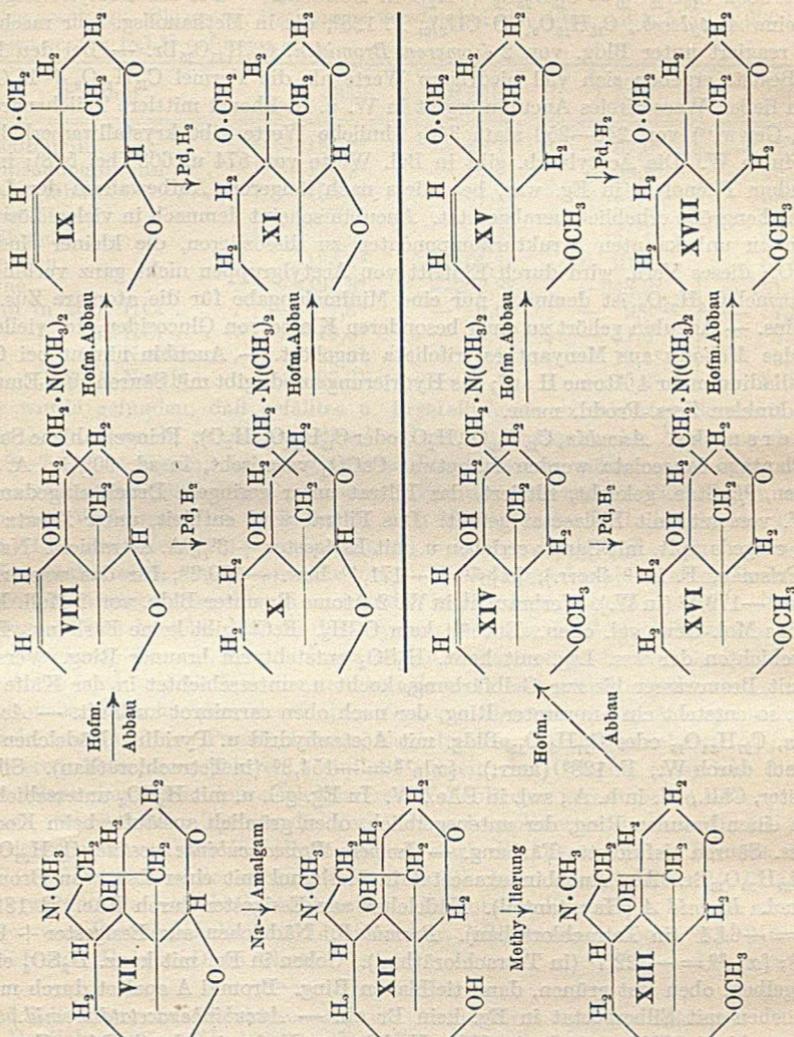
III. Die Konst. u. Konfiguration des Oxykodeinons. (Mitbearb. von Ferdinand Borkowsky.) Für das Oxykodeinon wird die Formel I (vgl. GULLAND u. ROBINSON, l. c. in Teil I) abgeleitet. Eine weitere starke Stütze für diese ist die beim Nacharbeiten der Verss. von FREUND u. SPEYER gemachte Beobachtung, daß das vom Dihydrooxykodeinon (VII) über VIII erhältliche N-freie Abbauprod., das FREUND u. SPEYER als *Dihydrooxykodeinon* bezeichnen, nicht die von ihnen angenommene Konst. mit 2 Doppelbindungen, sondern Formel IX besitzt. Die durchgeführten Übergänge werden durch die Formeln VII—XVII dargestellt, aus denen hervorgeht, daß das alkoh. OH an C_{14} sitzt. Weiter folgt, daß die OH-Gruppe u. die Seitenkette in *cis*-Stellung zueinander auf derselben Seite der Ebene des Ringes II bzw. III liegen. Damit ist auch die Konfiguration des Oxykodeinons gegeben; N, OH, Seitenkette u. H an C_5 stehen alle auf derselben Seite der durch Ring II u. III gedachten Ebene. Alle Ringe sind in *cis-cis*-Stellung aneinander gegliedert. — Mit dieser Formel steht auch die in Teil II. der Arbeit abgeleitete Thebainformel im besten Einklang; neben der leicht verseifbaren Enoläthergruppe erweist sich C_{14} als die Stelle im Mol. des Thebains, die als die offenbar reaktionsfähigste immer an Additionen beteiligt ist. — Die Schreibweise der Formeln in vorliegender Arbeit ist so durchgeführt, daß der N an C_9 , die Seitenkette an C_{13} , die H-Atome an C_{14} u. C_5 alle nach rechts geschrieben sind, womit angedeutet sein soll, daß sie alle vor der Papierebene sich befinden. Die Schreibweise des OH an C_6 in Kodein u. Isokodein ist noch willkürlich. — Für das Bromkodeinon kommen Formel XVIII oder XIX in Betracht, je nachdem, ob das Br in 1,4 (an C_{14} u. C_6) oder 1,2-Stellung (an C_7 u. C_6) sich addiert hat; XVIII ist wahr-

scheinlicher. — Die durch HOFMANNschen Abbau aus XII entstehende farblose des-Base XX spaltet leicht W. ab zu der in Alkali tiefgelb gefärbten Base XXI, die bei der Hydrierung 4 H-Atome aufnimmt. Das Hydrierungsprod. ist aber nicht ident. mit XXII (Dihydro-des-N-Methyldihydroxythebainon (WIELAND u. KOTAKE), sondern vielleicht entsprechend XXIII, also von XXII nur durch die Konfiguration an C₁₄ von XXII verschieden.



Versuche. *Dihydrooxykodeon*, C₁₇H₁₆O₄ (IX), F. 214—215° (sintert von 210° ab). — *Ozim*, C₁₇H₁₇O₄N. — *Phenylhydraron*, C₂₂H₂₂O₃N₂; farblose Nadeln, aus A., F. 228°. — *Dihydro-des-N-methyldihydrooxykodeinon*, C₁₉H₂₅O₄N (X), aus VIII (F. 115°) in n-HCl mit 1⁰/₁₀ig. PdCl₂-Lsg., Gummi arabicum u. H; Rhomben, aus A., F. 136—137°. — *Jodmethylat*, Krystalle, aus CH₃OH, F. 280°. — *Tetrahydrooxykodeon*, C₁₇H₁₈O₄ (XI), aus IX in Eg. mit Pd u. H; Prismen, aus A., F. 150—153°; Bldg. auch durch HOFMANNschen Abbau aus X. — *Dihydrooxythebainon* (XII), aus VII in alkoh. Suspension mit Na-Amalgam bei 60°; Chlorhydrat: F. 310°. — *Methyldihydrooxythebainon*, C₁₉H₂₅O₄N (XIII), aus XII in Ä. mit Diazomethan; Nadeln, aus A., F. 151 bis 153°; am besten Bldg. mittels Phenyltrimethylammoniumhydroxyd, auch mit Dimethylsulfat u. Alkali. — *Jodmethylat*, C₂₀H₂₈O₄NJ, farblose Prismen, aus Aceton, F. 206—208°. — *des-N-Methylmethyldihydrooxythebainon*, C₂₀H₂₇O₄N (XIV), aus vorst. Jodmethylat in W. mit sd. 4-n. NaOH; aus Ä., krystallin, aus 50⁰/₁₀ig. A., F. 133—135°; ist gegen Mineralsäuren ebenso empfindlich wie die des-Base des Dihydrooxythebainons; l. in konz. Säuren mit tieferer Farbe; l. in k. 4-n. HCl mit schwach roter Farbe, die nach einigen Sek. in farblos umschlägt; die Base ist dann völlig verändert; mit NaOH fällt eine amorphe Base, l. in NaOH in geringer Menge mit gelber Farbe, wie die entsprechende Verb. aus des-N-Methyldihydrooxythebainon; die des-Base ist beständig gegen Essigsäure. — *Jodmethylat*, C₂₁H₃₀O₄NJ, F. 209°; l. in h. Eg. mit tiefblauer Farbe, mit Alkali wird die Lsg. braun, mit Säuren wieder blau. — *Methyldihydrooxythebaon*, C₁₈H₂₀O₄ (XV), aus dem Jodmethylat XIV mit sd. 4-n. NaOH; Nadeln, aus 50⁰/₁₀ig. A., F. 87—89°; wird in größerer Menge aus den bei der Methylierung von XII mit Dimethylsulfat u. Alkali erhaltenen Mutterlaugen gewonnen. — *Dihydro-des-Methylmethyldihydrooxythebainon*, C₂₀H₂₉O₄N (XVI), aus XIV in 10⁰/₁₀ig. Essigsäure mit Na-Acetat, 1⁰/₁₀ig. PdCl₂-Lsg., Gummi arabicum u. H₂; Krystalle, aus Lg., F. 83—85°. — *Jodmethylat*, F. 95—100°. — *Methyltetrahydrooxythebaon*, C₁₈H₂₂O₄, aus XV durch katalyt. Hydrierung oder durch HOFMANNschen Abbau des Jodmethylats von XVI; Prismen, aus PAe., F. 74—76°. — *Golddoppelsalz des Trimethylamins*, C₃H₉N · H₂AuCl₄, Krystalle, aus A., F. 246—247°. — Die des-Base XXI (F. 239—240°)

gibt mit 4-n. HBr ein Bromhydrat, $C_{19}H_{23}O_3N \cdot HBr$; Nadeln, aus W., F. 230—231°. Gibt in W. mit $PdCl_2$ u. 2 Moll. H_2 anscheinend Verb. XXIII; Krystalle, aus 50% CH_3OH , F. 135—137°; enthält eine tiefblaue Verunreinigung. — Zum Schluß wird die Best. der akt. H-Atome nach ZEREWITINOFF in den Neutralkörpern u. des-Basen der Oxykodeinreihe beschrieben. — Aus den in einer Tabelle zusammengestellten



Resultaten mit IX, Oxim von IX, XV, VIII, X, XIV u. XVI ergibt sich, daß die Neutralkörper nicht mehr Gas geben, als in den Blindverss. erhalten wird. Ein OH ist in ihnen sicher nicht vorhanden. Das Oxim von IX gibt nur ein akt. H-Atom (aus der Oximgruppe). In den des-Basen ist das freie OH ohne weiteres nachweisbar; auffallenderweise geben sie aber statt des zu erwartenden einen, 2 akt. H-Atome, was vielleicht so zu verstehen ist, daß bei der Einw. der GRIGNARD-Lsg. das OH als W. abgespalten wird, das dann 2 akt. H-Atome liefert. (LIEBIGS Ann. 452. 211—67. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Max Bergmann und **Georgios Michalis**, *Über das Glucosid Aucubin*. Die bisher allgemein angenommene Formel $C_{13}H_{16}O_8 + H_2O$ des Aucubins (BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend. Acad. Sciences **134**. 1441; C. 1902. II. 287) ist nicht aufrecht zu erhalten. Die Analysen der Vff. stimmen auf $C_{15}H_{24}O_{10} = C_{15}H_{22}O_9 + H_2O$; daneben kommt noch $C_{15}H_{26}O_{10} = C_{15}H_{24}O_9 + H_2O$ in Betracht. — Bei der Acetylierung entsteht eine *Acetylverb.*, $C_{15}H_{16}O_9(CO \cdot CH_3)_6$, F. 128°, die in Methanollsg. sehr rasch mit Brom reagiert unter Bldg. von 2 *isomeren Bromiden*, $C_{27}H_{33}O_{15}Br$. — Bei den Mol.-Gew.-Bestst. ergeben sich viel niedrigere Werte als die Formel $C_{15}H_{22}O_9 + H_2O$ erwarten ließe. Wasserfreies Aucubin ergibt in W. u. in Phenol mittlere Teilchengrößen („Mol.-Gew.“) von 240—250 statt 346; ähnliche Werte gibt krystallwasserhaltiges Aucubin in W. Die Acetylverb. gibt in Bzl. Werte von 574 u. 608 (bei 598); in gerierendem Phenol u. in Eg. war, besonders nach längerem Aufbewahren der Lsgg., die Teilchengröße erheblich herabgesetzt. Aucubin scheint demnach in vielen Lösungsmitteln zu unbekanntem Strukturkomponenten zu dissoziieren, die kleiner sind als $C_{15}H_{22}O_9$; dieses Verh. wird durch Eintritt von Acetylgruppen nicht ganz verhindert. Die Formel $C_{15}H_{22}O_9$ ist demnach nur eine Minimalangabe für die atomare Zus. des Aucubins. — Aucubin gehört zu einer besonderen Klasse von Glucosiden, der vielleicht auch das *Meliatin* aus *Menyanthes trifoliata* angehört. — Aucubin nimmt bei Ggw. von Palladiummohr 4 Atome H auf; das Hydrierungsprod. gibt mit Säuren oder Emulsin keine dunklen Zers.-Prodd. mehr.

Versuche. *Aucubin*, $C_{15}H_{22}O_9, H_2O$ (oder $C_{15}H_{24}O_9, H_2O$). Feingemahlene Samen von *Plantago lanceolata* werden mit etwas $CaCO_3$ vermischt, in sd. 90%/ig. A. eingetragen, $\frac{3}{4}$ Stde. gekocht, filtriert, das Filtrat unter geringem Druck eingedampft, mit W. versetzt, mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wird entbleit, unter Zusatz von $CaCO_3$ eingedampft, mit Sand verrieben u. mit Essigester + 3% A. extrahiert. Nadeln oder Prismen, F. 181° (korr.), $[\alpha]_D^{21} = -171,4^0$ bzw. $-170,2^0$; für das wasserfreie Glucosid $-179,1^0$ (in W.). Verbraucht in W. 2 Atome Br unter Bldg. von 2 Moll. HBr. Über das Mol.-Gew. vgl. oben. Enthält kein OCH_3 . $FeCl_3$ gibt keine Färbung. Beim Unterschichten der wss. Lsg. mit konz. H_2SO_4 entsteht ein brauner Ring. Versetzt man mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung, kocht u. unterschichtet in der Kälte mit H_2SO_4 , so entsteht ein braunroter Ring, der nach oben carminrot ausläuft. — *Acetylaucubin*, $C_{27}H_{34}O_{15}$ oder $C_{27}H_{36}O_{15}$ Bldg. mit Acetanhydrid u. Pyridin. Nadelchen aus Methanol durch W., F. 128° (korr.). $[\alpha]_D^{18} = -154,9^0$ (in Tetrachloräthan). Sll. in Essigester, Chlf., zll. in h. A., swl. in PAe., W. In Eg. gel. u. mit H_2SO_4 unterschichtet, gibt es einen braunen Ring, der unten gelblich, oben grünlich ausläuft; beim Kochen mit wss. Säuren tiefviolette Färbung. — *Isomere Bromaucubinhexacetate*, $C_{27}H_{35}O_{15}Br$ oder $C_{27}H_{33}O_{15}Br$. Aus Aucubinhexacetat in Methanol mit einer Lsg. von Brom in Methanol. *Bromid A* (Hauptanteil). Nadelchen aus Essigester durch PAe. F. 181,5°. $[\alpha]_D^{20} = -64,4^0$ (in Tetrachloräthan). *Bromid B*. Nadelchen aus Essigester + PAe. F. 127°; $[\alpha]_D^{20} = -122,7^0$ (in Tetrachloräthan). Geben in Eg. mit konz. H_2SO_4 einen unten gelben, oben erst grünen, dann tiefblauen Ring. *Bromid A* spaltet durch mehrstd. Kochen mit Silberacetat in Eg. kein Br ab. — *Aucubinhexacetatidibromid*. Aus Acetylaucubin in Chlf. mit Br in Chlf. Nadeln aus Essigester durch PAe. Zers. bei 111° unter Grünfärbung. Feuchtigkeit bewirkt Zers. unter Blaufärbung. Im Exsiccator nach mehreren Tagen Zers. — Die Bromderivv. geben mit Eg. u. konz. HCl erst grünblaue, dann tiefblaue Färbung; Acetylaucubin u. Aucubin bilden einen dunkelbraunen Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 935—42. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.)

OSTERTAG.

H. Hérisséy und **J. Cheymol**, *Über die Konstitution des Geins (Geosids)*. (Bull. Soc. Chim. biol. **9**. 99—101. — C. 1927. I. 1025.)

LOHMANN.

Leslie Frank Hewitt, *Optische Drehung und Dispersion von Proteinen*. Die opt. Drehung von Proteinen wurde neu untersucht, da in der Literatur sehr verschiedene

Werte angegeben werden. Zur Darst. der *Serumproteine* wurde Serum unter sehr starker Kühlung mit A.-Ä. gefällt, der Nd. sehr sorgfältig unter schneller Entfernung des A. mit Ä. extrahiert, die Proteine nach dem Trocknen u. Wiederauflösen durch wiederholte fraktionierte Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ getrennt u. die Lsgg. dialysiert. *Eier-* u. *Lactalbumin* wurden entsprechend von in Ä. l. Substanzen befreit, Caseinogen u. Gelatine gereinigt. Die spez. Drehungen wurden bei $\lambda = 4359, 5461, 5780$ u. 6660 \AA-E. gemessen u. für $[\alpha]_d^{20}$ gefunden:

Protein	λ 4359	λ 5461	λ 5780	λ 6660
Serumalbumin	-151,5°	- 78,1°	- 67,0°	- 47,3°
Serumpseudoglobulin	-118,2°	- 68,7°	- 59,8°	- 43,1°
Serumeuglobulin	-105,2°	- 61,2°	- 54,0°	- 39,4°
Eieralbumin	- 83,9°	- 44,5°	- 38,3°	- 27,5°
Lactalbumin	- 88,9°	- 47,5°	- 41,1°	- 28,6°
Caseinogen	-184,4°	-105,1°	- 91,2°	- 66,0°
Gelatine	-496,8°	-282,8°	-248,2°	-181,1°
Tyrosin in 20% HCl	- 7,8°	- 9,6°	- 9,3°	- 7,2°
„ „ 4% HCl	- 14,8°	- 12,5°	- 11,5°	- 8,9°
„ „ 4% NaOH	- 22,9°	- 15,1°	- 13,1°	- 9,8°
„ „ 20% NaOH	- 27,8°	- 17,4°	- 15,2°	- 11,2°

Ferner wurde gefunden, daß gefälltes u. kristallisiertes extrahiertes Serumalbumin (Pferd, Ochse, Mensch) angenähert dieselbe Drehung besitzen, eine Änderung des pH von 4,9—7,2 ohne Einfluß ist, denaturiertes Pferdealbumin stärker nach links dreht, nicht extrahiertes lipoidhaltiges schwächer. Für das verwendete Eieralbumin ergab sich aus dem Verhältnis P: N ein Mol.-Gew. von 26000, für das Lactalbumin von 37000. — Mit Hilfe der Gleichung von DRUDE $\alpha_\lambda = k_0/\lambda^2 - \lambda_0^2 \pm k_1/\lambda^2 - \lambda_1^2 \dots$, wo k_0 u. k_1 Konstanten sind, können opt. Drehung u. Wellenlänge des Lichts sowie Drehungsdispersion u. Absorptionsspektrum zueinander in Beziehung gesetzt werden. Für die gefundenen Werte besteht dann in dem System mit $1/\alpha_\lambda$ u. λ^2 als Achsen eine völlig lineare Beziehung. Serum-, Eier- u. Lactalbumin besitzen eine sehr ähnliche Dispersion, die die Achse bei $\lambda = 2760 \text{ \AA-E.}$, der ersten nach dem sichtbaren Spektrum zu liegenden Absorptionsbande, schneiden, deren spez. Drehung also von dieser Absorptionsbande beherrscht werden. Beim Pseudoglobulin, Euglobulin u. Caseinogen scheint $[\alpha]$ jedoch von anderen Absorptionsspektren beeinflusst zu sein; bei Gelatine entspricht die gefundene Dispersion wieder dem nach kürzeren Wellenlängen verschobenen Absorptionsspektrum, während beim Tyrosin die Verhältnisse komplizierter sind, da die $[\text{H}^+]$ das Absorptionsspektrum kaum beeinflusst, jedoch stark die Dispersion. — Die opt. Messungen von HAFNER an denselben Substanzen (Biochem. Ztschr. 166. 424; C. 1926. II. 251) werden als fehlerhaft abgelehnt. — Euglobulin liegt nicht als ein mechan. Komplex von Pseudoglobulin mit Lipiden vor. (Biochemical Journ. 21. 216—24. London Hosp., Hale a. Dunn Clinical Lab.)

LOHMANN.

Siegfried Edlbacher, Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweißkörper. Wien: F. Deuticke 1927. (XI, 188 S.) 4^o. = Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie. Bd. 1. M. 12.—

E. Biochemie.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Walter Stiles, *Moderne Ansichten über den Mechanismus der Kohlenstoffassimilation*. Vf. bespricht kurz die bekannten Verff., mit deren Hilfe man aus CO_2 u. W. Kohlenhydrate, also auch Zucker herstellen kann. Er erklärt, daß diese Verff. ohne Zuhilfenahme der lebenden Pflanze kein wirkliches Bild von der Kohlenstoffassimilation

geben können, da es sich bei der lebenden Pflanze nicht um eine rein chem. Rk., noch um eine rein photochem. Rk., noch um die alleinige Wrkg. von Enzymen handelt. Für alle drei Fälle gibt Vf. Beispiele an, u. widerlegt die bisherigen Annahmen. In allen Fällen ist die Rolle, die das Chlorophyll bei der Umwandlung der Lichtenergie in chem. Energie spielt, nicht berücksichtigt worden. Er erinnert hierbei daran, daß es vier verschiedene Chlorophyllarten gibt, deren einzelne Funktion unbekannt ist. Inwieweit man Schlüsse aus den Absorptionsspektren dieser Chlorophyllarten ziehen kann, steht nicht fest, aber soviel scheint sicher zu sein, daß man die infrarote Strahlung bei der Bldg. von Kohlehydraten nicht unberücksichtigt lassen darf. (Scientia 1927. 117—26. Reading, Univ.)

HAASE.

A. Sartory, R. Sartory und J. Meyer, *Untersuchung über die optimale Wasserstoffkonzentration des Kulturmediums einiger niederer Pilze*. Das Wachstumsoptimum der untersuchten Pilze ist in sehr verschiedener Weise von $[H^+]$ abhängig. Es liegt für *Penic. caseicola* bei $p_H = 7,0$, für *Penic. brevicaula* bei $p_H = 6,7$, für *Asperg. fumigatus* bei $p_H = 4,7$, *Asperg. nidulans* bei $4,5$ u. für *Sterigmatocystis glutescens* bei $p_H = 4,2$. (Bull. Sciences pharmacol. 34. 75—79. Straßburg, Fac. de Pharmacie.)

MEIER.

Peter Bergell, *Das Kolormon*. Das Kolormon ist ein „aus aufgeschlossener u. extrahierter Bakterienmasse“ von Colibakterien dargestelltes Antivirus, das von hormonartiger Wrkg. ist u. vielleicht den Hormonen nahesteht. Vf. nimmt als wahrscheinlich an, daß unter bestimmten Bedingungen der Mensch physiologischerweise nur eine individuelle „persönliche Colirasse“ als Darmsymbionten braucht. Er fand in vielen Fällen von Darmerkrankungen das Vorhandensein von 2—3 Colistämmen; durch Injektion von Autovaccine u. rectale Applikation von Kolormon konnte Vf. eine Einstellung auf eine Coliart u. damit in vielen Fällen den Fortfall subjektiver Beschwerden u. objektiver Darmerscheinungen erreichen. (Ztschr. med. Chem. 5. 1—4.)

K. BÖRNSTEIN.

A. Fernbach, M. Schoen und Motohichi Mori, *Einige Beobachtungen über die sogenannte elektive Gärung*. Verss. mit Zymase ergaben, daß die durch Gärung einer Zuckermischung erzeugte verschiedene opt. Drehung bei Anwendung verschiedener Hefen nicht auf einer verschiedenen Durchlässigkeit der Zellwände der verschiedenen Hefen beruhen kann, sondern auf eine verschiedenartige Gärungskraft, auf eine *elektive Gärung*, der Hefen zurückzuführen ist. Die elektive Fähigkeit kann nicht darauf beruhen, daß für jeden Zucker eine besondere Zymase zur Gärung nötig ist, da die Hefen unter verschiedenen Bedingungen verschieden reagieren, sondern hängt vielleicht von modifizierbaren Begleitprodd. der Zymase ab. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 551—53.)

HAMBURGER.

Th. Sabalitschka, *Über das sogenannte Arndt-Schulz'sche Gesetz und eine Erklärung der widersprechenden Beobachtungen bei Stimulationsversuchen*. Die verschiedenen Ergebnisse seiner Stimulationsverss. mit Formaldehyd in kleinen Konz. an lebender Hefe (Biochem. Ztschr. 148. 378; C. 1924. II. 1105) u. derjenigen von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 101. 239; C. 1920. I. 534) führt Vf. darauf zurück, daß die lebende Hefe von Natur aus mit solchen Mengen „aldehyd. Aktivatoren“ versehen ist, daß eine künstliche Aldehydzufuhr keine Anregung mehr bietet, während die durch aldehydfreien Hefesaft erzeugte Gärung dadurch stimuliert wird. Die Widersprüche zwischen den Verss. von SCHULZ (VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 108. 423 [1887]; PFLÜGERS Arch. Physiol. 42. 517 [1888]) u. JOACHIMOGLU (Biochem. Ztschr. 130. 239; C. 1922. III. 1176) lassen sich dadurch erklären, daß ersterer mit einer kranken, zur n. Reizstoffbildg. nicht mehr befähigten Hefe gearbeitet hat, bei der die Zufuhr von Reizstoffen eine Förderung auslöst, die bei gesunden Rassen nicht zu beobachten ist. Die Abhängigkeit der Wrkg. kleiner Mengen hochwirksamer Substanzen von vielerlei Bedingungen (Entw.-Stadium, jeweiliger Zustand usw.) spricht

gegen Verallgemeinerung des ARNDT-SCHULZschen Gesetzes. (Pharmaz. Ztg. 72. 205—06.) HARMES.

Jagadis Chunder Bose, La Physiologie de la photosynthèse, Traduit par J. et M. L. Dufrenoy. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1927. (302 S.) 8°.

E₅. Tierphysiologie,

H. Bierry und Max Kollmann, *Gibt es eine Kontrolle der externen Sekretion der Bauchspeicheldrüse über die interne Sekretion?* Die endokrinen u. exokrinen Zellen können sich ineinander umwandeln, so daß eine Beeinflussung der externen Sekretion auf die interne Sekretion schon auf diesem Wege möglich ist. Ebenso besteht ein funktionelles Gleichgewicht zwischen externer Sekretion (*Trypsin*) u. interner Sekretion (*Hormone*). (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 687—89.) HAMBURGER.

Harald Tangl, *Einfluß von Milz-, Thymus- und Thyreoideaextrakt auf das Wachstum von jungen Ratten.* Subcutane Injektion von Milz- u. Schilddrüsenextrakt hat keinen Einfluß auf das Wachstum junger Ratten. Thymusextrakt hat fördernde Wrkg., die durch gleichzeitige Gabe von Schilddrüsen- u. Milzextrakt noch verstärkt wird. (Biochem. Ztschr. 182. 418—23. Budapest, Physiolog. Inst.) MEIER.

E. Trocello und A. Cruto, *Antihypoglykämische Eigenschaften des synthetischen Adrenalins und der Hypophysen-Nebennierenextrakte.* Die vergleichenden Verss. ergaben, daß der Nebennierenextrakt im Verein mit dem der Neurohypophyse größere antihypoglykäm. Eigg. besitzt als das synthet. Adrenalin. Das Ansteigen des glykäm. Index im Blut erscheint prompter u. erreicht eine höhere Quote. Zur Erreichung des n. Standes der Glykämie kommt man mit einer geringeren Menge von Nebennierenadrenalin aus, als von synthet. Adrenalin. Wenn man also nicht Glykose subcutan oder intravenös anwenden will als antihypoglykäm. wirksames Mittel, so benutzt man den Hypophysen-Nebennierenextrakt, der bessere Resultate ergibt als synthet. Adrenalin. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 26. 23—26. Rom.) OTT.

D. Adlersberg und M. Taubenhaus, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Blutammoniaks.* (Vgl. Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 113. 1; C. 1926. II. 2449.) Der Ammoniakgehalt des Blutes des n. Menschen beträgt $< 0,05 \text{ mg.}\% \text{ NH}_3\text{-N}$. Intravenöse Zufuhr von NaH_2PO_4 erhöht den NH_3 -Geh., Überventilation bewirkt das gleiche u. Erhöhung der sog. Ammoniakmuttersubstanz. Venöse Stauung u. Atmung O_2 -armer Gemische macht keine Veränderung. Patholog. Fälle (Emphysem, Bronchiolitis) mit dauernder O_2 -Verarmung des Blutes zeigen erhöhten NH_3 -Geh. Am Kaninchen steigen nach Nierenunterbindung NH_3 - u. Ammoniakmuttersubstanzgeh. im Blut an, nach Ausschaltung sämtlicher Bauchorgane tritt nur Erhöhung der letzten ein. Die Galle des Kaninchens enthält $0,023\text{—}0,07 \text{ mg.}\% \text{ NH}_3\text{-N}$. Der Liquor cerebrospinalis des Menschen ist frei von NH_3 . (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 121. 35—66. Wien, I. Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

P. Cristol, A. Puech und Trivas, *Der Koeffizient der Dysdesaminierung. Beziehung zwischen gewissen nicht eiweißartigen Stickstoffsubstanzen des Blutes als Wertbestimmung ureogenetischer Funktion.* Als Koeffizient der Dysdesaminierung wird das Verhältnis von [Polypeptid-N + Aminosäuren-N] zu [Polypeptid-N + Aminosäuren-N + Harnstoff-N] bezeichnet. Der Polypeptid-N ist dargestellt durch die Differenz, die man erhält, indem man den Gesamt-N des Serums bestimmt nach Desalbumierung mit Trichloressigsäure einerseits u. mit Phosphorsäure andererseits. Der Aminosäuren-N wird colorimetr. nach FOLIN bestimmt, der Harnstoff-N nach dem Xanthhydrol- oder Ureaseverf. Der Koeffizient beträgt $30\text{—}35\%$, bei Nierenerkrankungen erniedrigt er sich, bei Leberstörungen wird er erhöht. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 676 bis 677.) HAMBURGER.

Margaret Frances Lowenfeld, Sibyl Taite Widdows, Muriel Bond und Effie Isabel Taylor, *Eine Untersuchung über die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung normaler menschlicher Kolostrum- und Frühmilch*. Es wird eingehend der Gehalt an Eiweiß, Zucker, Fett, festem Rückstand, Asche u. Ca der Frauenmilch bis 14 Tage nach der Entbindung untersucht. Hauptsächlich wird ein beträchtlicher Unterschied zwischen der Milch von Primiparae u. Multiparae in ihrem Fett- u. Eiweißgehalt gefunden. Im allgemeinen darf die Milch nicht als ein homogenes Sekret angesehen werden, da ihre Zus. bei ähnlichen Reizen sich sehr verschieden verändert. (Biochemical Journ. 21. 1—15. Royal Free Hosp. u. London School of Med. f. Women.)

LOHMANN.

W. Stepp, R. Feulgen und K. Voit, *Über das Vorkommen des Plasmalogens*. I. Mitt. *Über das Vorkommen des Plasmalogens in Körperflüssigkeiten*. Plasmalogen ist eine Substanz, die nach Behandlung mit HgCl₂ in schwach saurer Rk. mit fuchsin-schwefliger Säure einen blauroten Farbstoff ergibt, der sich von der Farbe des Rk.-Produkts des Acetaldehyds unterscheidet u. auch nicht Thymonucleinsäure ist, die nur nach Säurebehandlung Farbrk. mit fuchsin-schwefl. Säure gibt. Dieses Plasmalogen findet sich im Serum, Blutkörperchenstroma, Eiter, Eigelb, Milch, Colostrum, wenig oder nicht im Fruchtwasser, Liquor, Kammerwasser, Harn, Eiweiß. (Biochem. Ztschr. 181. 284—88. Gießen, Med. Klinik, Physiolog. Inst.)

MEIER.

Paul György, *Therapeutische Versuche mit bestrahltem Ergosterin*. Verss. an Ratten u. Kindern. Bestrahltes Ergosterin (E. MERCK) vermag in täglichen Dosen von $\frac{1}{400}$ mg, gel. in 0,1 ccm Olivenöl, den Ausbruch der experimentellen Rattenrachitis zu verhüten, während 0,2 ccm unvorbehandeltes Olivenöl pro die den Verlauf der Rattenrachitis unbeeinflusst läßt. Die therapeut. Verss. bei Kindern führten zu einer vollständigen Bestätigung der Rattenexperimente. Bestrahltes Ergosterin, in täglichen Dosen von 1—4 mg, vermag sowohl die floride, unkomplizierte Rachitis als auch die Tetanie zur völligen klin. u. blutchem. Heilung zu bringen. Auch bei Osteomalacie bewirkte das bestrahlte Ergosterin einen raschen Rückgang der Beschwerden. (Klin. Wehschr. 6. 580—84. Heidelberg, Kinderklinik.)

FRANK.

Olympia Vecchiu, *Vasomotorische Reaktionen der Niere infolge von Formaldehyd-injektionen*. Die Vaso-Konstriktion der Niere infolge von Formolinjektion ist auf eine pneumogastr. Erregung zurückzuführen u. durch Sekretion der Nebenniere bedingt. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 593—94. Laborat. de biologie exp. de l'Ecole des Hautes Etudes.)

HAMBURGER.

Sinclair Miller und F. B. Smith, *Die Chloride des Mageninhalts in Beziehung zur freien Säure*. Die Kurven der Gesamtchloride unterscheiden sich bei allen Graden der Magenacidität nur in ihrer Höhe. Die Hauptkurven der anorgan. Chloride haben die gleiche Allgemeinform u. die gleiche Beziehung zur Verdauungszeit wie die Gesamtchloride. Bei Superacidität steigen die anorgan. Chloride nur wenig an. Die Achylie bei ADDISONscher Anämie läßt sich an Hand der Chloridkurven schwer erklären. (Lancet 212. 593—94. Royal bath hospital and Harrogate Infirmary.)

GESENIUS.

Robert K. S. Lim und H. C. Hou, *Bemerkung über die Sekretionskonzentration der Salzsäure im Magensaft*. (Vgl. S. 1701.) Durch Beobachtung des Faktors, der das Gewicht der HCl in ihr Volumen verwandelt, läßt sich die Theorie PAWLOWS von der konstanten HCl-Konz. an Hunden mit PAWLOW- bzw. HEIDENHAINschen Mägen bestätigen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 670—71. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 74. Peking. Ref. DRESEL.)

GESENIUS.

John T. Myers, *Beziehungen des harten Wassers zur Gesundheit*. II. *Wirkung des harten Wassers auf das Wachstum, das Aussehen und das allgemeine Wohlbefinden*. (Kali 21. 53—55. — C. 1926. II. 606.)

HAASE.

Nelson J. Roche, *Die Thyreoid- und Mangantherapie bei akuter Pneumonie*. KMnO₄, 2 Gran auf $1\frac{1}{2}$ Unzen W., wurde an Masernpneumonie erkrankten Kindern

rectal bis zu 4 Unzen injiziert. Fieberabfall, schnelle Besserung. (Brit. med. Journ. 1927. I. 459—60. Southea, Hants.) G E S E N I U S.

R. Ammon, *Das Verhalten optisch antipodischer Körper im Organismus*. Einige Beispiele für das verschiedene Verh. der opt.-akt. Körper im Organismus. „Die den Naturprodd. gleichdrehende Komponente wird beim Abbau bevorzugt u. hat stärkere physiolog. Wirksamkeit“. (Ztschr. med. Chem. 5. 5—6.) K. BÖRNSTEIN.

Alfonso Cruto, *Die intravenösen Injektionen von Lecithin*. Emulsionen von Lecithin u. Lutein können direkt in die Venen der Versuchstiere auch in beträchtlichen Mengen eingespritzt werden ohne Funktionsstörungen, wie sie bei der Injektion von Fettemulsionen auftreten. Nach Einspritzung von 0,5 g Lecithin bei einem 1500 g schweren Kaninchen tritt eine langsame, stufenweise Verminderung der Lipämie ein, die nach 5—6 Stdn. beendet ist. Im Urin erscheinen nur sehr geringe Mengen von Trimethylamin (10—15 mg in 5 Tagen) u. etwas mehr Ameisensäure, vom Cholin herstammend. Es ist anzunehmen, daß das Lecithin vom Organismus fast völlig assimiliert wird. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 26. 8—15. Rom.) OTT.

Alfred Schwartz, *Allgemeine Wirkungen von Lobelin auf das Zentralnervensystem der Maus*. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 645—47. Inst. de Pharmacologica et de med. exp.) HAMBURGER.

Alfred Schwartz, *Der Grad der Toleranz von chloroformierten Mäusen gegenüber Lobelin*. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 648—49. Inst. de Pharmacologica et de med. exp.) HAMBURGER.

F. Bremer, J. Titeca und L. van der Meiren, *Elektive Wirkung von Curare in schwachen Dosen auf den Muskeltonus*. Durch intravenöse Injektion schwacher Curaredosen wird der Tonus der Muskeln aufgehoben oder stark herabgesetzt. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 704—07.) HAMBURGER.

C. Bachem, *Neuere Kombinationspräparate der Acetylsalicylsäure mit Kalk und Koffein*. *Agit* (HEYDEN), ein Kombinationspräparat aus Acetylsalicylsäure mit Ca u. Koffein, kommt in Form von Dragées in den Handel. Jedes Dragée enthält 0,135 g Acetylsalicylsäure u. je 0,045 g Calciumsalicylat u. Calciumlactat. Es bewährte sich bei rheumat. u. neuralg. Erkrankungen. *Coffetylin* (HEYDEN) enthält pro Tablette 0,45 g Acetylsalicylsäure u. 0,05 g Coffein. Das Präparat bewährte sich als Analgetikum u. bei Behandlung von Rheuma u. Grippe. (Münch. med. Wchschr. 74. 498 bis 499. Bonn.) FRANK.

Michael Grossmann, *Die Coffetylintabletten als Analgetikum*. *Coffetylintabletten* (HEYDEN), eine Kombination aus Acetylsalicylsäure u. Coffein, bewährten sich als schmerzstillendes Mittel. (Wien. med. Wchschr. 77. 435. Wien.) FRANK.

Rußmann, Diemer und Jung, *Über die Verstärkung des Chinineffektes durch Calcium, speziell bei Pneumonie*. Klin. Bericht über Erfahrungen bei Behandlung von Pneumonien mit *Pneumasistin* „Dung“, einer Chinin-Calciumformiat-Urethan-Kombination (Hersteller Chem. Fabrik-DUNG, Freiburg i. B.). Das Präparat kommt in Ampullen zu 2 ccm zur subcutanen Injektion in den Handel. Vff. erzielten sehr gute Erfolge bei der Behandlung von Pneumonien u. Grippepneumonien. (Münch. med. Wchschr. 74. 499—500. Freiburg i. B., Lorettokranken.) FRANK.

Ehrlich, *Über die wichtigsten gehäuft auftretenden Euterentzündungen und deren Behandlung mit Acridinderivaten*. Die außerordentlich häufig verbreitete Streptokokkenmastitis der Milchkühe läßt sich erfolgreich bekämpfen durch Behandlung mit *Akridinderiv.*, insbesondere mit *Uberasan* u. *Rivanol*. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 35. 197—201. Hannover, Tierseucheninst. d. Landwirtschaftskammer.) FRANK.

C. Levaditi, *Die Präventivwirkung von Tellur bei experimenteller Syphilis*. 0,025 g Te pro kg, 8—27 Tage vor der Infektion angewandt, wirken prophylakt. Die vorbeugende Wrkg. hält 107—116 Tage nach einer einzigen Te-Injektion an gegenüber Reinfektionen. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 585—87.) HAMBURGER.

C. Levaditi und Y. Manin, *Der Mechanismus der Syphilisverhütung durch Tellur*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Resistenz gegen Syphilisinfektion hängt vom Tellurgehalt der Gewebe, vom sog. Metallpotential der Gewebe, ab. Dieser Minimalgehalt kann experimentell bestimmt werden. Die Eiweiß-Metallverb., welche die Spirochäten abtöten, werden auf Kosten der Metallreserven im Gewebe gebildet, diese Metallreserve muß groß genug sein, um vorbeugend oder heilend zu wirken. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 587—90.) HAMBURGER.

W. Lipschitz, *Die aromatischen Nitro- und Aminokörper als Blutgifte*. Beide Körperklassen erzeugen als Hauptsymptom Methämoglobinämie. Nicht nur verschiedene Tierarten, auch die einzelnen Arbeiter sind verschieden disponiert, was wohl auf den stark schwankenden Gaswechsel zurückzuführen ist. A. beschleunigt die Resorption der N-haltigen Benzole. Gegenmittel: Chinin, das möglichst bald zu reichen ist, sowie O_2 -Zuführung. Wrkg. der m- u. o-Verbb. sowie der Substitutionsprodd. Verschiedenheit der Ausscheidung im Harn, verschiedene Rk. verschiedener Blutarten. Falls die Methämoglobinldg. 60% nicht überschreitet, erfolgt Rückldg. durch reduzierende Zellen, die sich im Tiervers. durch Injektion von $Na_2S_2O_3$ unterstützen läßt. Daneben die bei Vergiftungen übliche Therapie. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 11—14. Frankfurt a. Main.) GESENIUS.

William de B. Mac Nider, Samuel T. Helms und Selina C. Helms, *Der Verlauf von Urannitratvergiftungen bei trächtigen Hunden*. Trächtige Hunde sind gegen Urannitrat auffallend empfindlich. Heilung beginnt anatom. an Leber u. Nieren. Bei anderen Tieren ist die Leberschädigung irreparabel. Bei Hunden treten im Urin Eiweiß, granulierter Zylinder, Aceton u. Glucose auf. Weitere Stoffwechselstörungen. Die mit Uran vergifteten Hunde bieten klin. das Bild schwerer Schwangerschaftstoxikämien. (Bull. Johns Hopkins Hospital 40. 145—59. Univ. of North Carolina.) GESENIUS.

A. Fröhlich und E. Zak, *Theophyllin und seine Gewebswirkung als Mittel zur Potenzierung von Giften und Arzneien*. Durch vorhergehende Injektion von Theophyllin wird die Wrkg. saurer sulfonierter Farbstoffe verstärkt. An sich unwirksame Dosen erzeugen Krämpfe, dabei wird das Zentralnervensystem gefärbt, nie bei nicht mit Theophyllinvorbehandelten. In ähnlicher Weise wird die Wrkg. von Morphin, Mg an Frosch, Katze u. Kaninchen verstärkt. Als Grund hierfür wird eine erhöhte Strömung der Gewebsfl. durch Theophyllin angenommen, da sich auch subcutan oder intravenös injiziertes Uranin, Ferrocyanalkium schneller u. intensiver verteilt, u. Ferrocyanatrium im Gehirn nur dann nachgewiesen werden kann, wenn Theophyllin vorher injiziert war. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 121. 108—30. Wien, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

André de Coulon, *Die krebserzeugende Fähigkeit von Urteer, dem verschiedene chemische Substanzen zugesetzt wurden*. Der gewöhnliche Teer ist eine Mischung von aromatis. Substanzen, während der Urteer im wesentlichen hydroaromat. Körper enthält. Der Unterschied in der Dest. verursacht die Verschiedenheit in der Zus. Urteer enthält kein Anthracen oder Naphthalin ect. u. erzeugt auch keinen Krebs. Die im gewöhnlichen Teer enthaltenen Substanzen, Acridin, Carbazol, Anthracen u. Naphthalin wurden auf ihre krebserzeugende Fähigkeit untersucht. Diese Körper wirken als solche nicht, nur in Verb. mit Urteer, so daß die Wrkg. auf den physiko-chem. Zustand des entstehenden Gemisches zurückgeführt wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 650—52. Lausanne, Centre anti-cancéreux romand.) HAMBURGER.

Alfred Loeser, *Untersuchungen über die Milchsäuregärung überlebenden Gewebes, insbesondere von Placenta und Carcinom*. (Vgl. S. 2089.) Unter Berücksichtigung einer gewissen Fehlergrenze bei den Verss. u. der Tatsache, daß im Körper ein Teil der von den Geweben entwickelten Milchsäure durch die Ggw. von Eiweiß nicht erscheint, ist bei n. menschlichen Geweben eine aerobe Milchsäuregärung kaum oder nur sehr gering vorhanden. Diese ist ein besonderes Symptom von Tumorgewebe, vor allem

des menschlichen Carcinoms u. in stark vermindertem Maße des der Placenta, vorzüglich in ihrem jugendlichen Stadium. Auch das Keimepithel scheint ebenso wie die Placenta in seinem Spaltungsstoffwechsel den Tumoren (gutartigen) nahestehen. (Klin. Wchschr. 6. 587—90. Berlin, Univ.) FRANK.

M. Kernbach und **V. Fisi**, *Über die Veränderungen von Fetten und Lipoiden während der Fäulnis*. Da es für die gerichtliche Medizin bis heute noch keine genauen u. wissenschaftlichen Methoden zum Nachweis des Todes gibt, wurde das Fettgewebe auf seine Veränderungen post mortem untersucht. Dieses Gewebe, aus Fetten u. Lipoiden bestehend, nimmt an der Leichenzers. teil, die Veränderungen können in ihren verschiedenen Stadien an mikroskop. Schnitten beobachtet werden. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 736—38. Inst. für gerichtliche Medizin.) HAMBURGER.

R. Lepskaja und **L. Rachlin**, *Zur Insulinmastkur bei Tuberkulose*. Das Insulin ermöglicht es, bei gewissen Formen von fibröser Lungentuberkulose mit starker Unterernährung den Appetit zu heben, eine Mastkur leicht durchzuführen u. dauernde Besserung des Allgemeinzustandes in solchen Fällen zu erreichen, bei welchen dies durch andere Mittel nicht zu erzielen ist. (Dtsch. med. Wchschr. 53. 527—28. Kazan, Staatsinstitut f. ärztliche Fortbildung.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Walther Zimmermann, *Pflanzliche Volksheilmittel in Baden*. Vf. gibt in systemat. Übersicht Mitteilung über pflanzliche Volksheilmittel in Baden, besonders über ihre Anwendung u. Wrkg. unter Benutzung von SCHULZ, Vorlesungen über Wrkg. u. Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 254—62. Illenau. Sep.) L. JOSEPHY.

H. Ross, *Über den Anbau von Medizinalrhabarber nebst Beiträgen zur Geschichte seines Anbaues in Deutschland*. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 174—84. München-Nymphenburg. Sep.) L. JOSEPHY.

Em. Emmanuel, *Das griechische Süßholz und dessen Succus*. Vf. gibt einen Überblick über Vork., Sammlung, Verwendung u. Bearbeitung der griech. Glycyrrhiza. Es wurde Glycyrrhiza glabra L. aus dem Peloponnes u. Kleinasien anatom. untersucht u. auf Gehalt geprüft. Die Ergebnisse der Unters. sind folgende:

Trockene Glycyrrhiza	Aus dem Peloponnes	Aus Kleinasien	Succus	Aus dem Peloponnes	Aus Kleinasien
Glycyrrhizin . . .	7,316%	5,895%	Glycyrrhizin . . .	18,812%	12,990%
d-Glukose	1,516%	1,398%	Glukose	3,956%	4,875%
Saccharose	2,385%	2,678%	Saccharose	4,878%	5,618%
Trockenes Extrakt	31,167%	30,018%	Stärke + Gummi .	20,761%	22,702%
Asche	4,085%	5,816%	W.	10,695%	13,412%
W.	8,117%	8,891%	Asche	8,011%	7,510%
			In W. Unl.	5,207%	8,900%

(Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 288—90. Athen, Univ. Sep.) L. JOS.

Hermann Matthes und **Paul Schütz**, *Über den Samen von Nerium Oleander L.* Vff. untersuchten den Samen von Nerium Oleander L. u. gaben eine botan.-mkr. Beschreibung desselben an Hand zahlreicher Abb. — Zur Erkennung des Samens wurde die Methode angewendet, die das D. A. B. V für Folia Digitalis vorschreibt. Es entsteht zwischen den beiden Fl. eine bläulichig rotgefärbte Zone, während die obere Fl. nach einiger Zeit zartgrün wird. Zum Extrahieren der Öle wurden die Samen mit Petroleumbzn. (spez. Gew. 0,640—0,660) behandelt, auf dieselbe Weise wurde die Pappusmasse extrahiert. Das Samenöl war grün u. klar, das Pappusöl war bei gewöhnlicher Temp. trübe u. fluoreszierte stark grün. Die Unters. des Samens ergab

folgende Resultate: W. 8,01%, Fett 17,43%, N 2,8%, Rohprotein 17,5%, Mineralstoffe 3,76%. Die chem. u. physikal. Unters. des Öls der von Flugborsten befreiten Samen hatte folgendes Ergebnis: Geschmack schwach bitter, spez. Gew. (15°) 0,9355, $n_D^{25} = 1,4721$, $n_D^{40} = 1,4669$, Säurezahl 2,5, Verseifungszahl 206,8, REICHERT-MEISSL-Zahl 16,30, Polenske-Zahl 0,40, HÜBLsche Jodzahl nach 2 Stdn. 105,2 nach 18 Stdn. 108,6, Acetylzahl 12,5, HEHNER-Zahl 92,09, Refraktion der HEHNER-Fettsäuren $n_D^{40} = 1,4595$. Gehalt an Unverseifbarem 2,12%. Das Öl der Flugborsten schmeckte stark bitter, enthielt 8% Unverseifbares, spez. Gew. (15°) 0,9253, $n_D^{70} = 1,4550$, Verseifungszahl 182,4, HÜBLsche Jodzahl nach 2 Stdn. 91,4. Das Oleanderöl ist kein trocknendes Öl. — Die wasserunl. Fettsäuren des Oleanderöls bestehen aus etwa 12% festen u. 88% fl. Fettsäuren. Trennung nach dem Bleisalz-Alkoholverf. von TWITSCHHELL. Die festen Fettsäuren hatten noch Jodzahl 3,6 u. waren nach Ansicht der Vff. ein Gemisch von Palmitin- u. Stearinsäure. Die fl. Fettsäuren bestanden nach den Untersuchungsergebnissen der bromierten Prodd. aus etwa 18% Linolsäure u. 82% Ölsäure. Die Ggw. einer stärker ungesätt. Fettsäure wird erwogen. — Das Unverseifbare des Öls enthielt nur ein Phytosterin, F. 137,5°, ein Sitosterin. Die fl. unverseifbaren Anteile hatten die Jodzahl 130,60. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 162—73. Königsberg, Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

C. Mannich und Sze Yih, *Über die Knollen von Pinellia tuberifera*. Vff. berichten über die Abstammung, Gewinnung, Beschaffenheit u. Anwendung der Knollen der in China u. Japan heim. *Pinellia tuberifera* (Araceae.). Die einem alten chines. Buch entnommenen Angaben werden ergänzt durch Mitteilungen von BRANDT. Die Morphologie u. Anatomie der Rhizomknollen stimmen fast mit der von *Arum maculatum* überein. Vff. fanden in den zerriebenen Knollen: W. 12,3%, Asche 2,1%, Ä.-Extrakt 3,0%, Rohfaser 2,3%, N 0,74%, N-Substanz 4,6%, Stärke 69,3%. Es wurde ferner eine kleine Menge eines Hämolymins gefunden. Die Droge ruft eine starke Reizung in Rachen u. Speiseröhre hervor. Durch pharmakolog. Verss. LAUTENSCHLÄGERS an Tieren wurde festgestellt, daß in den Knollen kein giftig wirkender Stoff enthalten ist. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 158—61. Frankfurt a. M., Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

E. Sieburg, *Über Scopolamin als narkotisches Arzneimittel*. Vork., Eigg., Dosierung, Reinheitsprüfung, Wertbest., therapeut. Anwendung von Scopolamin. Wegen schneller Zers. der wss. Lsg. in Ampullen wird vorgeschlagen, Tabletten aus Scopolaminhydrobromid mit Zusatz von Mannit oder Rohrzucker in den Handel zu bringen u. sie unmittelbar vor Gebrauch in Ampullen mit sterilem W. zu lösen. (Ztschr. med. Chem. 5. 6—9. Hamburg.) K. BÖRNSTEIN.

L. E. Martin und E. C. Andrus, *Klinische Auswertung von Digitalis*. Wirksamkeitsunters. von *Digitalis*blätterspräparaten, wobei der therapeut. Effekt gut mit der biolog. Auswertung übereinstimmte. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 108—09; Ber. ges. Physiol. 38. 896. Ref. BAUMECKER.) JOËL.

Conrad Stich, *Zur Verwendung von Roßhaaren als chirurgisches Nahtmaterial*. Roßhaare wurden zunächst auf Form, Oberfläche u. Durchmesser untersucht u. dann Zugfestigkeit u. Knotenfestigkeit roher u. sterilisierter Haare bestimmt. Die Zugfestigkeit ist nach den Unters.-Ergebnissen abhängig von der Größe des Querschnittes der Haare; sie wird durch Sterilisation nicht beeinträchtigt. Die Knotenfestigkeit beträgt 46% der Zugfestigkeit bei Schifferknotung, bei einfachem Knoten 20%. — Die Färbung der Haare bedingt nach Ansicht Vf. besondere physikal. Eigenschaften. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 199—202. Leipzig. Sep.) L. JOSEPHY.

G. Seiffert und L. Hieber, *Desinfektion von Haaren und Borsten unter besonderer Berücksichtigung des Rohchloramins*. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 22—24. München, Labor. beim bayer. Landesgewerbeamt. — C. 1927. I. 2449.) GES.

Eugène Foray, Frankreich, *Zerlegung von Glucosiden, Cellulosen u. dgl.* Die zu behandelnden Pflanzen, Bäume u. dgl. werden getrocknet, zerkleinert, pulverisiert u. sodann nach Einbringen in W. u. Mercerieren bei 120° mit Äthern, Alkoholen, Ölen usw. behandelt. Gegebenenfalls können die Prodd. während der Behandlung elektr. Einww. ausgesetzt werden. (F. P. 596 342 vom 10/2. 1925, ausg. 21/10. 1925.) KAUSCH.

Eugène Foray, Frankreich, *Zerlegung von Glucosiden, Eiweißstoffen, Alkaloiden, Gerbstoffen u. dgl.* Man trocknet u. pulverisiert die Ausgangsstoffe u. führt sie in ein geeignetes Lösungsm. ein oder zerreibt sie in W. von 30°, setzt solches von 100° zu u. gibt dann das organ. Lösungsm. (A., Ä., Öle) zu. (F. P. 30 573 vom 16/5. 1925, ausg. 19/7. 1926. Zus. zu F. P. 596 342; vgl. vorst. Ref.) KAUSCH.

E. Merck (Erfinder: **Wilhelm Eichholz** und **Otto Dalmer**), Darmstadt, *Herstellung von einspritzbaren, homogenen, öligen Wismutpräparaten.* (D. R. P. 441 871 Kl. 30 h vom 14/12. 1923, ausg. 12/3. 1927. — C. 1926. I. 2841.) SCHOTTLÄNDER.

E. Felheim, Berlin-Lichtenrade, *Desinfizientien.* Zur Desinfektion von Ställen oder Stalldünger, welche Erreger von Maul- u. Klauenseuche enthalten, werden SO₂ als Gas oder in Lsg. oder Sulfite verwendet. Besonders geeignet sind viscose Lsgg., welche Bisulfite u. viscose Säuren, wie Milchsäure oder saure Salze solcher Säuren u. gegebenenfalls Glycerin, neutrale Lactate, Zinkacetat, Trikesylphosphat, Sulfitablauge o. dgl. enthalten, ferner feste Bereitungen aus neutralen oder sauren Sulfiten bzw. Thiosulfaten u. festen Säuren, wie H₃BO₃, Weinsäure u. dgl., oder sauren Salzen, wie NaHSO₄, NaH₂PO₄ o. dgl., sowie Adsorptionsmitteln, wie Kieselgur, Aktivkohle oder Silicagel. (E. P. 265 131 vom 27/8. 1926, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 1/2. 1926.) KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

B. Brown, *Bohren von Löchern in Glas.* Als Bohrer dient ein in gewöhnlicher Weise geschärfter Drillbohrer, als Fl. für das Schneiden des Glases die gesätt. Lsg. von Campher in Terpentinöl, die in reichlicher Menge anzuwenden ist, während sich der Bohrer langsam u. unter hinreichendem Druck dreht. Dem Glas ist eine gute Unterlage zu geben. (Journ. scient. Instruments 4. 205.) BÖTTGER.

W. Krane, *Apparat zum Absaugen der über zentrifugierten Niederschlägen stehenden Flüssigkeit.* Das Prinzip des Absaugeapp. besteht darin, daß mit Hilfe einer Spritze in einem Glasbehälter, der zwischen Spritze u. Absaugröhrchen eingeschaltet ist, ein nur wenig luftverd. Raum geschaffen wird, wodurch ein ganz allmähliches, nahezu vollkommenes Absaugen der über dem Nd. stehenden Fl. ohne Gefahr des Aufwirbelns unter steter Kontrolle des Auges ermöglicht ist. Hersteller GÖTTING, Mechaniker am Physiol. Inst. Münster. (Ztschr. physiol. Chem. 164. 50—57.) GUGGENHEIM.

Ross Gunn, *Die Messung hoher Potentiale und eine Beschreibung einer neuen Art eines Widerstandes.* Es werden zwei Schaltungen beschrieben, die mit einer Fehlergrenze von höchstens 1% die Messung von Potentialen von der Größenordnung 100 000 Volt gestatten. Vf. benutzt als Widerstand ein System von kontinuierlich zirkulierendem W., das frei ist von den bei gewöhnlichen W.- u. bei Xylol-Al-Widerständen auftretenden plötzlichen Widerstandsänderungen. (Journ. opt. Soc. America 14. 257—62. New Haven, Conn., Sloane Lab., Yale Univ.) LESZYNSKI.

H. Gieseler und **W. Grotrian**, *Über die Aufstellung eines großen Rowlandschen Konkavgitters nach der Methode von Runge und Paschen.* Beschreibung eines großen ROWLANDSchen Konkavgitters des astrophysikal. Observatoriums in Potsdam u. dessen Aufstellung nach der Methode von RUNGE u. PASCHEN (Anhang zu d. Abhandl. d. Berlin. Akad. Wiss. 1902. 1) im Zweiglaboratorium der Physikal.-Techn. Reichsanstalt. (Naturwiss. 15. 233—36. Charlottenburg u. Potsdam.) E. JOSEPHY.

O. Schumm, *Das Gitter-Meßspektroskop („Wellenlängenspektrometer“)* zur spektrochemischen Untersuchung natürlicher Farbstoffe nach Loewe-Schumm. Das Gitter-Meßspektroskop vereinigt die Vorzüge von LOEWES Gitterspektroskop (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. 671 [1908] u. Techn. Fortschrittsver. VI. Opt. Messungen, Dresden u. Leipzig 1925, TH. STEINKOPF), u. von Vf. Gitterspektrometer (Ztschr. physiol. Chem. 66. 287; C. 1910. II. 1110) Hersteller Zeisswerke Jena. Der App. besitzt folgende Vorzüge: Meßschraube mit Wellenlängen, Zahlen, günstige Objektivbrennweiten u. Fernrohrvergrößerungen, opt. Bank mit verstellbarem Objektisch u. Kondensorlinse, feines Strichkreuz als Meßmarke, bequeme Höhe von 40 cm, symmetr. u. meßbar verstellbarer Lichteintrittsspalte, Abbildung im Original. (Ztschr. physiol. Chem. 164. 58—60.)

GUGGENHEIM.

Jean Thibaud, *Vakuum-Gitterspektrograph für das Millikansche Ultraviolett und die Röntgenstrahlen (Gitter mit tangentialem Einfall)*. Der beschriebene Vakuum-spektrograph gestattet Aufnahmen zwischen 6000 u. 140 Å. Im extremen Ultraviolett werden neue Linien des Cu angegeben. (Journ. Physique Radium [6] 8. 13—24. Lab. de Recherches physiques sur les rayons X.)

LESZYNSKI.

Percy Corlett Austin, *Lichtquellen für polarimetrische Zwecke*. (Vgl. Journ. chem. Soc., London 127. 1752; C. 1926. I. 443.) Es werden 23 für die Best. der Rotationsdispersion geeignete Linien angegeben. (Proceed. opt. Convention 1926. 305—10.)

LE.

Swyngedauw, *Eine Elektrode mit permanenter Sättigung zur Messung einer p_H -Serie*. Ein Schema für die in Frage kommende Elektrode wird gegeben, bei der eine permanente H-Sättigung möglich ist u. die p_H -Messung in demselben Gefäß vorgenommen werden kann, in dem sich die Fl. befindet. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 693—95.)

HAMBURGER.

H. Baggesgaard-Rasmussen und **C. E. Christensen**, *Über die Anwendung von Natriumborat anstatt von Natriumhydroxyd bei der Titrierung schwacher Basen*. Zur Best. schwacher Basen, wie z. B. NH_3 oder Alkaloide, die allgemein durch Lsg. in Säuren u. Titrieren des Säureüberschusses mit NaOH bestimmt werden, verwendeten Vf. statt NaOH das Na-Borat. Die Anwendung wird zunächst theoret. begründet u. dann prakt. Verss. angestellt am Atropin, Morphin, Brucin, Strychnin u. NH_3 . Die Stoffe wurden nach bestimmten, von Vf. mitgeteilten Verff. sowohl colorimetr. als auch elektrometr. titriert, u. die in Tabellen u. Kurven aufgeführten Resultate miteinander verglichen. Aus sämtlichen beschriebenen Verss. ergab sich, daß man bei der Titrierung der erwähnten Basen: Atropin, Morphin, Brucin, Strychnin sowie NH_3 die NaOH-Lsg. durch $Na_2B_4O_7$ -Lsg. ersetzen kann. Letztere läßt sich durch Lsg. von 19,072 g $Na_2B_4O_7$ in ausgekochtem W. bis zu einem Gesamttraumgehalt von 1 l leicht herstellen. Sie hat vor der NaOH-Lsg. den Vorzug, von CO_2 der Luft unbeeinflußt zu bleiben. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 263—82. Kopenhagen. L. JOS.

Theodore R. Ball, *Eine einfache Elektrode für potentiometrische Titrationsen*. Die beschriebene Elektrode ist kein Ersatz für die Kalomelektrode, sie kann aber für Oxydations-, Red.- u. Fällungsrrk. u. bei solchen acidimetr. Titrationsen benutzt werden, bei denen eine genaue p_H nicht verlangt wird. An Titrationsen von Bichromat mit $FeSO_4$, $CH_3 \cdot COOH$ mit NaOH, Fällung von Zn mit Kaliumferrocyanid usw. wird das zufriedenstellende Arbeiten der Elektrode gezeigt. Die einfache Herst. u. die Eigg. des App. werden beschrieben. (Ind. engin. Chem. 19. 370. Univ. Washington, St. Louis [Mo.].)

WILKE.

Pohl von Pollenburg, *Wasserstoffionenkonzentration*. Kurzer Überblick über Vorträge auf der V. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft, welche die neueren Forschungen auf dem Gebiet der H-Ionenkonzentration behandeln u. die besondere Wichtigkeit der p_H für Biologie, Lebensmittelchemie, Physiologie, Pathologie, Pharmakologie betonen. (Pharmaz. Ber. 2. 29—31. Leverkusen u. Höchst a. M.)

OTT.

Pohl von Pollenburg, *Über die Verwendung von Farbstoffindikatoren zu diagnostischen Untersuchungen*. Als einfache Methode zur Best. der p_H wird die von MICHAELIS u. GYEMAUT inaugurierte empfohlen. Die einfarbigen Indicatoren von MICHAELIS u. die Indicatoren nach CLARK u. LUBS werden mit den für die Ausführung der Best. nötigen Daten tabellar. aufgeführt u. mitgeteilt, daß die CLARK-LUBSSchen Indicatoren, die seither aus Amerika bezogen werden mußten, nunmehr auch in Deutschland hergestellt werden u. von der I. G. Farbenindustrie, Höchst a. M. zu beziehen sind. (Pharmaz. Ber. 2. 32—34. Leverkusen u. Höchst a. M.) OTT.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Maurice Delaville und Jeanne Belin, *Nephelometrische Bestimmung geringer Mengen von Arsenik*. 5 ccm der arsenikhaltigen Fl. werden mit 5 ccm des BOUGAULTSchen Reagens versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbade gekocht u. nach dem Abkühlen im Nephelometer mit einer ebenso behandelten Kontrolle verglichen. Bestimmungsgröße 0,0005 mg As_2O_3 /ccm. Als Nephelometer wurde das von BAUDOIN u. BÉNARD (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Paris 38. 332; C. 1922. IV. 1026) benutzt. Biolog. Fll. werden mit H_2SO_4 - HNO_3 verascht, auf 1—1,5 ccm eingengt u. mit dest. W. verd. — Darst. des BOUGAULTSchen Reagens: 20 g Na-Hypophosphit werden in 20 ccm W. gel., mit 200 ccm reiner Salzsäure versetzt u. vom ausgeschiedenen NaCl über Baumwolle abfiltriert. (Bull. Soc. Chim. biol. 9. 91—93. Paris, Hospit. HENRI ROUSSELLE.) LOHMANN.

P. Selényi, *Über den Nachweis des Thoriums in den Glühfäden fertiger Vakuumlampen*. Es wird der Thoriumgehalt in Glühfäden durch die erhöhte Elektronenemission des thorhaltigen Wolframs nachgewiesen. Indem man den Kolben einer Glühlampe mit Stanniol belegt u. die Belegung mit dem positiven Lampendraht durch ein Galvanometer verbindet, kann man nach Einschaltung des Stromes den Elektronenstrom im Galvanometer messen. Die störenden, noch in der Lampe enthaltenen Reste an O_2 werden durch das elektrolyt. an den Wandungen abgeschiedene Na gebunden, so daß immer erst 1—2 Min. der Strom eingeschaltet sein muß, ehe man einen akt. Zustand des Glühfadens erreichen kann. Bei Pb-haltigem Kolben-glas ist ein noch längerer Stromdurchgang notwendig, da zunächst das elektrolyt. gebildete Na nicht frei wird, sondern die äquivalente Menge Pb reduziert, die als bräunlicher Überzug an der Wandung erscheint. Erst wenn eine zur Bindung der O_2 -Spuren genügende Menge Na-Dampf in den Gasraum gelangt ist, kann der Faden aktiviert werden. Unter diesen Voraussetzungen erhält man, wenn die Lampen auf Nennspannung gebracht werden, sowohl bei thorfreien wie bei thorhaltigen Fäden einen beträchtlichen Elektronenstrom, der bis 20 Milliamp. steigen kann. Bei verminderter Lampenspannung nimmt jedoch die Stromstärke bei thorfreiem Faden rapid ab u. ist bei ca. 40% der Nennspannung fast null, während sie bei thorhaltigem Faden noch einen erheblichen Wert hat. — Vf. zeigt ferner, daß bei obiger Versuchsanordnung jede Vakuumlampe als Gleichrichter für Ströme von ca. 4 Milliamp. bis zur Verarmung der Kolbenoberfläche an Na benutzt werden kann. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 318—22. Forschungs-lab. Tungsram d. Verein. Glühlampen- u. Elektrizitäts-A.-G. Ujpest.) COHN.

Michele Foà, *Bemerkungen über Metallanalysen*. Ersatz der Filtration u. Calcination durch Zentrifugieren bei der gewichtsanalyt. Best. von Sn u. Pb in ihren Legierungen. Sn wird als Metazinnsäure gewonnen u. zentrifugiert, getrocknet u. gewogen, Pb wird aus der salpetersauren Lsg. als $PbSO_4$ gefällt u. ebenfalls zentrifugiert, getrocknet u. gewogen. (Giorn. Chim. ind. appl. 9. 69—70. Mailand.) OTT.

Bernard Salkin, *Die Bestimmung des Phosphors in Phosphorlegierungen*. Da der Phosphorwasserstoff bei den üblichen Methoden nicht vollkommen von Luft getrennt werden kann u. so Unfälle durch Explosion eingetreten sind, außerdem die

Arbeitszeit eine lange ist, hat Vf. eine neue Bestimmung ausgearbeitet. 1 g Substanz wird in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben eingewogen u. mit W. bedeckt. Durch den Stopfen des Erlenmeyers geht das Zuführungsrohr eines Fülltrichters u. das mit einem aufsteigenden Kühler versehene Rohr, das zu einem 5-Kugelrohr führt. Das Kugelrohr wird mit konz. HNO_3 gefüllt, die mit Br gesättigt ist, durch den Fülltrichter werden 10 konz. HNO_3 , 20 konz. HCl u. 10 W. eingelassen. Der größte Teil des P wird in der Lsg. des Erlenmeyers zu H_3PO_4 oxydiert, u. U. entwickelte Phosphorwasserstoffe werden durch die Br_2 - HNO_3 -Lsg. im Kugelrohr absorbiert. Zum Schluß wird bis zum Kochen erhitzt u. Luft durchgeblasen. Im ganzen sind 15—20 Min. hierzu notwendig. Der P wird dann in den eingeengten vereinigten Lsgg., die Cl-frei gemacht worden sind, mit Ammoniummolybdat gefällt. (Ind. engin. Chem. 19. 416—17. Brooklyn [N. Y.])

WILKE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. Macheboeuf, *Die Verteilung des an die verschiedenen Bestandteile des normalen Blutes gebundenen Phosphors und die Bestimmung des Phosphors.* Die Best. des anorgan. Phosphats erfolgt in 3 ccm Serum in einem aliquoten Teil des Trichloressigsäure-zentrifugats nach der früher (Bull. Soc. Chim. biol. 8. 464; C. 1926. II. 2619) beschriebenen Methode. Zur Best. des an die Globuline u. Albumine gebundenen Phosphats werden in 4 ccm Serum die Globuline mit 4 ccm gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gefällt, der abzentrifugierte Nd. in 2 ccm W. gel. u. wieder mit 2 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt. Die klare Albuminlsg. wird mit Trichloressigsäure enteiweißt, der Nd. auf aschefreiem Filter mit schwach trichloressigsäurehaltigem W. ausgewaschen u. dann mit H_2SO_4 - HNO_3 verascht u. der P bestimmt. Ähnlich werden die ausgesalzene Globuline in 20 ccm W. gel. u. ebenfalls der P in der Trichloressigsäurefällung nach Veraschen bestimmt. Pro ccm Serum wurden gefunden 0,025 mg anorgan. P, 0,035 mg in der Albuminfraktion, 0,014 mg in der Globulinfraktion. Entsprechend erfolgt die P-Best. in den mit isoton. Salzlsg. ausgewaschenen Blutkörperchen, sowie in deren hämolysierten Lsgg. (Bull. Soc. Chim. biol. 9. 94—98.)

LOHMANN.

Frederick Horace Smirk, *Die Mikrobestimmung des Chlorids im Gesamtblut, Serum oder in Blutkörperchen.* Die organ. Substanz wird mit Persulfat u. konz. HNO_3 zerstört, Cl⁻ mit überschüssigem AgNO_3 gefällt u. das überschüssige Ag in Ggw. von Aceton mit einer alkoh. NH_4 -Rhodanatlsg. mit Eisenaun als Indicator zurücktitriert. Im einzelnen verfährt man folgend: 0,2 ccm Blut usw. werden aus einer geeichten Capillarpipette in ein Jenaer oder Pyrexreagensglas einpipettiert, die Pipette mit wenigen Tropfen W. dreimal nachgewaschen, genau 0,5 ccm einer AgNO_3 -Lsg. (7,265 g AgNO_3 /l; 1 ccm = 0,0025 g NaCl) u. nach dem Vermischen sehr angenähert 0,33 g reines gepulvertes NH_4 -Persulfat u. 3 ccm konz. HNO_3 hinzugegeben. Die Fl. wird bis zum Auflösen des Eiweißes erwärmt, schließlich 15—20 sec. unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft durch eine Capillare zur Vermeidung des Stoßens gekocht, bis sich das AgCl in Flocken abscheidet. Nach dem Abkühlen werden unter weiterem Luftdurchblasen 3,5 ccm Aceton u. schließlich 0,3 ccm einer konz. Eisen-(3)-Alaunlsg. hinzugegeben, wobei ausfallender Alaun durch wenig W. wieder in Lsg. gebracht wird. Die Titration erfolgt durch mäßig schnelles Zuließen einer alkoh. NH_4 -Rhodanatlsg. aus einer 5 ccm-Mikrobürette bei starkem Lampenlicht vor weißer Porzellanplatte bis zur ersten Rotfärbung, wobei die Fl. durch Luftdurchblasen stets möglichst schnell gemischt wird. Der durchschnittliche Fehler beträgt 4 mg NaCl für 100 ccm Blut. (Biochemical Journ. 21. 31—35. Manchester Royal Infirmary.)

LOHMANN.

Frederick Horace Smirk, *Die Mikrobestimmung von Eisen in Blut.* Die Methode beruht auf der Zerstörung des Bluteiweißes mit Persulfat u. konz. HNO_3 u. nachfolgender colorimetr. Best. als Rhodanid in Ggw. von Aceton gegen eine künstliche Standardlsg. Die Zerstörung der organ. Substanz erfolgt in der im vorst. Ref. beschrie-

benen Weise, nur wird das Kochen 1 Min. lang fortgesetzt, die Fl. dann mit 6 ccm W. verd. u. in einen 50 ccm Meßkolben übergespült, 25 ccm Aceton unter Kühlung u. 5 ccm einer 24^o/₀ig. NH₄-Rhodanidlg. hinzugegeben u. aufgefüllt. Der Standard besteht aus 4 ccm Cochinellelg., 3,2 ccm Methylrotlg. (beides Brit. Drug Houses' Indicator) u. 4 ccm verd. HCl 1:5. Diese Lsg. wird mit gleichen Teilen W. u. Aceton auf die angenäherte Farbtiefe der zu untersuchenden Lsg. gebracht. Der Standard ist bei jeder Versuchsserie gegen eine bekannte, in derselben Weise behandelten Eisenslg. einzustellen. (Biochemical Journ. 21. 36—39. Manchester Royal Infirmary.) LOH.

H. Bierry, *Über die Bestimmung von Proteinzucker.* 10 ccm Plasma, 14 ccm dest. W. u. 2 ccm 66^o Bé. H₂SO₄ auf $\frac{1}{4}$ verd. werden eine halbe Stde. in Autoklaven auf 120^o erhitzt. Nach Abkühlung Neutralisation mit Na₂CO₃, u. tropfenweiser Zusatz von Hg(NO₃)₂; Behandlung mit Na₂CO₃ bis zur Violettfärbung von purpurnem Bromkresolpapier u. schwach Rk. Filtration, Zusatz von Zn-Pulver u. Cu -Spänen zur Entfernung des Hg. Zuckerbest. nach BERTRAND. — Die Methode von BIGWOOD u. WUILLOT, welche eine zu hohe Temp., eine zu lange Erhitzungsdauer u. eine zu große Säurekonz. anwenden, wird experimentell widerlegt. — Die verschiedenen Zahlen der verschiedenen Autoren für den Proteinzuckergehalt beruhen auf schlechten Bestimmungsmethoden. (Compt. rend. Soc. Biologie 96. 606—09.) HAMBURGER.

Robert F. Le Guyon, *Halbmikromethode zur Titration von Orthophosphorsäure.* Anwendung auf katheterisierte Urine. Zur Best. des Gesamtphosphats verascht man 1—2 ccm Urin nach der Modifikation von SUTU mit 2 ccm HNO₃ u. 0,5 ccm einer gesätt. Mg(NO₃)₂-Lsg. bis zur Zersetzung des Mg-Nitrats, löst den trockenen Rückstand in möglichst wenig verd. HNO₃ u. spült in ein Becherglas auf ein Vol. von 10 ccm über. Die Fl. wird mit einer n. Sodalslg. mit Phenolphthalein als Indicator genau neutralisiert, mit AgNO₃ in $\frac{1}{50}$ -n. oder $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. im Überschuß gefällt, dann 1—2 g Na-Acetat in 20 oder 50^o/₀ig. Lsg. hinzugegeben, um die Fällung als Ag-Triphosphat zu vervollständigen. Der Nd. wird durch ein besonders dichtes BERTRANDSches Asbestfilter oder einen Goochtiegel filtriert, mit W. nachgewaschen u. dann entweder das Ag im Nd. nach Auflösen in verd. HNO₃ oder das überschüssige Ag im Filtrat nach CHARPENTIER-VOLHARD mit K-Rhodanat bestimmt. Zur gleichzeitigen Best. von PO₄'' u. Cl' fällt man in reiner mineral. Lsg. das Cl' in salpetersaurer Lsg. als AgCl, das PO₄''' nach Neutralisation wie oben u. ermittelt das Cl' aus der Differenz des überschüssig angewandten AgNO₃. Für 1—2 ccm Harn verfährt man entsprechend, indem man das Filtrat nach der Cl-Fällung verascht. (Bull. Soc. Chim. biol. 9. 59—75. Paris, Fac. de Sciences u. Inst. d. Recherch. agronom.) LOHMANN.

W. Mestrezat, *Welcher Platz kommt der Bestimmung des Harnstoffs mit Hypobromit in der analytischen Chemie zu?* Es wird darauf hingewiesen, daß die Best. des Harnstoffs im Urin mit Hypobromit in der Ausführung von YVON (vgl. JANET, Journ. Pharm. Chim. [7] 26. 161; C. 1923. II. 383), wobei der Harnstoff-N zusammen mit dem NH₃-N bestimmt wird, völlig stimmende Werte ergibt; der durch Kreatinin usw. verursachte Fehler darf vernachlässigt werden. Wegen ihrer Schnelligkeit ist diese volumetr. Methode der gravimetr. mit Xanthidrol vorzuziehen. (Bull. Soc. Chim. biol. 9. 102—08.) LOHMANN.

J. Stamm, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung ätherischer Öle in Drogen.* Vf. beschreibt ein von ihm mehrere Jahre benutztes Verf. zur Best. äther. Öle in Drogen. Das Prinzip beruht darauf, das äther. Öl aus kleinen Drogenmengen durch Dest. mit W. völlig zu isolieren u. das Destillat in einem Meßgefäß aufzufangen, das vorher mit Tetrachlormethan bis zu einer Marke beschickt war. Darauf wird das Meßgefäß geschüttelt bis zur Lsg. des Öles, dann zentrifugiert u. der Gehalt nach dem vergrößerten Vol. bestimmt. Der Gang des Verf. u. der App. werden beschrieben u. letzterer in Abb. gezeigt. Vf. wählte zum Ausschütteln des Destillates das Tetrachlormethan wegen seiner geringen Löslichkeit in W. 0,08:100, u. seines hohen spezif. Gew. 1,599

bei 15°. Das vom Vf. benutzte Meßgefäß „Oleometer“ wird von der „Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten“, Göttingen hergestellt. — Ein bei sämtlichen Verss. entstandener Verlust von 1 Teilstrich (0,01 ccm) mußte bei allen Bestst. dem Endresultate als Korrektion hinzugezählt werden. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 283—87. Dorpat, Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

Gans & Goldschmidt Elektrizitäts Ges. m. b. H., Berlin, *Widerstandsgefäß zur Leitfähigkeitsbestimmung von Elektrolyten*, dad. gek., daß die Durchführungsdrähte an 2 mit dem Gefäß fest verbundene Metallstücke so angeschlossen sind, daß das Gefäß infolge der leicht lösbaren Verb. schnell an die feststehenden Zuleitungsklemmen angelegt u. von denselben abgenommen werden kann. (D. R. P. 442 469 Kl. 21 e vom 21/1. 1926, ausg. 29/3. 1927.) KÜHLING.

E. de Haen Chemische Fabrik „List“ G. m. b. H., Seelze bei Hannover, *Herstellung von Normlösungen* oder Lsgg. bestimmten Gehaltes, dad. gek., daß die erforderliche Menge der Grundstoffe im Großbetrieb in dem gebotenen Verhältnis abgewogen bzw. abgemessen, in luftdicht verschließbare Gefäße abgefüllt u. diese verschlossen werden, wonach dann zwecks Herst. der genau stimmenden, unmittelbar gebrauchsfertigen Lsgg. lediglich ein Öffnen der Gefäße u. Auflösen der in ihnen enthaltenen Substanz an beliebigen Orten u. zu beliebigen Zeiten vorzunehmen ist. (D. R. P. 442 706 Kl. 12g vom 23/6. 1920, ausg. 6/4. 1927.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, V. St. A., *Analyse Cadmium und Zink enthaltender Lösungen*. Die Lsgg. werden mit Cyankali u. soviel NH₃ versetzt, daß die zunächst entstandenen Ndd. wieder gel. werden, unter Anwendung von Platinkathoden mit Stromdichten von 1 Amp. je qdcm u. 4—6 V etwa 3 Stdn. elektrolysiert, wobei sich zinkfreies Cd abscheidet, die Kathoden ohne Stromunterbrechung entfernt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet u. gewogen. Die rückständige Lsg. wird mit NaOH versetzt, das NH₃ weggekocht, abgekühlt u. mit 2 Amp. je qdcm u. 4—5 V elektrolysiert, um Zn abzuschcheiden. (E. P. 265 292 vom 4/11. 1925, ausg. 3/3. 1927.) KÜHLING.

Auger, Cours de chimie analytique. Paris: Les Presses Universitaires de France. (392 S.) Br.: fr. 70.

Bunau-Varilla, La Radiolyse chimique. Paris: J. B. Baillièere et fils 1927. (136 S.) Br.: fr. 14.

Julius MacLeod, The quantitative method in biology. London: Longmans 1927. 8°. 15 s net.

Olivier, Analyse des zincs commerciaux. Paris: Ch. Béranger 1927. (40 S.) Br.: fr. 5.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Chester E. Rahr, Brookline, Mass., und **Lester Kirschbraun**, Evanston, Ill., *Wasser- und feuerfestes Material*, bestehend aus einer Vielzahl verfilzter Schichten (Asbest) aus unverbrennlichen Fasern, u. zwar mit innerer Schicht aus anderen Fasern u. einem die innere Schicht sättigenden bituminösen Bindemittel. Das Erzeugnis dient als Umkleidungsstoff, als Isolierstoff usw. (A. P. 1 616 921 vom 25/4. 1921, ausg. 8/2. 1927.) KAUSCH.

American Cellulose and Chemical Mfg. Co. Ltd., Delaware, V. St. A., übert. von: **Walter Bader**, Spondon b. Derby, England, *Trennung von Flüssigkeitsgemischen, insbesondere Essigsäure und Wasser*. (A. P. 1 609 393 vom 6/7. 1923, ausg. 7/12. 1926. E. Prior. 6/9. 1922. — C. 1924. I. 2809 [E. P. 204 196]. II. 524 [F. P. 568 600].) SCHO.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Benischek**, Offenbach a. M.), *Filtrieren sauerstoffreicher Gase*, gek. durch die Verwendung fl. Tri-

arylphosphate als Staubbindemittel. (D. R. P. 442 504 Kl. 12e vom 22/9. 1925, ausg. 1/4. 1927.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Sprühelktrode für elektrische Gasreinigungsanlagen*, 1. dad. gek., daß die Elektrode aus Metallegierungen besteht, die gegenüber dem einfachen Metall die Eigenschaft einer erhöhten Elektronenemission besitzen. — 2. dad. gek., daß das bisher verwendete Material für die Sprühdrähte, wie z. B. Cu, Bronze, Messing, Ni, Wo u. dgl., mit etwa 0,5—3% Th legiert ist. — 3. dad. gek., daß das bisher verwendete Elektrodenmaterial mit einem oder mehreren Erdmetallen, wie z. B. Ca, Sr, Ba, Mg, oder den Metallen der seltenen Erden legiert ist. (D. R. P. 442 644 Kl. 12e vom 22/6. 1924, ausg. 2/4. 1927.) KAUSCH.

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Walter Wilkinson**, Jersey City, N. J., *Trennung von dreifachen Gasgemischen (Luft)*. Man verflüssigt u. rektifiziert zuerst das Gemisch zu einer Fl., die hauptsächlich den am wenigsten flüchtigen Bestandteil des Gemisches enthält, u. einem Gase, das hauptsächlich den flüchtigsten Bestandteil enthält, zieht die Dämpfe mit dem Gehalt an flüchtigen Stoffen, der zwischen dem der beiden anderen Bestandteilen liegt, ab, unterwirft sie einer Hilfsrektifikation u. verflüssigt das gasige Prod. der letzteren durch Temperatureaustausch mit dem k. Prod. der ersten Trennung. Das fl. Prod. führt man zu der Hilfsrektifikation u. benutzt das fl. Prod. der letzteren für die erste Rektifikation. (A. P. 1 619 909 vom 15/10. 1925, ausg. 8/3. 1927.) KAUSCH.

C. F. Hammond und **W. Shackleton**, Westminster, *Behandeln von festen Körpern und Flüssigkeiten* zwecks Röstung, Verdampfung, Heizen usw. Der zu behandelnde Stoff, z. B. konz. NaOH-Lsgg., Öle, Teere, Sägespäne, zerkleinerte Kohle usw., werden über die Oberfläche einer h. fl. M. (Pb, das durch eine untergetauchte Gasflamme erhitzt wird) geleitet. (E. P. 265 252 vom 5/9. 1925, ausg. 3/3. 1927.) KAUSCH.

C. F. Hammond und **W. Shackleton**, Westminster, *Heizflüssigkeiten*. Man läßt eine Tauchflamme in einer h. oder fl. M. in einer Kammer brennen u. benutzt ihre Wärme, um in einer anderen Kammer, getrennt von der ersten, eine Fl. zu erhitzen, Öl zu cracken usw. (E. P. 265 253 vom 5/9. 1925, ausg. 3/3. 1927.) KAUSCH.

Siemens & Halske Aktien-Gesellschaft, Deutschland, *Behandlung organischer Flüssigkeiten mit Wechselstromentladungen*. Das sich aus organ. Fll. (KW-stoffe) infolge daraufgerichteter Wechselstromentladungen bildende Gas (H₂) wird zum Kochen der Fll. verwendet u. wirkt dabei schaumbildend. (F. P. 615 581 vom 4/5. 1926, ausg. 11/1. 1927.) KAUSCH.

T. von Artner, Berlin, *Katalysatoren*. Um Katalysatoren für die SO₂-Katalyse zu gewinnen, imprägniert man poröse in W. l. oder unl. Träger (MgSO₄ oder poröse keram. MM.) mit einer Pt-Lsg. u. trocknet sie. (E. P. 265 938 vom 18/1. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 15/2. 1926.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

C. W. Goff, *Feuchtigkeit als ursächlicher Faktor bei gewerblichen Infektionen*. Bei Arbeitern einer Seidenfabrik wurde beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Prozentsatz an Hauterkrankungen bei den ständig mit den Waschbädern in Berührung kommenden Arbeitern auffällig hoch war. (Journ. ind. Hygiene 2. 18—21. South Manchester, Conn., Cheney Brothers.) GROSZFELD.

J. B. Barreto, **Philip Drinker**, **Jane L. Finn** und **R. M. Thomson**, *Masken und Respiratoren zum Schutze gegen Staub und Rauch*. Die Masken sollen ein Filter von genügend großer Fläche, am besten aus faserigem Stoff besitzen, Giftgasmasken sind ungeeignet. Besprochen werden u. a. das Armymodell 1919, „Schweineschnauzen“-Respiratoren mit Filtern aus Schwämmen, Baumwollagen oder Papier, die BURELL-Staubmaske u. eine Maske von einer Baumwollfabrik für die Sammlung von Zinkstaub.

Zur Prüfung der Masken dienten Tabakrauch (Teilchen etwa $0,27 \mu$), ZnO aus Explosion von $Zn + KClO_3$ ($0,5 \mu$) u. ein Mineralstaub aus SiO_2 ($1-3 \mu$). Prüfung der Filterwrkg. mit dem Tyndallmeter oder genauer durch elektr. Niederschlagung, wie näher beschrieben. Die Wrkg. der Filter kann durch Einlagerung von feinem ZnO, MgO, Al_2O_3 usw. bedeutend gesteigert u. dabei doch die Luftdurchlässigkeit hinreichend erhalten werden. (Journ. ind. Hygiene 9. 26—41. Boston, Mass., Harvard School of Public Health.)

GROSZFELD.

H. Gerbis, *Tod eines Lokomotivführers durch Schwelgase aus Selbstentzündung von Braunkohlenbriketts*. Bericht über einen Unglücksfall mit tödlichem Ausgang bei einem Lokomotivheizer, der Gase eingeatmet hatte, die aus der Verschwelung u. unvollständigen Verbrennung von Braunkohlen auf der von ihm gefeuerten Lokomotive entstanden. Als unmittelbare Todesursache war die Einw. von H_2S anzusprechen, dessen Wrkg. wahrscheinlich durch gleichzeitige Einw. von CO_2 verstärkt wurde. Da die Gaseinw. während der Arbeitsschicht geschah, lag ein Betriebsunfall vor. (Zentralbl. f. Gewerbehygiene u. Unfallverhütung 14. 33—36.)

FRANK.

W. Loch, *Berufsgefahren der Textilindustrie, insbesondere der Leinenindustrie, und ihre Verhütung*. Gefahren bringen Maschinen, Staub, Nebelbildg., hohe Temp., Abwässer. Flachsfasern ist mit splittigen Holzresten vermengt, der weiche Baumwollstaub ist zäh u. schwer auszuhusten, Wollstaub ist am unschädlichsten. Ausführliche Besprechung der durch den Gang der Verarbeitung der drei Textilstoffe möglichen Schädigungen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 15—22. Waldenburg i. Schlesien.)

GESENIUS.

W. Loch, *Berufsgefahren der Textilindustrie, insbesondere der Leinenindustrie, und ihre Verhütung*. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Weben entstehen Gefahren durch Herausfliegen des Schützens, das sogenannte „Küssen“ des Schützens, den Staub u. das Chloren. Nachteile der Färbereien u. der letzten Behandlung. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. 14. 36—45.)

GESENIUS.

Cyrus C. Sturgis, Philip Drinker und Robert M. Thomson, *Metalrauchfieber*. I. *Klinische Beobachtungen über die Wirkung experimenteller Einatmung von Zinkoxyd durch zwei anscheinend normale Personen*. Im Gasraum wurde von den Versuchspersonen mehrere Min. ZnO geatmet. Danach traten Fieber, Leukocytose, Verminderung der Lungenkapazität bis zu 53% ein. Keine Blutdruck- u. Urinveränderungen. (Journ. Ind. Hygiene 9. 88—97. Boston, Peter Bent Brigham Hospital.)

GESENIUS.

Philip Drinker, Robert M. Thomson und Jane L. Finn, *Metalrauchfieber*. II. *Durch Einatmung von Zinkoxyd an zwei aufeinanderfolgenden Tagen erworbene Widerstandskraft*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Einatmung einer 52 u. 23 mg ZnO pro cbm enthaltenden Luft folgte am nächsten Tage Aufenthalt in einer solchen mit 330 u. 33 mg. Folgen: leichtes Unwohlsein, Fieber bis $38,4^{\circ}$, das ohne erworbene Resistenz auf $39,2^{\circ}$ hätte steigen müssen. Die Leukocytenzahl war noch nicht zurückgegangen. Am dritten Tage waren beide Personen bereits beschwerdefrei. (Journ. ind. Hygiene 9. 98—105.)

GESENIUS.

E. Belani, *Die Paraffinkrankheit und ihre Heilung*. (Ölmarkt 9. 38—39. — C. 1927. I. 1198.)

FRIEDMANN.

—, *Vorrichtungen zur Feststellung gefährlicher Gase in der Grubenluft*. In der Aussprache über den Vortrag von JOHN T. RYAN (vgl. S. 2122) wurde ein neuer transportabler Methanindicator durch D. C. ASHMEAD beschrieben, der auf dem bekannten Prinzip des verschieden starken Glühens, je nach dem Methangeh., eines Pt-Fadens, der von Strom durchflossen ist, beruht. (Mining and Metallurgy 8. 136—38.)

WILKE.

C.-E. A. Winslow, *Bericht der nationalen Schutzkommission zum Studium der Benzolvergiftung*. Die Zeichen der akuten C_6H_6 -Vergiftung, wie sie hauptsächlich durch Einatmung von C_6H_6 -Dämpfen zustande kommt, sind: Benommenheit, die sich bis zur Bewußtlosigkeit steigern kann, Bleichheit des Gesichts, bläuliche Ver-

färbung der Lippen u. Fingerspitzen, Atemnot, motor. Unruhe bis zu deliranten Zuständen, Hautblutungen u. (bei Aufnahme durch den Mund) Magendarmstörungen. Der Tod kann in wenigen Min. eintreten. Chron. Vergiftung: Kopfschmerz, allgemeine Mattigkeit, Appetitlosigkeit, Gewichtsabnahme, Blutarmut (hauptsächlich Abnahme der weißen Blutkörperchen), Blutungen, Atemnot, zuweilen Leibschmerzen, Übelkeit, Zittern, Krämpfe, Hautausschlag. Bei früher Erkennung führt Herausnahme aus dem Betrieb zu voller Wiederherstellung. Das wichtigste objektive Symptom ist die Abnahme der weißen Blutzellen von etwa 7500—9000 n. auf etwa 5600. 15 tödliche u. 83 nichttödliche C₆H₆-Vergiftungen wurden dem Vf. bekannt. Die Vergiftung ereignet sich vor allem in der künstlichen Leder- u. der Gummi-Industrie. Bei der Unters. der Arbeitssäle konnten zuweilen C₆H₆-Konz. festgestellt werden, die nach der Literatur zur Vergiftung ausreichen (15 mg pro 1000 ccm). — Die Zahl der in den Betrieben durch C₆H₆ chron. Geschädigten ist relativ hoch, bis zur Hälfte der Belegschaft. Durch gute Ventilationsanlagen ließ sich die Zahl der Vergiftungen auf $\frac{1}{5}$ herunterdrücken. Arbeiter mit organ. Herz-, Lungen- oder Nierenkrankheiten, Blutungsneigungen u. Blutarmut dürfen nicht eingestellt werden. — In chron. Vergiftungsvers. an weißen Ratten ließen sich die typ. Zeichen mit schließlich völligem Verschwinden der weißen Blutzellen reproduzieren. (Journ. ind. Hygiene 9. 61 bis 74.)

JOËL.

E. Espes, Paris, übert. von: G. G. Chaudron, Seine, Frankreich, *Feststellung von Kohlenoxyd in einem Gase.* (E. P. 265 207 vom 26/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 26/1. 1926. — C. 1927. I. 1627 [F. P. 609 995].)

KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

W. Salesski, *Theorie des Kammerprozesses.* Nach Vf.s Theorie ist SO₃ eins der Zwischenprodd. beim Bleikammervorgang. Da seine Isolierung aus oder sein Nachweis im Kammergas nicht ausführbar sind, so wird die Bldg. von SO₃ auf indirektem Wege bewiesen. Man bestimmte die Menge von O₂ u. von sauren Gasen im den Gloverturn mit der ersten Kammer verbindenden u. im die 1. u. die 2. Kammer verbindenden Rohr. Nach der Rk. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ entspricht einem Verschwinden von x Vol. Sauerstoff das von $2x$ Vol. sauren Gasen. Ist die Abnahme der sauren Gase (y) geringer, als $2x$, so hat sich offenbar SO₃ gebildet, das infolge seiner Flüchtigkeit als Gas mitbestimmt wird. Die SO₃-Menge beträgt $(2x - y)$ Vol. Da aber eine Analyse derselben Gasmenge vor u. nach der Kammer unmöglich ist, müssen zahlreiche Analysen zu verschiedenen Zeiten gemacht u. die Durchschnittswerte verglichen werden. So wurden z. B. aus 81 Bestst. folgende Mittelwerte erhalten: O₂ im ersten Verbindungsrohr 7,54 Vol.-%, im zweiten 6,46 Vol.-%, saure Gase im ersten Verbindungsrohr 7,1 Vol.-%, im zweiten 5,24 Vol.-%. Die in der Kammer verbrauchte O₂-Menge muß noch um 0,41 Vol.-% erhöht werden, weil diese Menge O₂ (als Luft) eingeführt wurde, um die nitrosen Gase auszublauen. Daraus berechnet sich die Menge SO₃ zu 1,12 Vol.-%, d. h. zu ca. 20% der sauren Gase überhaupt. Eine so hohe Konz. macht wahrscheinlich, daß es das wichtigste Zwischenprod. ist. Es entsteht unmittelbar aus SO₂ u. NO₂. Die Bldg. der Nitrososulfosäure, der blauen Nitrosisulfosäure u. der Hydroxylamin-disulfosäure ist nur sofern von Belang, als sie den Verlust von NO₂ (als N₂) bedingt. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti] 3. 1279—83. 1926.)

BIKERMAN.

E. J. Fox und C. W. Whittaker, *Die Nebenprodukten-Salzsäure. Ihre Anwendung bei der Extraktion von Phosphatgestein.* Bei der Umsetzung der in Amerika gewonnenen KCl mit H₂SO₄ zwecks Herst. von K₂SO₄ fällt HCl als Nebenprod. ab, für das eine Verwendung gefunden werden muß. Vf. schlägt vor, es an Stelle von H₂SO₄ zum Aufschluß von Phosphatgestein zu benutzen, was einige Vorteile vor der H₂SO₄-An-

wendung habe. Theoret. u. prakt. wurde dies im Laboratorium am Florida-Kieselphosphat versucht, das bei 110° getrocknet 31,85% P₂O₅, 47,43% CaO, 1,65% Fe₂O₃, 1,23% Al₂O₃, 6,77% SiO₂ u. 3,66% CO₂ enthält. (Ind. engin. Chem. 19. 349—53. Bureau of Soils, Washington [D. C.]) WILKE.

Carlo Toniolo, *Die Absorption der Stickstoffoxyde in der Industrie der synthetischen Salpetersäure (Verfahren Toniolo-Nitrium)*. (Giorn. Chim. ind. appl. 9. 9—18. — C. 1927. I. 2123.) WILKE.

Walter Friedmann, *Heliumgewinnung im Großbetrieb*. Unter Bezugnahme auf Mitteilungen von R. B. MOORE (Ind. engin. Chem. 18. 198; C. 1926. I. 3095) werden Durchschnittszahlen des He-Gehaltes von untersuchten Erdgasen gebracht. Die zur He-Gewinnung während des Krieges in Betrieb gesetzte „Linde“-Anlage wird skizziert, ebenso die Prinzipien des JEFFRIE-NORTON-Systems. Die Rektifikation des He mittels A-Kohle u. mittels anderer Reinigungsanlagen werden erwähnt. (Petroleum 22. 941—47.) FRIEDMANN.

A. Mittenberg, *Reinigung der Solen nach dem Sulfatverfahren*. Ausführliche Erörterung des Sulfatverf. der Reinigung von natürlichen NaCl-Solen, das in 3 Operationen ausgeführt wird: Zusatz von Na₂SO₄ u. Ca(OH)₂, Einleiten von CO₂ (Rauchgasen), Fällung durch Soda. Es ist wirtschaftlicher, als das übliche Verf. (mittels Kalks u. Soda). — Im Laufe der Unters. wurde die Löslichkeit von CaSO₄ [oder Gips? Ref.] in schwach alkal., verschiedene Mengen Na₂SO₄ enthaltenden Lsgg. bestimmt, sowie das Mitreißen von Na₂SO₄ aus der Lsg. durch ausfallendes NaCl. (Journ. chim. Ukraine [russ.] 2. Techn. Teil. 105—23. 1926.) BIKERMAN.

R. G. Y. de Sotto, Madrid, *Schwefelsäure*. Um die Bldg. von H₂SO₄ zu fördern, werden die SO₂-haltigen Gase auf dem Wege nach dem Gloverturn der Einw. von Strahlen von Ra oder Ra-Verbb., u., falls noch erforderlich, derjenigen ultravioletten Strahlen ausgesetzt. (E. P. 265 857 vom 20/7. 1926, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

A. F. Meyerhofer, Zürich, *Metallverbindungen*. Man zers. Silicofluoride (oder Borofluoride) durch Erhitzen in NaF u. SiF₄ u. läßt das NaF mit einem Salz (z. B. Ca[NO₃]₂) reagieren; es bildet sich NaNO₃ u. CaF₂. Letzteres läßt man mit SiF₄ u. ZnSO₄ reagieren. Das gebildete ZnSiF₆ setzt man mit NaCl um. (E. P. 265 880 vom 28/5. 1926, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Robert Griebbach**, **Otto Balz** und **Adolf Rossler**, Ludwigshafen a. Rh., *Diammoniumphosphat*. (Can. P. 265 190 vom 23/2. 1926, ausg. 19/10. 1926. — C. 1927. I. 340 [E. P. 256 137].) KA.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Berlin, und **H. Brenek**, Porz b. Köln a. Rh., *Phosphate*. Zwecks Erzeugung von Alkalidicalciumphosphat wird ein Gemisch von rohem Phosphat, Alkalicarbonat u. SiO₂ in Ggw. von Wasserdampf geglüht. (E. P. 265 197 vom 25/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 1/2. 1926.) KAUSCH.

Colorado Vanadium Corp., New York, übert. von: **Karl B. Thews**, Sawpit, Colorado, *Gewinnen von Vanadium*. Man setzt ein Oxydationsmittel zu einer Fe- u. Al-Verbb. enthaltenden Lsg. u. gibt ein Calciumreagens zu der nicht alkal. gehaltenen Lsg. um Calciumvanadat zu fällen. (A. P. 1 621 038 vom 29/10. 1920, ausg. 15/3. 1927.) KAUSCH.

Gerhard Herfeldt, Andernach a. Rh., *Herstellung von Silicaten* durch Einwirkenlassen von W. auf Gemische von Silicaten u. Oxyden (z. B. CaO oder MgO), dad. gek., daß die Reaktionswärme ausgenutzt u. reaktionsbeschleunigende Kolloide zugesetzt werden. (D. R. P. 442 717 Kl. 12i vom 29/4. 1924, ausg. 6/4. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Ernst** und **Otto Nicodemus**, Höchst a. M., *Hochaktive Kohle*. Man imprägniert das zu verkohlende kohlenstoffhaltige Material mit einer Phosphorsäure u. nimmt die Verkohlungs-

in Ggw. eines Gases vor, dessen O₂ hinreicht, die Red. der Phosphorsäure zu verhindern. (A. P. 1 621 195 vom 9/7. 1923, ausg. 15/3. 1927.) KAUSCH.

Verein für Chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **E. Küchler**, Frankfurt a. M., *Aktive Kohle*. Kohle wird durch O₂ aktiviert, den man durch die Wände des Reaktionsraumes diffundieren läßt. (E. P. 265 916 vom 11/10. 1926, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 15/2. 1926. Zus. zu E. P. 259 616; C. 1927. I. 1054.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxydieren von Kohlenoxyd*. Bei der Oxydation von CO in Ggw. von Katalysatoren (Metalloxyde) wird die Zerstörung der letzteren durch Trocknen der Gase mittels Absorptionsstoffen in Gelform verhindert. (E. P. 265 624 vom 7/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 8/2. 1926.) KAUSCH.

James Beveridge, Richmond, Virginia, *Futter für Alkaligewinnungsöfen*, bestehend aus dem geformten Gemisch von Seifensteinstücken u. Portlandzement. (A. P. 1 619 785 vom 7/11. 1925, ausg. 1/3. 1927.) KAUSCH.

Ferdinand Stein, Hannover-Waldhausen, *Verfahren zur Trennung von natürlich vorkommenden Natriumsalzen, wie Thenardit und Glauberit, von dem diese als Gangart begleitenden Steinsalz*, 1. dad. gek., daß dieselben mit W. bei möglichst tiefer Temp. u. während möglichst kurzer Zeit behandelt werden, u. daß diese Behandlung bei kontinuierlicher Arbeitsweise im Gegenstrom erfolgt. — 2. dad. gek., daß die genannten Salze unter sonst gleichen Bedingungen statt mit W. mit wss. Aufschlämmungen von Gips behandelt werden. — 3. dad. gek., daß die Salze mit den Mutterlaugen der Glaubersalzfabrikation oder ähnlichen Laugen unter Abscheidung des größten Teils des gel. Na₂SO₄ u. Lsg. des Steinsalzes behandelt werden, wobei ein kleiner Überschuß an Steinsalz zweckmäßig ist. — 4. dad. gek., daß Na₂SO₄ enthaltende Laugen, z. B. die nach 3. erhaltenen, unter Zugabe von überschüssigem Gips u. unter Abscheidung des größten Teils des gel. Na₂SO₄ in Form von Glauberit mit Verwendung finden. — 5. Verwertung der nach 3. erhaltenen oder ähnlichen Laugen, dad. gek., daß aus diesen Laugen unter Zugabe geringer Mengen von künstlich erhaltenem Glauberit Na₂SO₄ als Glauberit gefällt wird. (D. R. P. 442 646 Kl. 12l vom 21/10. 1924, ausg. 6/4. 1927.) KAUSCH.

William E. Carson, Riverton, V. St. A., *Löschen von Kalk*. Um ein gleichmäßig zusammengesetztes Ca(OH)₂ zu erhalten, wird der zu löschende CaO mindestens bis zu einer einem 100 Maschensieb entsprechenden Feinheit gepulvert u. dann rasch mit W. gemischt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temp. der M. nicht über 100—115° steigt. (A. P. 1 613 341 vom 4/4. 1924, ausg. 4/1. 1927.) KÜHLING.

Vereinigte Aluminium Werke A.-G., Lautawerk, Lausitz (Erfinder: **Fulda** und **Ginsberg**, Lautawerk, Lausitz), *Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Alaun*, 1. dad. gek., daß der durch Aufschließen von Ton oder von tonerdehaltigen Mineralien mittels (NH₄)₂SO₄ oder K₂SO₄ gewonnene Ammonium- bzw. Kalialaun durch 50—60%ig. H₂SO₄ zerlegt wird, wobei das Al₂(SO₄)₃ sich ausscheidet. — 2. dad. gek., daß das nach Anspruch 1 erhaltene Prod. durch längeres Digerieren mit 50—55%ig. H₂SO₄ weiter gereinigt u. schließlich durch Abdecken mit gesätt. Al₂(SO₄)₃-Lauge von überschüssiger H₂SO₄ befreit wird. (D. R. P. 442 596 Kl. 12m vom 13/9. 1923, ausg. 4/4. 1927.) KA.

Robert Ganssen, Grunewald-Berlin, *Gewinnen von Ammoniumaluminiumsulfat aus Ferriverbindungen enthaltenden Aluminiumsulfatlösungen*. (A. P. 1 619 666 vom 14/2. 1921, ausg. 1/3. 1927. D. Prior. 21/9. 1917. — C. 1921. IV. 694 [ROBERT GANSSEN].) KAUSCH.

Walter James Harvey, Toronto, Canada, übert. von: **George B. Filmer**, Toronto, *Metalloxyde*. In eine in einer geschlossenen Kammer befindliche geschmolzene M. von nichtflüchtigem Material (Schlacke) bringt man ein Metall ein, leitet den Rauch des letzteren ab u. führt ihm O₂ zu. (A. P. 1 620 880 vom 12/12. 1924, ausg. 15/3. 1927.) KAUSCH.

National Metal & Chemical Bank Ltd., übert. von: **Philip Alexander Mackay**, London, *Titanoxyd*. (A. P. 1 613 234 vom 15/5. 1926, ausg. 4/1. 1927. E. Prior. 28/5. 1925. — C. 1927. I. 647 [E. P. 256 734].) KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau-Magdeburg, *Zinkoxyd*. Gegebenenfalls mit Flußmitteln gemischter Zinkstaub wird in zweckmäßig gedrehten Flammöfen auf Temp. erhitzt, bei denen As, Sb u. dgl. verflüchtigt werden. Zurück bleibt ZnO in gesinterter Form. (E. P. 265 558 vom 29/12. 1926, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 4/2. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holl., übert. von: **Anton Eduard van Arkel** und **Jan Hendrik de Boer**, Eindhoven, *Lösen eines Gemisches der Phosphate von Zirkonium und Hafnium und Trennung beider Elemente*. (A. P. 1 618 494 vom 11/5. 1925, ausg. 22/2. 1927. Holl. Prior. 6/6. 1924. — C. 1926. I. 1693.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, übert. von: **Dirk Coster**, Harlem, Holl., und **Georg von Hevesy**, Kopenhagen, *Trennung des Zirkoniums vom Hafnium*. (A. P. 1 618 960 vom 13/3. 1924, ausg. 22/2. 1927. Holl. Prior. 26/4. 1923. — C. 1924. II. 541 [F. P. 569 016].) KAUSCH.

A. Rosenheim, Berlin-Charlottenburg, *Erhöhung der Basenaustauschfähigkeit des Glaukonits usw.* durch Behandeln der Mineralien gegebenenfalls unter Erwärmen u. Druck mit Lsgg. von Metallsalzen (Salze der Alkalien oder des NH₃, Alkalihydroxyd). (E. P. 265 578 vom 27/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 4/2. 1926.) KAUSCH.

André Claude, Le problème de l'azote. Les procédés Georges Claude. Saint-Quen: Buttner-Thierry 1925. (10 S.) 4^o. Sixième conférence internationale de Chimie pure et appliquée. Bucarest Juin 1925.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

K. Spangenberg, *Die beim Brennen von Kaolin entstehenden Phasen*. Beschreibung des Entwässerungsvorgangs. Als erste Phase desselben entsteht *Metamakrit*, eine äußerlich unverändert erscheinende Pseudomorphose. Die Lichtbrechung geht mit steigendem Wasserverlust zurück. Er enthält in 6^o/_{ig}. HCl l. Al₂O₃ u. zwar geht bei 12-std. Behandlung auf dem Wasserbad ein Mol. Al₂O₃ auf 2 Moll. H₂O in Lsg. Die Lichtbrechung des SiO₂-Skeletts ist 1,440. Es läßt sich mit Methylenblau anfärben u. hat eine deutliche Doppelbrechung, welche nach einigen Tagen verschwindet (Schichten-doppelbrechung). Im Temperaturbereich zwischen 850 u. 1200° entsteht ein Brennprod. II., welches ein deutliches Pulverröntgenogramm besitzt. Die Tonerde ist unl. in HCl. Die Lichtbrechung der Blättchen ist 1,530. Bei Behandlung mit 10^o/_{ig}. NaOH geht ein erheblicher Teil der SiO₂ u. wenig Al₂O₃ in Lsg. An das Reaktionsprod. ist Na₂O in permutit. Form angelagert. Die Lichtbrechung ist ziemlich hoch (1,630). In HCl auch nach dem Glühen bei 1000° ll. Na₂CO₃ löst fast keine SiO₂. Aus II. wird durch H₂SO₄ kein Al₂O₃, wohl aber durch KHSO₄ gel. Über 1200° entsteht das Brennprod. III., welches durch eine Lichtbrechung von 1,56—1,57 ausgezeichnet ist. Mit NaOH erfolgt keine Anlagerung. Es löst sich SiO₂, so daß ein Prod. der Zus. zwischen Sillimanit u. Mullit entsteht. Von NH₄HF₂ ist es schwerer angreifbar als II. u. gibt SiO₂ ab. Mit KHSO₄ zeigt sich kein Unterschied gegen II. (Fort Schr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 11. 340—43. Kiel.) ENSZLIN.

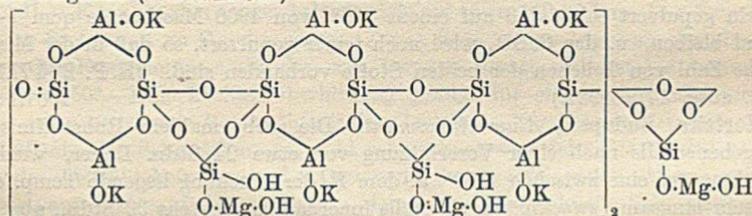
A. Ginsberg, **Chr. Nikogossian** und **A. Tschitajew**, *Über die Veränderungen des Kaolinites beim Erhitzen*. Vff. erhielten bei 577° als Zeichen einer endothermen Rk. eine Verzögerung u. bei 967° eine Beschleunigung als Zeichen einer exothermen Rk. Als Analysenmethode benutzten Vff. die Löslichkeit der Stoffe in 10^o/_{ig}. wss. K₂CO₃ u. NaOH. Es zeigte sich dabei, daß ein von 700° abgeschrecktes Gemenge von Al₂O₃ + 2 SiO₂ die Löslichkeit der beiden reinen Komponenten noch unverändert hat. Bei 1000° wurde eine kleine Verminderung der Löslichkeit gegenüber der der

reinen Komponenten beobachtet. Der bei 700° abgeschreckte *Kaolinit* ist entgegen der Ansicht von TAMMANN u. PAPE kein Gemenge von SiO₂ u. Al₂O₃, während der bei 1000° abgeschreckte *Kaolinit* wie ein gleich behandeltes Gemisch von Al₂O₃ u. 2 SiO₂ sich bzgl. der Löslichkeit verhält. Es wird angenommen, daß die endotherme Rk. bei 577° eine Umwandlung in den wasserfreien *Metakaolinit*, u. die exotherme Rk. bei 967° den Zerfall des *Metakaolinit*s in SiO₂ u. Al₂O₃ darstellt. (Mitt. a. d. Inst. f. angew. Mineralogie u. Metallurgie Heft 22. Moskau 1926; Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. 1927. I. 159—60. Ref. E. KORDES.) ENSZLIN.

S. Shemtschushny, *Zur Frage der Ausbeutung der Magnesiumseen der Halbinsel Krim*. Zur Bldg. des Magnesiummörtels aus MgO u. MgCl₂-Lsg. braucht die MgCl₂-Lsg. nicht chem.-rein zu sein. Es gelingt ebenbürtige Mörtel durch Vermischen von MgO mit der rohen Rape von Staryi-See (in der Nord-Krim) herzustellen. Die Rape enthielt 25,2% MgCl₂, 3,4% CaCl₂ u. 1,8% NaCl. Die beste Probe Mörtel hatte Zerreißfestigkeit 85,5 kg/qcm. Weniger MgCl₂ u. mehr NaCl enthaltende Rapen ergaben Mörtel von geringerer Festigkeit; beim Härten wurde Ausscheidung von NaCl-Krystallen auf der Oberfläche beobachtet. (Ann. Inst. Analyse physico-chim. Leningrad [russ.] 3. 370—78. 1926. St.-Petersburg, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

A. Fioletowa, *Beitrag zur rationellen Analyse der Tone*. Die Wirkung von 10-prozentiger Salzsäure und 10-prozentiger Sodalösung auf Ton, Feldspat, Quarz und Glimmer. Es wurden die aus einer Tonprobe durch 10%ig. HCl u. (hinterher) 10%ig. Soda aufgelösten Mengen von SiO₂, Sesquioxiden, K₂O u. Na₂O bestimmt u. mit denen verglichen, die unter gleichen Bedingungen aus Quarz, Feldspat u. Glimmer ausgezogen werden. Die benutzte Tonprobe verlor bei dunkler Rotglut ca. 9% ihres Gewichts als W.; daraus berechnet sich der Gehalt des Tons an *Kaolinit*. 10%ig. HCl löste in 10 Stdn. auf dem Wasserbad 1,21% K₂O von im Ganzen vorhandenem 1,33% K₂O. Die gel. K₂O-Menge wird auf *Muskovit* umgerechnet, die ungelöste auf *Orthoklas*. Der Rest muß Quarz sein. Es ergab sich auf diese Weise folgende Zus. des Tons: 71% *Kaolinit*, 10,2% Glimmer, 0,5% Feldspat, 18,3% Quarz. (Keram. Rdsch. 35. 187—89. Moskau.) BIKERMAN.

A. Fioletowa, *Einwirkung von verdünnter Säure und Sodalösung auf Glimmer*. (Vgl. vorst. Ref.) Bis zur Gewichtskonstanz geglühter (dunkle Rotglut) *Glimmer* wird durch 2%ig. HCl u. hinterher durch 5%ig. Sodalsg. auf dem Wasserbad nur langsam angegriffen: in 2 Stdn. wurden 26,4%, in 4 Stdn. 37%, in 6 Stdn. 47,6% zers. Ungeglihter *Glimmer* (*Biotit*) wird rascher zers.: in 6 Stdn. zu 71%. Da der *Kaolinit* durch 2%ig. HCl in 2—3 Stdn. völlig zers. wird, kann er vom *Glimmer* durch dieses Reagenz entfernt werden. Das Gemisch muß vorher geglüht werden. Bei der Rotglut verliert *Kaolinit* sein W. vollständig, *Glimmer* nur ca. $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$. — Vf. schlägt für den *Glimmer* folgende (WERNADSKI) Formel vor:



(Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 3. 426—33. 1926. St.-Petersburg, Keram. Inst.) BIKERMAN.

Soc. an. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chauny et Civey, übert. von: B. Long, Paris, *Glasherstellung*. Den Ansätzen zur Herst. von Kalk-Soda-, z. B. Fensterglas, werden bis zu 3% PbO oder bis zu 2% TiO₂ zu-

gefügt. Die Zusätze verhindern die Färbung des Glases bei langer Bestrahlung durch Sonnenlicht. (E. P. 264 490 vom 10/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 12/1. 1926.)

KÜHLING.

W. R. Innes, Leagrave, England, *Verbundglas*. Die zu verbindenden Glasplatten und dgl. werden sorgfältig gereinigt u. mit einer Schicht von Gelatine, Celluloid, Viscose, Gummi o. dgl. überzogen, zweckmäßig in der Weise, daß man eine mit A., Saponin, Seife o. dgl. versetzte h. wss. Lsg. der genannten Stoffe auf sie gießt. Die B. von Luftblasen wird durch Kochen dieser Lsg. oder Evakuieren vermieden. — Die Schichten werden sehr langsam getrocknet, zweckmäßig unter Verzögerung durch Zusatz von Glycerin, CaCl₂ oder anderer hygroskop. Stoffe. Die Platten o. dgl. werden dann wieder befeuchtet u. unter Druck vereinigt. (E. P. 265 319 vom 21/11. 1925, ausg. 3/3. 1927.)

KÜHLING.

Libbey-Owens Sheet Glas Co., übert. von: **Horace E. Allen** und **Enoch T. Ferngren**, Toledo, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Tafelglas*. (Can. PP. 264 490, 264 491 u. 264 492 vom 12/6. 1924, ausg. 21/9. 1926. — C. 1924. I. 826. 2467. 2468.)

KÜHLING.

Soe. an. Quartz & Silice, übert. von: **Henri George**, Paris, *Quarzglasgegenstände*. (A. P. 1 612 628 vom 15/7. 1924, ausg. 28/12. 1926. F. Prior. 2/11. 1923. — C. 1925. I. 1362 [E. PP. 224 163/4].)

KÜHLING.

Northwestern Terra Cotta Co., übert. von: **Harry Spurrier**, Chicago, V. St. A., *Keramisches Verfahren*. (Can. P. 260 494 vom 17/9. 1925, ausg. 4/5. 1926. — C. 1926. I. 1697 [A. P. 1 559 652].)

KÜHLING.

Armour Fertilizer Works, Chicago, übert. von: **Herbert H. Meyers**, Pittsburgh, V. St. A., *Verarbeitung von Alunit*. Zwecks gleichzeitiger Verwertung des im Alunit enthaltenen Al₂O₃ u. K₂O wird der zerkleinerte Rohstoff mit der erforderlichen Menge Kalksteinpulver gemischt u. die Mischung im elektr., Dreh- o. dgl. -ofen auf 1100—1600° erhitzt. Dabei wird K₂O in Form von K₂SO₄ verflüchtigt u. in Vorlagen, z. B. nach dem Cottrellverf., niedergeschlagen, der geschmolzene oder gesinterte Rückstand hat die Zus. der Aluminiumzemente. Er wird nach dem Erkalten in üblicher Weise fein gepulvert. (A. P. 1 613 238 vom 9/6. 1924, ausg. 4/1. 1927.)

KÜHLING.

Chester H. Papé, Portland, V. St. A., *Geformte Massen*. Mischungen von MgO, Sand, Holzmehl, Asbest o. dgl. werden mit Lsgg. von MgCl₂ von 1,2 D. angerührt u. geformt. Die Massen binden langsam ab. (A. P. 1 614 315 vom 26/9. 1923, ausg. 11/1. 1927.)

KÜHLING.

P. Cadre, Paris, *Zement*. CaSO₄, eine Schlacke oder ein Puzzolanstoff u. Zementklinker werden für sich getrocknet, gepulvert, gekühlt u. gemischt. Der Gehalt des CaSO₄ an Feuchtigkeit soll nicht mehr als 5% betragen. Geeignete Mengenverhältnisse sind 80% Schlacke oder Puzzolanstoff, 15% CaSO₄ u. 5% Zement. Die Schlacke soll so fein gepulvert sein, daß auf einem Siebe von 4900 Maschen je qcm 7—10% Rückstand bleiben, u. das CaSO₄ wird noch feiner gepulvert, so daß in der Mischung die gleiche Zahl von Teilchen der beiden Stoffe vorhanden sind. (E. P. 264 711 vom 7/5. 1926, ausg. 17/2. 1927.)

KÜHLING.

G. Hertzka, Budapest, *Aluminiumzement*. Die grobgemahlene Rohstoffmischung wird, gegebenenfalls nach einer Vorerhitzung von etwa 24 Stdn. Dauer, wenigstens 30 Stdn. lang auf eine zwischen 1150° u. dem F. der Mischung liegende Temp. erhitzt u. dann sehr langsam, zweckmäßig ebenfalls innerhalb wenigstens 30 Stdn., abgekühlt. (E. P. 265 494 vom 5/10. 1926, ausg. 3/3. 1927.)

KÜHLING.

Studiengesellschaft für die Nutzbarmachung Schweizerischer Erzlagstätten, Bern, *Herstellung von geschmolzenem Zement*. Mischungen von Hochofenschlacke u. CaO werden im elektr. Induktionsofen geschmolzen u. gegebenenfalls nach dem Schmelzen schnell abgekühlt. Die Anwendung des Induktionsofens bietet den Vorteil der leichten Regelung der Temp., der selbsttätig eintretenden gleichmäßigen

Durchmischung der völlig durchgeschmolzenen M. u. der Vermeidung von Zersetzungen durch Kohleelektroden. Das schnelle Abkühlen ist von günstigem Einfluß auf die Geschwindigkeit des Abbindens der Erzeugnisse. (Schwz. P. 117 718 vom 4/7. 1925, ausg. 1/12. 1926.)

KÜHLING.

Charles W. Young, Omaha, V. St. A., *Erhaltung der Abbindefähigkeit entwässerten Gipses*. Dem entwässerten Gips werden 1—4% bei etwa 260° erhitzten Bentonites zugesetzt. Der Zusatz verhindert den sonst beim Lagern eintretenden Verlust der Fähigkeit des Gipses, mit W. u. Sand plast. Massen zu bilden. (A. P. 1 613 689 vom 17/5. 1923, ausg. 11/1. 1927.)

KÜHLING.

Paul Golfinopulos, Reading, V. St. A., *Kunstmarmor*. Weißer Zement, Silbersand, Marmorstaub, Bienenwachs, Terpentin, ein oder mehrere Farbstoffe u. die zum Abbinden erforderliche Menge W. werden gemischt u. geformt. (A. P. 1 612 808 vom 10/4. 1925, ausg. 4/1. 1927.)

KÜHLING.

William P. Bentley, Dallas, V. St. A., *Straßenbelag*. Zerkleinerte bitumenhaltige, kalksteinartige oder Silicatgesteine u. bitumenfreies Steinklein werden entweder für sich erhitzt u. dann gemischt oder erst gemischt u. dann erhitzt, während des Erhitzens ein ölförmiges Flußmittel zugegeben, welches die gleichmäßige Verteilung des Bitumens in der ganzen M. bewirkt, die M. auf den Straßenboden aufgebracht, mit einer dünnen Asphalttschicht bedeckt u. gewalzt. (A. P. 1 612 411 vom 9/5. 1924, ausg. 28/12. 1926.)

KÜHLING.

Joseph M. Hilbish, Pittsburgh, V. St. A., *Verwertung von Hochofenschlacke*. Geschmolzene Hochofenschlacke wird mit Al₂O₃ u. einem Flußmittel, zweckmäßig mit dem bei der elektrolyt. Aufarbeitung von Bauxit entfallendem „roten Schlamm“, welcher neben 20—40% Al₂O₃ geeignete Flußmittel enthält, gemischt u. die Mischung in Formen gegossen. Es werden dichte harte Massen gewonnen, welche als Baustoffe u. dgl. verwendet werden. (A. P. 1 614 525 vom 8/6. 1926, ausg. 18/1. 1927.)

KÜH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

A. Sprenger, *Die Siemens-Schmelz- und Kupferraffinieröfen und ihre Vorzüge gegenüber Halbgasöfen*. Bei der Verhüttung von Cu-Erzen ist die Verwendung von Siemensregenerativöfen gegenüber Halbgasöfen vorzuziehen. Insbesondere wird auf ihren geringen Kohleverbrauch, die gute Regulierbarkeit u. auf die Unabhängigkeit von hochwertigem Brennstoff hingewiesen. Einige bewährte Ausführungsformen werden beschrieben. (Metall u. Erz 24. 121—28. Berlin-Karlshorst.) LÜDER.

B. M. Larsen, F. W. Schroeder, E. N. Bauer und J. W. Campbell, *Bedingungen für die Verwendung der feuerfesten Stoffe in den Siemens-Martinöfen*. In den Siemens-Martinöfen bilden sich Metallstaube aus hauptsächlich Fe₃O₄ u. MnO, deren Durchmesser rund $\frac{2}{100}$ mm beträgt u. die zum Teil einen kolloidalen Charakter aufweisen. Ihre Konz. in den Gasen beläuft sich auf etwa 100 g/cbm. Der Erweichungspunkt der Steine mit an Oxyden gesätt. Zonen liegt 50° niedriger als der eines neuen Steines; der Erweichungspunkt der mit Oxyden gesätt. Silicasteine befindet sich bei 1625—1650°. Eine leichte Überhitzung genügt für eine ergänzende, mehr oder weniger sich auswirkende Beschädigung des Gewölbes. Der Wärmeaustausch zwischen der Oberfläche der Schmelzkammer geht sehr schnell vor sich; mit Rücksicht auf die infolge der Leitfähigkeit durch die Ofenwand durch erfolgenden Wärmeverluste ist die Temp. auf 1625° aufrechtzuerhalten, damit man eine schnelle Schmelzung u. Feinerung erhält. (Rev. Métallurgie 24. 146—58.)

KALPERS.

V. Polak, *Versuche zur Feststellung von Strahlungsgrößen in Siemens-Martinöfen*. (Verkürzte Wiedergabe des Berichts des Stahlwerk Ausschusses des V. D. E. Nr. 103.) Mit Hilfe eines im Brennpunkt eines Parabolspiegels befindlichen Thermolements wird der zeitliche Verlauf u. die Größe der Gasstrahlung im Herdraum eines Siemens-Martinofens bestimmt. Die vollkommene Aufladung des Ofens als Energiespeicher ist erst

nach mehreren Tagen vollendet. Die Zeit des Beschickens ist gekennzeichnet durch ein Abfallen der Gasstrahlung infolge verringerter Gastemp. Nach ca. 1 Stde. beginnt das Einschmelzen: die Wandtemp. beginnt zu steigen, während die Gastemp. bei lebhafter Energieabgabe an das Bad weiter sinkt. Nach Erreichung eines Gleichgewichts nimmt auch die Gastemp. bzw. Gasstrahlung weiter zu, u. zwar bis über die theoret. für reine Gasstrahlung mögliche Maximaltemp. hinaus. Dies deutet auf die Entw. von Schlacken- u. Metalldämpfen hin, die imstande sind, erhebliche Wärmemengen durch Strahlung abzugeben. — Es wurde ein Verf. ermittelt, das bei Abwesenheit von fremden Strahlungsträgern einwandfreie Werte der wahren Abgas- u. Wandtemp. liefert, wodurch die Klärung der Frage des Wärmeüberganges (Gas-Wand) vorbereitet ist. (Ztschr. techn. Physik 8. 71—74.)

LESZYNSKI.

P. Oberhoffer und E. Piwowsky, *Über den Sauerstoff im Roh- und Gußeisen*. An 20 Koksoeisensorten wurde nach dem Heißeextraktionsverf. der O_2 bestimmt. Es ergab sich jedoch kein Zusammenhang zwischen Betriebsbedingungen u. O_2 -Gehalt. — An 14 Holzkohlenroeisensorten konnte dagegen eine Zunahme des O_2 mit steigendem Si-Gehalt festgestellt werden, was darauf zurückgeführt wird, daß hier der O_2 hauptsächlich als SiO_2 vorliegt. — Die zulässige Höchstgrenze für Gußeisen scheint bei 0,045% O_2 zu liegen. (Stahl u. Eisen 47. 521—33. Aachen.)

LÜDER.

Ch.-Ed. Guillaume, *Die Ursache der Unbeständigkeit der Nickelstähle*. Für die Feststellung der Unbeständigkeit der Ni-Stähle genügt es, einen Probestab in seinem ursprünglichen Zustand zu messen, ihn ein oder mehrere Male auf 100° zu erwärmen u. seine Veränderung zu bestimmen. Die zur Beobachtung des Einflusses von C aufgestellten Kurven lassen erkennen, daß für niedrige C-Gehalte das Maximum der Unbeständigkeit einem Minimum der Ausdehnbarkeit entspricht, d. h. dem Maximum der Anomalie; bei höheren C-Gehalten rückt der Scheitelpunkt in diesen Kurven nach links zu etwas schneller als dieses Maximum. Man kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Unbeständigkeit der Ni-Stähle der Ggw. des C zuzuschreiben ist. Um den Ni-Stahl beständig zu erhalten, ist es notwendig, die Bldg. von Zementit zu verhindern dadurch, daß man den C mit einem Körper bindet, der für ihn eine größere Affinität besitzt als das Fe, wie z. B. W u. V. Ferner behalten Stähle mit 5—10% Cr eine große Beständigkeit trotz des C-Gehaltes von bis zu 0,58%. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 9. 5—15.)

KALPERS.

J. A. Jones, *Molybdän in Nickel-Chromstählen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt*. Die therm. krit. Grenzen, Mikrostruktur u. mechan. Eigg. einer Anzahl Stähle folgender Zus. wurden untersucht:

	C	Ni	Cr	Mo
C-Mo-Stähle	0,26—0,30%	—	—	0—1,2%
Ni-Mo-Stähle	0,26—0,30 „	0—4,6%	—	0—1,0 „
Cr-Mo-Stähle	0,25—0,33 „	—	0—2,0%	0—1,4 „
Ni-Cr-Mo-Stähle	0,22—0,37 „	1,7—3,7 „	0,5—1,2 „	0—1,1 „

Steigender Mo-Gehalt erhöht etwas A_{c_1} u. erniedrigt A_{r_1} , aber die quantitative Wrkg. auf den A_{r_1} -Punkt schwankt in den verschiedenen Stählen beträchtlich. In allen untersuchten Stählen, die mehr als 1% Mo enthielten, u. in denen, die unter 0,3% Mo u. über 2% Ni + Cr hatten, wurde der A_{r_1} -Punkt teilweise oder vollkommen zur $A_{r''}$ -Lage herabgedrückt, wenn die Abkühlung 5° je Min. bei 700° betrug. Durch Dilatometer konnte festgestellt werden, daß bei einem Stahl mit 0,29% C, 2,47% Ni, 0,64% Cr u. 0,47% Mo der A_{r_1} -Punkt, der normal bei der $A_{r''}$ -Stellung (470°) lag, sich in der A_{r_1} -Lage (650°) befand, wenn die Abkühlung $0,5^{\circ}$ je Min. betrug. Die Anfangstemp. ist ohne Einfluß auf die Lage des $A_{r''}$ -Punktes. Mo ist ein stärkeres Mittel als Ni oder Cr, um die Neigung zu unvollkommener Härtung bei langsamer Abkühlung

zu vermindern; es vermindert auch die weichmachende Wrkg. des Tempern. Die Zusammensetzung der Legierungen mit den besten mechan. Eigg. ist etwa wie folgt:

	C	Ni	Cr	Mo
Ni-Cr-Mo	0,3%	2,6%	0,6—1,1%	0,6—0,4%
Cr-Mo	0,3 „	—	1,0—1,5 „	1,0—0,5 „
Ni-Mo	0,3 „	2,7—4,0%	—	0,6—0,4 „

(Chemical Age 16. Monthly metallurgical Section 17—19.)

WILKE.

P. Saldau und W. Ssemenow, *Über die Härte des Chromnickelstahls in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung*. Der benutzte Stahl enthielt 0,29% C, 1,79% Cr, 5,08% Ni u. 0,80% Mn, gehörte also zur „Martensitklasse“ von GUILLET. Es wurde seine Härte nach Brinell in Abhängigkeit von der vorausgegangenen therm. Behandlung bestimmt. In der ersten Versuchsreihe wurde der vorhin auf 650° erhitzte u. rasch abgekühlte Stahl auf die Temp. t erhitzt u. bei t abgeschreckt. Die Härte nahm bis $t = 680^\circ$ (235 nach Brinell) langsam ab, um bei noch höheren t eine sprunghafte Steigerung zu erfahren; bei 900° wurde das Maximum (617 nach Brinell) erreicht u. bei $t > 900^\circ$ überschritten. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Stahl auf 900° erhitzt, dann bei t^0 längere Zeit angelassen u. schließlich bei t^0 abgeschreckt. Die t -Abhängigkeit der Härte war dieselbe, wie in der ersten Reihe. Dagegen wird die bei über 700° erworbene Härte weder durch die Abkühlungsgeschwindigkeit, noch durch ein das langsame Abkühlen irgendwo unterbrechendes Abschrecken beeinflusst. (Ann. Inst. Analyse physico-chim., Leningrad [russ.] 3. 181—210. 1926. Staatsinst. f. exper. Agronomie.)

BIKERMAN.

O. Bauer und G. Sachs, *Die Bedeutung des Gußgefüges für die Eigenschaften von Kupfer. Einige Beispiele für Fehlstellen in verarbeitetem Kupfer*. Es wird zunächst auf die verschiedene Ausbildung des Gußgefüges unter Einfluß der Temperaturverhältnisse hingewiesen. Als Folge von Gaseinschlüssen ergibt sich die ungleiche Dichtigkeit der Güsse, die durch Messung des spezif. Gewichts u. Röntgenunters. geprüft wird. Eine weitere Ursache von Fehlstellen ist ein zu hoher Cu_2O -Gehalt. — Für die Festigkeitseigg. des gewalzten Cu ist weniger das Gußgefüge des Ausgangsmaterials als der Gang der Verarbeitung u. die sich daraus ergebende Anordnung der Krystalle maßgebend. (Metall u. Erz 24. 154—64. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

W. Gürtler, *Systematische Forschungen auf dem Gebiete der theoretischen Metallhüttenkunde mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins*. **O. Reuleaux**, *Reaktionen und Gleichgewichte im System Cu—Fe—S mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins*. Für die Unters. des Systems Cu—Fe—S wurde zunächst das von GÜRTLER aufgestellte System Cu—Fe, das eine unbegrenzte Löslichkeit beider Metalle im fl. Zustand annimmt, zugrunde gelegt. Ebenso wurde für das System Fe—S die Abwesenheit einer Mischungslücke im fl. Zustand nochmals durch Verss. festgestellt. Bei der Nachprüfung des quasibinären Schnittes wurden die Ergebnisse von BORNEMANN u. SCHAD im wesentlichen bestätigt, jedoch nur die Existenz einer Verb., nämlich $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$, angenommen. — Die Unters. des ternären Systems beschränkte sich im wesentlichen auf das Cu-u. Fe-reiche Gebiet bis zum Schnitt Cu_2S —FeS. Im fl. Zustande ergab sich eine weitgehende Mischungslücke, die vom System Cu— Cu_2S bis nahe an die Linie Fe—FeS heranreicht. Die Lage der Bindungsgraden dieser Lücke ist für den Verlauf des im prakt. Hüttenbetriebe aufgeführten Cu-Stein-Schmelzens von großer Bedeutung. — Das Diagramm des festen Zustands weist 4 Felder mit folgenden im Gleichgewicht befindlichen Krystallarten auf: 1. Cu-reiche Mischkrystalle + Cu_2S -reiche Mischkrystalle, 2. Cu + $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ + Fe, 3. $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{FeS}$ + Fe + FeS Mischkrystalle, 4. Fe + FeS Mischkrystalle. — Sämtliche Schmelzen wurden therm. u. mkr. untersucht. Auf die prakt. Bedeutung der Arbeit wird hingewiesen. (Metall u. Erz 24. 97—111. 129—34. Berlin.) LÜDER.

E. A. Ollard, *Die Eigenschaften des aus Lösungen niedergeschlagenen Nickels*. Eine Übersicht des Bekannten wird gegeben. (Chem. Age 16. Monthly metallurg. section 25—27. Metropolitan Vickers Electrical Co., Manchester.) WILKE.

Carl Svensson, *Auslaugen von Molybdänglanzerzen*. Verhältnismäßig arme Molybdänglanzerze ($1,90 \text{ MoS}_2$) lassen sich durch Flotation nur schwer aufarbeiten. Nach dem Verf. des Vf. werden sie erst abgeröstet, wobei das MoS_2 in $\text{Mo}(\text{SO}_4)_2$ übergeht u. dann mit Soda ausgelaugt wird. Aus den Laugen kann dann das Mo entweder als Ca-Molybdat oder als Sulfid gefällt werden. Aufstellung einer Kostenberechnung für beide Prozesse. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 51. 8 Seiten. Sep.) ENSZLIN.

S. J. Tungay, *Blei und Bleilegierungen. Die Verwendung in chemischen Fabrikanlagen*. Die Reinheit von säurebeständigem Blei, der Wert der prakt. Prüfung, die Ursachen von Schäden u. Korrosion, das Überziehen u. Auskleiden anderer Metalle mit Blei u. die Zus. von Legierungen mit Antimon für besondere Zwecke wird besprochen. (Chem. Trade Journ. 80. 252—54.) BRAUNS.

F. Twyman, *Die metallurgische Spektralanalyse. I. Qualitative Spektralanalyse. II. Quantitative Spektralanalyse*. Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die verschiedenen Lichtquellen, die Analyse bei Körpern, einschließlich Pulver, Fl. u. die Vergleichsspektren besprochen. Es wird dann die Veränderung der Intensität mit dem Gehalt an besonderen Beispielen erläutert wie: Verunreinigungen (Bi) im Cu, Ca-Best. in Mg, Al-Best. in Messing, Funkenspektren in Sn-Sb-Legierungen, Best. kleiner Mengen Verunreinigungen im Pb, Analyse von Au, Pt u. Fe (Cr, Mn u. C) usw. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. 284—87, 307—12.) WILKE.

Karl Becker, *Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffs*. Es werden Unterschiede in der Kern- u. Mantelzone von einem um 3% des Durchmessers gezogenen 300μ dicken Wolframeinkrystalldraht nachgewiesen, indem der Draht in Schichten von 10 zu 10μ mit einer alkal. Ferricyankalilsg. abgeätzt wird. Dabei wird jedesmal eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme gemacht. Da für Cu-Strahlung nur eine Schicht von etwa 10μ des Wolframpräparats eine merkliche Reflexion gibt, können auf diese Weise die Gleitflächenverlagerungen in den verschiedenen Schichten sichtbar gemacht werden. Es zeigte sich, daß an der Oberfläche des gezogenen Einkrystalldrahtes ein sehr starker Gleitvorgang, in einer Schicht von 10μ Tiefe dagegen ein viel schwächerer Gleitvorgang eingesetzt hat. In 30μ Tiefe ist überhaupt keine Verlagerung mehr nachweisbar. (Ztschr. Physik 42. 222 bis 225.) BECKER.

Karl Becker, *Der röntgenographische Nachweis von Vergütung und Kornwachstum in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrerverfahrens*. Es werden die opt. u. geometr. Bedingungen festgelegt, unter welchen im DEBYE-SCHERRER-Röntgenogramm eine Gitterverlagerung bis $0,05\%$ der Gitterkonstanten sichtbar gemacht werden kann u. die Fälle besprochen, in welchen durch die Konvergenz des einfallenden Primärlichts diese Erscheinung verwischt wird. Für alle Röntgenlinien, welche die Bedingung erfüllen, daß der Öffnungswinkel des konvergenten Primärbündels kleiner ist als die Differenz der Gleitwinkel der $K\alpha_1$ - u. $K\alpha_2$ -Strahlung, ist die Aufspaltung des $K\alpha$ -Dubletts ein Zeichen für ein normales Gitter, dagegen die Verwaschung des $K\alpha$ -Dubletts ein Zeichen für ein deformiertes Gitter. Röntgenlinien, welche die obige Bedingung nicht erfüllen, müssen zur Charakterisierung von Gitterdeformationen ausscheiden. — Gezogene, vielkristalline Wolframdrähte zeigen unterhalb ihrer Rekrystallisationsschwelle von ca. 1400° bei 700 — 900° (je nach dem Reinheitsgrad der Drähte) eine Krystallvergütung, welche sich mechanisch durch eine Entfestigung nachweisen läßt (vgl. KOREF, Ztschr. Metallkunde 17. 213; C. 1925. II. 1502). Röntgenographisch läßt sich diese Vergütung als eine Gitterausglättung nachweisen. Denn die Aufspaltung des $K\alpha$ -Dubletts nach kurzem Tempern auf 700 — 900° u. die Verwaschung des Dubletts vor dem Tempern zeigen den Übergang

eines deformierten Gitters zu einem normalen Gitter an. — Wolframeinkristalldrähte welche bis 70% ihres Durchmessers gezogen worden waren, vergüten nach KOREF (l. c.) erst bei ca. 2000° u. zeigen keinerlei Rekristallisationserscheinungen. Röntgenograph. ließ sich auch hier das Zusammenfallen von Vergütung u. Gitterausglättung feststellen. Rekristallisation konnte auch röntgenograph. nicht beobachtet werden, selbst wenn die schwach gezogenen Einkristalldrähte 2 Stdn. bei 3100° getempert worden waren. In allen Fällen hatte beim Ziehvorgang ein starker Gleitmechanismus eingesetzt. Doch ist auch der stark verlagerte Einkristall noch als solcher erhalten geblieben, da im Metallmikroskop keinerlei Korngrenzen sichtbar sind u. Rekristallisationserscheinungen fehlen. Erst bei einer Deformation über 70% des Durchmessers tritt beides in Erscheinung. Dicke Einkristalldrähte vergüten bei tieferen Temp. bei gleichem Deformationsgrad als dünne Drähte. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß dicke Drähte in größeren Gleitpaketen gleiten als dünne Drähte u., da sich die Deformation hauptsächlich an der Oberfläche abspielt (vgl. vorst. Ref.), der Kern gesünder bleibt. Dieser gesunde Kern übt dann bei der Vergütung eine impfende Wirkung auf die Oberfläche aus. — Aus anderweitigen Verss. von GEISS u. VAN LIEMPT (Ztschr. Metallkunde 18. 216; C. 1926. I. 1510) über die Änderung der elektr. Leitfähigkeit von Wolfram bei der Kaltbearbeitung wird geschlossen, daß diese Änderung der elektr. Eigg. eine Funktion von Gitterverlagerungen ist, wie auch die mechan. Eigg. eine Funktion von Gitterverlagerungen sind. Denn die größte Änderung der Leitfähigkeit wie auch der Reißfestigkeit tritt bei jener Temp. ein, wo sich röntgenograph. die Gitterausglättung bei kalt gezogenen Drähten feststellen läßt u. strebt dann kontinuierlich einem Endwert zu. Die Änderung der physikal. Eigg. kalt bearbeiteter Metalle bei der Vergütung temp. läßt sich somit durch den Rückgang von Gitterdeformationen zwanglos erklären. (Ztsch. Physik 42. 226—46. Berlin, Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern.)

BECKER.

S. I. Lavroff, *Wissenschaftliche Betrachtung des Sauerstoffschneidverfahrens*. Bei 78% O₂-Gehalt des Gases ist die Temp. der Schnittfuge der Entzündungtemp. des Fe gleich; dieser O₂-Gehalt soll die theoret. Grenze der Anwendbarkeit des O₂-Schneidverf. darstellen. Wird der O₂ überhitzt oder das Werkstück vorgewärmt, so ist es möglich, auch noch mit 75% O₂ zu schneiden. Die Anwendung von reinem O₂ vermindert den Gasverbrauch u. den Zeitaufwand stark. Die Verminderung des O₂-Gehaltes führt zu einer Vergrößerung des Raumes, in dem sich der Schneidvorgang entwickelt, wodurch der Gasverbrauch als auch der Zeitaufwand wie oben angeführt steigt. Bei dem Schneidverf. entsteht eine Kohlung auf der Oberfläche, wobei der zusätzliche C von dem Werkstoff selbst stammt; bei einem C-Gehalt unter 0,35% fehlt diese Erscheinung. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31. 169—72. Berlin.)

H. Reininger, *Die rein physikalischen, physikalisch-technologischen und chemischen Eigenschaften der Leichtlegierungen und ihre praktische Auswertung im Motorfahrzeugbau*. Unter Hinweis auf die letzte deutsche Automobilausstellung in Berlin werden die Eigg. der dort ausgestellt gewesenen Leichtmetalle nach ihrem gegenwärtigen Stande gekennzeichnet. Vf. legte Wert darauf, die von den einzelnen Leichtmetalllieferanten angegebenen Güteziffern durch eigene Verss. nachzuprüfen. Durch Bekanntgabe der ermittelten Versuchsergebnisse soll es dem Verbraucher leichter fallen, sich ein klares Bild über die Brauchbarkeit der Legierungen für seine speziellen Zwecke zu machen. (Auto-Technik 16. Nr. 1. 20—23. Nr. 2. 22—23. Nr. 3. 16. Leipzig.)

FRIEDMANN.

V. Duffek, *Untersuchungsmethoden über die Rostgeschwindigkeit und -Neigung von Qualitätsstählen mit besonderer Berücksichtigung der Korrosionsquellen an rost-sicheren Chromstählen*. Es werden Prüfmethode besprochen, die sich auf die Ermittlung von Rostgeschwindigkeit u. Rostneigung richten. Eine Best. von kurzer Dauer wurde früher (Korrosion u. Metallschutz 2. 183; C. 1926. II. 2842) beschrieben

wobei durch Erhöhung des O₂-Druckes in der Umgebung des zu prüfenden Stahls innerhalb 24 Std. dieselben Vergleichswerte erzielt werden konnten wie die während einer 4-monatlichen Versuchsdauer in gewöhnlicher Luft. Es wird dann ein Verf. angegeben, daß in kurzer Zeit eine Ortsbest. für Materialfehler oder Lokalelemente ermöglicht, nämlich Eintauchen des Versuchsstücks in gesättigte CuSO₄-Lsg. Stahlproben der rostsicheren Qualitäten blieben in einer solchen Lsg. blank, wenn sie eine fehlerfreie Oberfläche besaßen. Der Sitz von Verunreinigungen, Schlacken oder Oxydteilen u. stellenweise Strukturänderungen, durch therm. oder physikal. Behandlung erzeugt, wurde durch eine Abscheidung von metall. Cu gekennzeichnet. Die Abscheidung erfolgt in nächster Umgebung des positiven Pols des Lokalelementes u. tritt fast immer kurz nach dem Eintauchen auf. Die angestellten Verss. bewiesen, daß die Abscheidung von Cu die Stelle bezeichnet, wo das Material zu rosten beginnt. (Korrosion u. Metallschutz 3. 49—53. Berlin.)

WILKE.

O. B. J. Fraser, D. E. Ackerman und J. W. Sands, *Die kontrollierbaren Variablen in der quantitativen Untersuchung der Korrosion von untergetauchten Metallen*. Die Einw. von verd. H₂SO₄ auf *Monelmetall* wurde näher untersucht. Der Korrosionsbetrag verändert sich gleichmäßig mit der H-Ionenkonz. u. dem gelösten O₂ bei konstanter Temp. in Lsgg. von 0—80 Gew.-% H₂SO₄. Bei höherem H₂SO₄-Gehalt verändert sich der Korrosionsbetrag auch noch gleichmäßig, aber in anderem Verhältnis. In verd. H₂SO₄ ist der Korrosionsbetrag bei konstanter Temp. direkt proportional der O₂-Konz. u. erreicht ein Maximum, wenn die Lsg. mit O₂ gesättigt ist. Die Korrosion wird gleichmäßig mit der Geschwindigkeit der relativen Bewegung zwischen dem Untersuchungsstück u. der Lsg. erhöht; die Zunahme der Korrosion vermindert sich mit steigender Geschwindigkeit dabei u. erreicht Konstanz bei einer Geschwindigkeit von 200 Fuß/Min. Die Korrosion als Wrkg. der Rkk. wächst logarithm. mit der Temp. u. wird innerhalb 30° verdoppelt, dabei ist bei 70° ein Maximum; oberhalb dieser Temp. vermindert sich der Korrosionsbetrag wegen des raschen Falles der O₂-Löslichkeit bei höheren Temp. Der niedrige Temperaturkoeffizient — 1,3 für 10° Erhöhung — ist typ. für einen Diffusionsprozeß u. ist charakterist. für Rkk. in heterogenen Systemen. Eine glatte Oberfläche der Versuchsstücke ist in den meisten Fällen nicht von Bedeutung, vorausgesetzt, daß sie rein ist. Es folgt zum Schluß eine Beschreibung der benutzten App. (Ind. engin. Chem. 19. 332—38. International Nickel Co., Bayonne [N. J.])

WILKE.

Metals Production Ltd., B. Taplin, London, und **E. Edser**, Brockley, *Erzbehandlung*. Pb, Ag, Sb oder Bi enthaltende Erze werden mit Kohle bei Ggw. einer Halogenverb., z. B. eines Alkali- oder Erdalkalichlorids, erhitzt. Es erfolgt Red. zu Metall, u. die Metalle werden entweder mechan. oder durch Auslaugen von der Gangart usw. getrennt. Enthalten die Erze Alkali- oder Erdalkaliverbb., so können an Stelle der genannten Chloride MnCl₂, FeCl₃ oder CuCl₂ verwendet werden. (E. P. 264 584 vom 21/10. 1925, ausg. 17/2. 1927.)

KÜHLING.

F. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Buckau-Magdeburg, *Aufarbeitung komplexer Erze*. Die gegebenenfalls mit Schwefel, Sand u. Kalkstein gemischten Erze werden erhitzt, um flüchtige Sulfide durch Sublimation oder Dest. auszutreiben. Z. B. wird ein komplexes Zinkerz in einen an ZnS u. Cu₂S reichen Rückstand u. ein aus PbS, SnS₂, As₂S₃, Sb₂S₃, HgS u. CdS bestehendes Destillat zerlegt. Die flüchtigen Sulfide können als solche gewonnen oder entweder in besonderen Öfen oder mittels Luft in Oxyde verwandelt werden, welche in den oberen Teil der Destillieröfen eingeleitet wird, wobei die Beschickung gegebenenfalls mittels Reduktionsmittel vor Oxydation geschützt wird. Der Rückstand wird in bekannter Weise, z. B. auf ZnO, verarbeitet. (E. P. 265 162 vom 3/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 26/1. 1926.)

KÜHLING.

J. E. Greenawalt, übert. von: **M. O. Cederquist**, New York, *Erzbehandlung*. Die gemahlene u. befeuchtete Erze werden mittels Siebe in grob- u. feinstückige Teile zerlegt u. diese getrennt gesintert. (E. P. 265 533 vom 6/4. 1926, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 5/2. 1926.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Neuhausen, *Aluminiumgewinnung durch Schmelzflusselektrolyse*. Als Elektrolyt dienen Doppelchloride, -bromide, -jodide oder -sulfide des Al u. der Alkalien oder Erdalkalien, sowie des Mg. Fluoride sind allein ungeeignet, können aber den genannten Doppelsalzen zugefügt werden. Die Anoden bestehen aus möglichst eisenarmen Aluminiumlegierungen, welche genügend Si enthalten sollen, um Ferrosilicium zu bilden, das im Laufe der Elektrolyse nicht gel. wird. Die Kathoden bestehen aus Al. Elektrolysiert wird mit 1—10 Amp. je qdem Elektrodenfläche u. Temp. von 80—600°. Wird bei der Herst. überschüssiges Si enthaltender Anoden sehr langsam gekühlt, so trennt sich die M. in 2 Schichten, von denen die eine mehr Ferrosilicium enthält als die andere, u. nicht zur Elektrolyse, sondern zur weiteren Herst. von Anoden benutzt wird. (E. P. 265 170 vom 7/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 27/1. 1926.) KÜHLING.

Sumet Corp., übert. von: **Wilbur H. Judy**, Buffalo, V. St. A., *Legierungen*. (A. P. 1 611 043 vom 24/6. 1924, ausg. 14/12. 1926. — C. 1925. I. 1801.) KÜHLING.

Western Electric Co., Inc., übert. von: **International Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Reginald S. Dean**, Oak Park, und **William E. Hudson**, Alhambra, V. St. A., *Legierungen*. (Can. P. 265 042 vom 22/1. 1925, ausg. 12/10. 1926. — C. 1926. I. 3573.) KÜHLING.

A. Kropf, Wetzlar, *Hochschmelzende Legierungen*, bestehend aus wenigstens 20% Mo, 5—8% W, 0,5—4% C u. gegebenenfalls 0,5—20% Co, U, Cr, V, Ti, Zr oder Si oder mehreren dieser Elemente. Das Mo kann vollständig, das W vollständig oder teilweise durch Ta vertreten werden. (E. P. 264 528 vom 15/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 16/1. 1926.) KÜHLING.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, *Reinigen von Metallen und Legierungen*. Fe, Stahl, Ni, Chromeisen-, Chromnickellegierungen u. dgl. werden im Hochfrequenzinduktionsofen unter einer geeigneten Schlacke geschmolzen. (E. P. 265 213 vom 27/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 27/1. 1926.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Ges., Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Zur Entfernung von Carbiden, Ca oder ähnlichen Verunreinigungen wird Al bzw. seine Legierungen in geschmolzenem Zustande mit geschmolzenem oder gel. Al₂O₃ behandelt. Das Zusammenschmelzen von Al mit einer Aluminium-Siliciumlegierung bewirkt man unter einer Decke von Al₂O₃ oder durch Eintragen der Aluminium-Siliciumlegierung in das bei der elektrolyt. Gewinnung von Al entstehende Metallbad. (E. P. 265 563 vom 13/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 8/2. 1926.) KÜHLING.

J. Merle, Buenos Aires, *Gießen von Metallen*. Das überhitzte Metall wird schnell in die Form gegossen u. eine Zeitlang zentrifugiert, wobei durch geeignete Maßnahmen für Innehaltung bestimmter Temp. gesorgt wird. Z. B. zentrifugiert man 3 Min. mit einer Tangentialgeschwindigkeit von 8 m je Sek. bei 1700°. Das Verf. ist auch für Legierungen anwendbar. (E. P. 265 243 vom 29/7. 1925, ausg. 3/3. 1927.) KÜHLING.

L. J. J. van der Hoorn, Utrecht, *Galvanisieren*. Die zu galvanisierenden Gegenstände werden innerhalb des Bades in horizontaler Richtung im Kreise herumbewegt u. gleichzeitig von unten her ein Strom von Preßluft gegen sie geleitet, welcher H₂ entfernt. (E. P. 265 047 vom 12/5. 1926, ausg. 24/2. 1927.) KÜHLING.

G. Le Grix, *L'Essai des métaux à la pince de dureté et les services qu'elle peut rendre aux métallurgistes*. Paris: Office central de l'acétylène et de la soudure autogène. (32 S.) 16°. fr. 3.50. Publications de l'Office central de l'acétylène et de la soudure autogène.

Manuel des laboratoires sidérurgiques. Paris: Dunod 1927. (VIII, 312 S.) Br.: fr. 22.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Justin Hausner, *Erfahrungen in der Kunstseideverarbeitung mit Aktivin*. Vf. bespricht kurz Erfahrungen, die mit der Verwendung von *Aktivin* beim Bleichen, Schlichten, Entschlichten von Kunstseide gemacht worden sind. (Melliands Textilber. 8. 244—45.) BRAUNS.

J. H., *Die Verwendung des Aktivins auf dem Kunstseidegebiete*. Vorschriften für das Bleichen im Strang u. als Trikot, für die Egalisierungsbleiche, das Schlichten, Entschlichten u. die Appretur. Eine mitgeteilte Tabelle zeigt, daß durch das Bleichen mit Aktivin auch bei höherer Temp. die Kunstseide nicht nachteilig beeinflußt wird. (Ztschr. ges. Textilind. 30. 207—08.) SÜVERN.

Georg Rudolph, *Färben von Geweben aus Naturseide und Acetatseide*. (Vgl. S. 2014.) Das Vorfärben der Acetatseide mit Celliton- u. Cellitonechtfarben oder Cellitazolen u. das Nachfärben der Naturseide mit Säurefarbstoffen ist beschrieben. (Kunstseide 9. 222.) SÜVERN.

W. Jaeck, *Über das Färben der Acetatseide*. Kurze Schilderung der Acetatseidenfärberei. Die ältesten Farbstoffe sind die Entwicklungsfarbstoffe, wie die Azanile, Acedronole, die Azonine, die Azole u. die Jonamine, dann kamen die wasserlöslichen Farbstoffe, wie die Cellitechtfarben von BAYER u. die Acetatfarbstoffe von Agfa-Griesheim u. die Gruppe der Suspensionsfarbstoffe, wie die Cibacet-, Imacol-, Sedacyl u. die Azonindirektfarbstoffe, die Farbstoffe für Acetatseide, die Cellacet- u. Duranolfarben u. die Celaneseharbstoffe. Weiter wird das Färben von gemischten Geweben aus Baumwolle u. Acetatseide u. aus Wolle u. Acetatseide besprochen. (Melliands Textilber. 8. 254—57.) BRAUNS.

H. Hoz, *Gewebe und Effekte mit Acetatseide*. Vf. bespricht das Färben von Acetatseide u. zeigt an Mustern, wie durch Verwendung von verschiedenen Arten von Kunstseide u. Naturseide u. deren verschiedenes Verh. beim Färben besonders schöne Effekte an Geweben erzeugt werden können. (Melliands Textilber. 8. 252—54. Versuchsfärberei Geigy.) BRAUNS.

Hermann Vollmann, *Fachausdrücke*. Vf. gibt Normaldefinitionen für Fachausdrücke für Rohstoffe, für die eigentlichen Anstrichstoffe, für Aufstrich oder Auftrag u. für Lackfilm u. zum Schluß noch für eine Anzahl von Fachausdrücken, die für die Kennzeichnung, Eigg. u. Analyse der Anstrichstoffe wichtig sind. (Farben-Ztg. 32. 1432—34. Meiningen.) BRAUNS.

H. Courmont, Paris, *Übertragung*. Eine chromolithograph. Übertragung zum Verzieren von Holz, Metall, Stein, Glas o. dgl. wird dad. erzeugt, daß man die Zeichnung auf ein gummiertes Papier aufdruckt, die Zeichnung mit einem Überzug versieht, der geeignet ist, einen festen biegsamen u. unl. Film für die Zeichnung beim Übertragen zu bilden. Schließlich wird ein weiterer Überzug aus einer Casein enthaltenden Substanz aufgebracht, durch die die Übertragung auf den zu dekorierenden Gegenstand gewährleistet wird. (E. P. 265 651 vom 9/10. 1925, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

A. R. Trist, Westminster, *Herstellung von Metallplatten für Druckzwecke*. Vorzugsweise aus Fe bestehende Bleche werden z. B. durch Verwendung als Anode bei der Elektrolyse von verd. H₂SO₄, gereinigt, gewaschen, mit einer dünnen Schicht von Ni überzogen u. auf dieser eine Schicht von Cu elektrolyt. aus einer Lsg. von CuSO₄ niedergeschlagen. (E. P. 265 352 vom 4/1. 1926, ausg. 3/3. 1927.) KÜHLING.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: **Axel Bertil Laftman**, Grasselli, V. St. A., *Lithopon*. Der Farbstoff wird unmittelbar nach dem Glühen bis zum Durchfeuchten mit Wasserstaub besprüht u. dann erst abgeschreckt. Durch die entstehende

Dampf atm. wird Oxydation vermieden; auch wird Verlusten durch Verstäuben der trockenen M. entgegengewirkt. (A. P. 1 612 295 vom 24/9. 1925, ausg. 28/12. 1926.) KÜ.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: **F. G. Breyer**, Palmerton, und **C. W. Farber**, Bowmanstown, V. St. A., *Lithopon*. Die Fällung des Rohlithopons erfolgt in Ggw. eines Elektrolyten, wie NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ o. dgl., von welchem 0,75—1 g NaCl bzw. die äquivalente Menge anderer Salze je l einer Zinksulfatlsg. von 25° Bé bei 20° vorhanden sein sollen. Die Lsgg. werden so eingestellt, daß nach der Fällung ein bestimmtes Verhältnis von SH- zu OH-Gruppen vorliegt, z. B. 35—20% SH zu 65—80% OH. Die Rohfällung wird bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 4—10% getrocknet u. die getrocknete M. in senkrechten Retorten bei 725—800° gegläht. Zweckmäßig sorgt man für schwache Alkalinität des geglähten Erzeugnisses, gegebenenfalls durch unmittelbaren Zusatz alkal. reagierender Stoffe. (E. P. 265 550 vom 9/12. 1926, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 2/2. 1926.) KÜHLING.

A. Franke, Hamburg, *Mennigefarben*. Die zur Herst. der Farben verwendete Pb₃O₄ wird aus PbO gewonnen, welches bei einem Verflüchtigungsvorgang entstanden ist; die Pb₃O₄ besteht aus Teilchen von sehr geringer Größe, z. B. der Größenordnung von 4—5 μ. Sie wird mit den üblichen Bindemitteln, wie Ölen, verrieben u. liefert Farben, welche sich nicht entmischen u. sich nicht rasch verdicken. (E. P. 264 492 vom 10/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 15/1. 1926.) KÜHLING.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Owen Parka Swift**, Halifax, Engl., *Entfernungsmittel für Anstriche und Lacke*, bestehend aus Wachs, verhältnismäßig wenig A. u. einer verhältnismäßig größeren Menge eines Wachslösungsm. (4 Voll. Bzl.: 1 Vol. Toluol). (A. P. 1 620 409 vom 24/12. 1923, ausg. 8/3. 1927.) KAUSCH.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

William Küster, *Über das Dammarharz*. Nach Versuchen von **H. Mühlischlegel**. Zur Entscheidung der Frage, ob gewisse Harze oder Harzbestandteile als Metamorphosen von Holz resp. des Lignins aufgefaßt werden können, wurden zahlreiche Vers. mit dem Dammarharz angestellt u. besonders die in ihm enthaltenen Resene der Schmelze mit β-Naphthol unterworfen. Das verwendete Harz hatte die Kennzahlen: F. 110°; Säurezahl bei direkter Titrierung 29,7, bei Anwendung von NaOH im Überschuß v. Rücktitration 36,4; Versäufungszahl im Mittel 45,2; HÜBLSche Jodzahl 69,93 bzw. 75,29. — In konz. H₂SO₄ l. mit roter Farbe, beim Erwärmen dunkler mit grüner Fluorescenz. Die Chlf.-Lsg. des Harzes mit konz. H₂SO₄ unterschichtet, ergab orangefarbenen Ring, der blutrot wurde. Nach einigem Stehen wurde H₂SO₄ rot, Chlf. gelbrot. Die LIEBERMANNsche Rk. mit Eg. u. konz. H₂SO₄ ergab gelbrote, blutrote, dunkelrote, zuletzt braunrote Lsg. — Aschegehalt 0,04%. Der bei der Extraktion des Harzes mit absol. A. als β-Dammarresen bezeichnete Rückstand wurde mit Ä. behandelt, worin ein Teil l. war. Nach dem Verdunsten des Ä. blieb ein weißes, amorphes Pulver zurück. F. 210—225°. Die bei der Analyse erhaltenen Werte ergaben die Formel C₂₁H₃₆O. Der Körper entwickelte beim Erwärmen CO. Wird von der gefundenen Formel 1 Mol. CO abgezogen, so ergibt sich ein KW-stoff ähnlich dem von ZINKE gefundenen β-Dracen. Die verdreifachte u. um 1 H verringerte Formel C₆₃H₁₀₄O₃ gibt nach Abzug von 1 Mol. CO die von TSCHIRCH für das β-Resen gefundene Formel C₃₁H₅₂O. Vf. schließt daraus, daß beim natürlichen Entstehen der Resene die Abspaltung von CO eine Rolle spielt. — Das α-Resen, das in A. l. war, wurde von der Dammarolsäure getrennt u. analysiert. Es enthielt ca. 2,5% Methoxyl in dem Hauptbestandteil Dammarresen I, einer zähen Masse. F. 55°. Beim Erhitzen entwich ein Gas, das ebenfalls CO enthielt. Die Analyse ergab die Formel (C₁₃H₂₂O)_x. Die verdreifachte Formel gab nach Abzug von CH₃ mit der von TSCHIRCH gefundenen einen Unterschied von C₃H₁₂. Die β-Naphthol-schmelze mit dem β-Dammarresen zeigte keine besondere Einw., die Schmelze mit

α -Resen zeigte Gasentw. u. Geruch nach verbranntem Kautschuk. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH 1926. 136—41. Stuttgart, Techn. Hochsch. Sep.) L. JOS.

Cheminova G. m. b. H., *Die Wiedergewinnung des beim Celluloselack-Spritzverfahren verlorengehenden Lösungsmittels.* Im Anschluß an die Arbeit von SCHLUMBOHM (Farben-Ztg. 32. 82; C. 1926. II. 3079) wird eine Apparatur beschrieben, die aus verdünnten Dampfluftgemischen das flüchtige Lösungsm. durch eine Absorptionsflüssigkeit restlos aufnimmt. (Farben-Ztg. 32. 1502—03. Berlin.) BRAUNS.

Thos. H. Durrans, *Plastifizierungs- und Weichmachungsmittel. Ihre Verwendung bei Cellulosefarben und Lacken.* Vf. bespricht den Einfluß der Plastifizierungs- u. Weichmachungsmassen auf den Film u. die Eigg. von handelsüblichen Plastifizierungs- u. Weichmachungsmassen u. die Nachteile zu hochsiedender Lösungsmm. in Lacken. (Chem. Trade Journ. 80. 251—52.) BRAUNS.

Adolf Heck, *Über Klärung von Nitrocelluloselacken.* Vf. bespricht die Ursachen von Trübungen von Nitrocelluloselacken, an einer Abb. die Einrichtung u. Wirkungsweise der Union-Filtrierzentrifuge, mit der es gelingt, Nitrocelluloselacke ohne wesentlichen Verlust an Lösungsmm. schnell zu klären. (Farbe u. Lack 1927. 151.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Studien über Trockenstoffe.* Vf. zeigt an Verss. mit Co- u. Mn-Sikkativen, das ihre Wrkg. nicht einseitig nach der Trockenzeit beurteilt werden kann, sondern daß auch bei gleicher Trockendauer erhebliche Unterschiede bestehen können, die in den mechan. Eigg. der Filme zum Ausdruck kommen. Besonders zeigen sich diese bei der Verwendung von Linoleat u. Resinat u. zwar bei verschiedenen Metallen in verschiedener Richtung. Vf. glaubt, daß sich dies nur durch die moderne Anschauung des Farbfilms als Kolloidgebilde erklären läßt. (Farben-Ztg. 32. 1490—91. Berlin.) BRAUNS.

Carl F. Ronsdorf, *Britische Normen-Lieferbedingungen für Leinölfirnis.* Die von der British Engineering Standards Association herausgegebenen Bedingungen für die Lieferung für Leinöl u. für Öllack zur Mattierung u. Grundierung werden mitgeteilt. (Farben-Ztg. 32. 1437—38.) BRAUNS.

Erich Stock, *Untersuchungen der Kunstharze in praktischer Beziehung.* 4 verschiedene Albertole wurden kalt u. unter Verkochen auf Lacke verarbeitet, deren Verh. beschrieben wird. Albertole werden als ganz hochwertige Erzeugnisse behandelt, die die Beachtung der Lackindustrie verdienen. (Kunststoffe 17. 77—78.) SÜVERN.

August Regal, Brünn, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd unter Mitwirkung eines Kondensationsmittels.* Zu dem Ref. nach A. P. 1 584 473; C. 1926. II. 657 ist nachzutragen, daß sich außer den Kondensationsprod. aus N-dialkylierten aromat. Aminen u. CH₂O auch solche aus anderen N-substituierten aromat. Aminen, wie Arylhydrazinen, u. CH₂O als besonders wirksame Katalysatoren verwenden lassen. — Z. B. wird 40%ig. CH₂O mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt, das Erhitzen unterbrochen, allmählich α -Trioxymethylen vorsichtig in das Gemisch eingetragen u. dann eine weitere Stde. gekocht, wobei Bldg. von Anhydroformaldehydphenylhydrazin erfolgt. Hierauf versetzt man mit Phenol u. erhitzt unter Rückfluß bis zur Schichtenbildung. Das auch bei der Dest. im Vakuum gelb gefärbt bleibende Kondensationsprod. (Resol) läßt sich durch Erhitzen auf 80—100° in ein dunkelrotes bis rubinfarbenes Resit überführen. (D. R. P. 442 361 Kl. 12 q vom 20/5. 1925, ausg. 30/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

August Regal, Brünn, Tschechoslowakische Republik, *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd unter Mitwirkung eines Kondensationsmittels.* (D. R. P. 441 708 Kl. 12 g vom 20/5. 1925, ausg. 7/3. 1927. — C. 1926. II. 656 [A. P. 1 584 472].) SCHOTTLÄNDER.

Säureschutz Ges., Altglienecke-Berlin, und **J. K. Wirth**, Wilmersdorf-Berlin, *Kunstharzgefäße usw.* Bei der Herst. der Gefäße aus gehärtetem Kunstharz werden zwischen die einzelnen Stücke, die miteinander verbunden werden sollen, MM. aus ungehärtetem Kunstharz gebracht, das alsdann gehärtet werden. (E. P. 265566 vom 13/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 2/2. 1926.) KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Wallace Montgomery, *Technische Verfahren der Zuckerrohrfabriken.* (Vgl. S. 2018.)

Es werden die in den Zuckerfabriken Cubas verwendeten neuen techn. Verff. der Zuckergewinnung besprochen. (Sugar 29. 107—10. Cuba.) RÜHLE.

O. Spengler und **C. Brendel**, *Über den Gehalt der deutschen Verbrauchszucker an Schwefeldioxyd.* Nach den seit 1. 1. 1927 in England gültigen Vorschriften darf Zucker nur höchstens 70 Teile SO₂ in 1 Million Teilen (= 0,007%) enthalten. Es wurden daraufhin 38 deutsche Zucker, aus 19 Quellen stammend, auf Gehalt an SO₂ untersucht. Bei keinem dieser Zucker wurde die Höchstgrenze erreicht, bei den meisten lagen die Werte weit darunter, auch bei den geblauten Zuckern u. solchen, die aus geschwefelten u. mit Blankit behandelten Säften stammten. Zum Nachweise diente die Titration mit Jod u. das MANNsche Verf. Bei jener löst man 20 g Zucker in 100 ccm W. u. titriert mit etwa $\frac{1}{200}$ -n. Jodlsg. u. Stärkelsg.; es ist hierbei zu beachten, daß auch das destillierte W. einige Tropfen Jodlsg. braucht. Das MANNsche Verf. gründet sich auf das Verf. von DAVIDSEN (Dtsch. Zuckerind. 1887. 939); Vff. haben es etwas umgeändert u. dadurch gleichmäßigere Ergebnisse erzielt. Man gibt in einen Kolben von 400 ccm Inhalt 50 g Zn, 5 g Zucker u. 5 ccm W. u. hält den Kolben eine Minute in ein sd. Wasserbad; dann gibt man mittels eines Tropftrichters 50 ccm Salzsäure (D. 1,126—1,127) während 7—8 Min. zu u. leitet die Gase in einen Trichter, dessen weite Öffnung von 6 cm Durchmesser mit befeuchtem Pb-Acetatpapier (25 g in 100 g W.), das auf einem Flanellpöppchen von 10 cm Durchmesser liegt, überzogen ist. 100 g Lsg. reichen für 40 Scheiben (9 cm Durchmesser). Auf zwei Farbentafeln sind Typen mit 70, 35, 20 bis 1 Teil SO₂ in 1 Million Teilen Zucker abgebildet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1927. 167—73. Berlin, Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Mestre, *Physikochemische Betrachtungen über die Anwendungen der Hydrosulfite bei der Zuckerherstellung.* Nach der früheren allgemeinen Betrachtung (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 43. 415; C. 1926. II. 1797) wendet sich Vf. zu den Sonderbetrachtungen u. zwar zunächst zu den Beziehungen zwischen Pektinen u. Kolloiden u. den Hydrosulfiten. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 44. 72—79.) RÜHLE.

P. Morizot, *Grundsätze der Verteilung der Kochmasse bei der Dreikörperarbeit.* Betriebstechn. Betrachtungen. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 44. 85—90.) RÜHLE.

E. W. Rice und **G. W. Murray jr.**, *Faktoren, die die Kohlefiltration beeinflussen.* Vff. haben die Absorption der Verunreinigungen des Rohzuckers durch Raffineriekohle aus wss. Lsgg. untersucht (Tabelle im Original). Die Menge des von der Kohle adsorbierten W. ist von Einfluß auf die Absorption der Salze. Die Kohle adsorbiert Substanzen bei bestimmten Konz., die sie bei einer anderen an die Lsg. abgibt. (Ind. engin. Chem. 19. 214—15. Yonkers, N. Y.) JUNG.

J. Zamaron, *Über die Anwendung des Saccharometergewichtes auf alle Erzeugnisse der Zuckergewinnung.* Zur Best. des scheinbaren Trockensubstanzgehaltes in Rüben- u. Zuckerrohrsäften, sowie in allen während der Herst. des Zuckers erhaltenen Säften sind bisher Saccharometer nach Gewichtsgraden verwendet worden, deren Genauigkeit ständig verschärft u. überprüft wird nach einem Verf., das Vf. angibt. Diese Saccharometer gegen andere umzutauschen, ist unnützlich, da solche nichts an den Ergebnissen ändern würden. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 44. 92—93.) RÜHLE.

Société Anon. des Établissements A. Olier, Clermont-Ferrand, Frankr., *Stetiges Auslaugen zuckerhaltiger Stoffe o. dgl.* (D. R. P. 441 910 Kl. 89c vom 29/7. 1922, ausg. 15/3. 1927. F. Prior. 6/8. 1921 u. 13/1. 1922. — C. 1923. II. 687.) OELKER.

International Sugar and Alcohol Co. Ltd., London (Erfinder: **Eduard Färber**, Heidelberg), *Reiner Zucker aus Holzzucker.* (D. R. P. 440 321 Kl. 89i vom 27/6. 1924, ausg. 3/2. 1927. — C. 1926. II. 2754.) OELKER.

XV. Gärungsgewerbe.

F. Stockhausen, *Elektrische Ladung der Hefe und Wasserstoffionenkonzentration, Einfluß auf Gärfähigkeit und Flockenbildungsvermögen.* Die einschlägigen Verhältnisse werden, soweit sie aufgeklärt sind, bei Gelegenheit eines Vortrages zusammenfassend eingehend erörtert. (Wehschr. Brauerei 44. 121—24. 133—39. Berlin.) RÜHLE.

Carl Geys, *Der Bierschaum in physikalisch-chemischer Betrachtung.* Im Anschlusse an seine letzte Veröffentlichung (Wehschr. Brauerei 43. 439; C. 1926. II. 2643) betrachtet Vf. die physikal.-chem. Seite dieser Frage nochmals näher u. gelangt dabei zu folgenden Schlüssen. Damit die optimale Schaumhaltigkeit zustande kommt, soll die Teilchenzahl groß u. die Größe der Teilchen von mittlerem Zerteilungsgrade sein; die Teilchen sollen in der Größenordnung eine gewisse Gleichmäßigkeit zeigen; ferner sollen neben Teilchen, die in der Koagulation begriffen sind, auch solche vorhanden sein, die der Koagulation fähig sind. Dieser optimale Zustand der Teilchen wird bei einwandfreien Rohstoffen u. einwandfreier Arbeit erreicht durch geeignete Temperaturführung bei der Gärung u. Lagerung, durch richtige Hefemenge auf dem Lagerfasse u. dem angepaßt durch das richtige Alter der Biere. (Wehschr. Brauerei 44. 145—47. München.) RÜHLE.

P. Petit, *Das Impfen der Biere.* Vf. verweist auf die Vorteile, die für die Brauer entstehen, wenn das Bier gegen wilde Hefen, Sarcinen u. Bakterien widerstandsfähig gemacht werden könnte u. erörtert als solche etwa mögliche Mittel das Impfen (vaccination) des Bieres, oder den Zusatz von Seris u. a. (Brasserie et Malterie 16. 257 u. 273. 1926; Brewers Journ. 63. 152.) RÜHLE.

E. Dinslage und **O. Windhausen**, *Berichtigung zu der Arbeit „Über die Giftigkeit des Methylalkohols und dessen Nachweis“.* Berichtigung (vgl. Ztschr. Unters. Lebensmittel 52. 117; C. 1926. II. 2854). Die Giftigkeit des CH₃OH wird auch von GADAMER neuerdings angegeben. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 52. 479. Münster i. W.) GROSZFELD.

Aktiebolaget Bästa, Schweden, *Hefeherstellung.* Man setzt zu Sulfitablaue eine die Säure neutralisierende Substanz (Kalksteinpulver), u. zwar in solcher Menge, daß die Lauge vergärbar ist, entfernt den etwa gebildeten Nd. u. läßt die Lauge vergären. (F. P. 614 037 vom 20/3. 1926, ausg. 4/12. 1926. Schwed. Prior. 28/3. und 1/10. 1925.) KAUSCH.

Hansena A.-G., Schweiz, *Vollständige Gärung und Reifung des Bieres.* Man unternimmt die Hauptgärung mit sehr viel Hefe (etwa 2 l auf den hl) ohne Zufuhr von Luft, als die bei der Lüftung der Hefe absorbierte, u. hält eine tiefe Temp. (unter 5°) aufrecht, bis sich Hefe absetzt u. nur noch 1—1,5% nicht vergoren ist. Dann kühlt man den Gärungsraum stark ab (bis auf 1°). Die Reifung der Endgärung findet bei einer über 10° liegenden Temp. mit gut gelüfteter Hefe statt. (F. P. 616 207 vom 15/4. 1926, ausg. 29/1. 1927. D. Prior. 18/4. 1925.) KAUSCH.

Charles Octave Bertin, Algerien, *Nichtgärungsfähige und Mikrobenkrankheiten widerstehende alkoholische Flüssigkeiten.* Wein, Bier usw. werden von ihrem Gehalt an Mineralstoffen (l. N-Verbb., Phosphate) durch einen Hilfsmikroorganismus (alkohol. Hefe) befreit. (F. P. 617 945 vom 21/6. 1926, ausg. 28/2. 1927.) KAUSCH.

- A. Batonnet**, *Traité pratique et moderne de vinification pour l'obtention du maximum de qualité du vin et sa parfaite conservation*. Paris: G. Ficker 1927. Br.: fr. 6.
- Paul de Cassagnac**, *Le vins de France*. Paris: Hachette. 16^e. Br.: fr. 12.
- E. Durand**, *Manuel de viticulture pratique*. 3^e édition. La Vigne, influences présidant à la production du vin, encépagement des vignobles, constitution d'un vignoble par le greffage. Greffage de la vigne, préparation du sol et plantation. Appareils de soutien, travaux du sol, les engrais de la vigne, les ennemis de la vigne. Paris: J. B. Baillièrre et fils 1927. (436 S.) 16^o. Bibliothèque des connaissances utiles.
- Adolf Mayer**, *Die Gärungschemie in 16 Vorlesungen*. Zum Gebrauch an Universitäten u. höh. landwirtschaftl. Lehranst. sowie zum Selbststudium. 7., völlig umgearb. Aufl. Heidelberg: Carl Winter 1927. (VIII, 258 S.) gr. 8^o. = Mayer: Lehrbuch d. Agrikulturchemie in Vorlesgn. 7., völlig umgearb. Aufl. Bd. 3. [Umschlagt.:] Meyer: Agrikulturchemie. M. 12.50.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Massatsch, *Ausblicke und Ziele für die Industrie der künstlichen Nährpräparate*. Hinweis auf die günstige Wrkg. der P-haltigen Eiweißpräparate, besonders in Verb. mit Phosphatiden. Anzustreben ist nicht Geschmacklosigkeit, sondern Wohlgeschmack der Zubereitungen. Chem. Reinheit der Zusätze ist häufig weniger günstig, so im *Biocitin* das Fehlen von Cholesterin ein Fehler. (Volksernährung 1. 304—07. Charlottenburg.) GROSZFELD.

E. Berliner und J. Koopmann, *Die Backfähigkeit der Weizenmehle und ihre Ermittlungsmöglichkeiten*. Fortsetzung (vgl. S. 1904). Besondere Besprechung der bei *Backverss.* einzuhaltenden Bedingungen. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 3. 206 bis 208.) GROSZFELD.

Evan L. Rhoads, *Instrumente zur Fabrikkontrolle bei der Herstellung von Gelees und Konserven*. Besprochen u. abgebildet werden u. a. Tycos Langstielthermometer, Mac Michael Vicosimeter, Lovibond-Tintimeter, Consistometer. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 6. Nr. 7. 8—10. Philadelphia, American Preserve Co.) Gd.

C. J. van Ledden Hulsebosch, *Der Farbstoff brauner Eierschalen*. Die Eierschalen lumineszieren, mit der *Hanauer Analysenlampe* bestrahlt, bei 3660 Å carminrot. Durch Behandlung mit starker H₂SO₄ entsteht eine stärker nach rot lumineszierende Fl., die alle Erscheinungen einer Hämatorporphyrinlg. zeigt. Die gleiche Erscheinung außer bei Hühnereiern auch bei Fasaneneiern. (Pharmac. Weekbl. 64. 325. Amsterdam.) GROSZFELD.

Ottokarl Schultz, *Untersuchungen über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Milch*. Bei weiteren (vgl. S. 2142) Verss. wurde die Zunahme des Säuregrades beim Bestrahlen verfolgt u. graph. dargestellt. Eine absolute Sterilität war in keinem Falle zu erreichen, Gründe: Widerstandsfähigkeit bzw. Dauerformen einzelner Bakterienarten, Eiweißkoagulation. Staphylokokken wurden relativ weniger beeinflusst als *B. lact. acid.* (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 37. 220—25.) GROSZFELD.

Scharr und Lentz, *Über die Zuverlässigkeit der Dauerpasteurisation in der Abtötung von Tuberkelbazillen in der Milch*. 2 Verss. durch 1/2-std. Erhitzung von Milch, die in einem Prozentsatz von 0,13 künstlich mit Tuberkelbazillen infiziert war, im Bergedorfer Dauererhitzer auf 60—63°. Die Temp. reichte nicht aus, um alle Tuberkelbazillen zu töten. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. 37. 202—05 u. 218—19. Bakteriolog. Inst. der Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Brandenburg u. f. Berlin.) GROSZFELD.

O. R. Overman und F. P. Sanman, *Der Wert der Milch in Calorien*. Ist *A* der Gehalt der Probe an Fett, *B* an Protein, *C* an Zucker, *F* Calorien/kg, so überschritt bei 212 Proben mit 2,68—7,59% Fett bei der Formel $F = 115,3277 (A + 2,5064)$ der Fehler nicht $\pm 38,43$ Cal., bei der Formel $F = 93,39 A + 54,61 B + 30,60 C + 42,17$ nicht $\pm 17,71$ Cal. Erstere Formel ist anzuwenden, wenn nur der Fettgehalt bekannt ist. Die wirklichen Verbrennungswärmen des Butterfettes, des Milchproteins u.

Milchzuckers liegen wahrscheinlich zwischen den von **ABDERHALDEN** u. **HAMMARSTEN** u. den von **ANDERSEN** gefundenen. — Als Nachtrag Hinweis auf eine neue Formel von **ANDERSEN**: $F = 300 + 113,5 A$, die noch etwas genauere Ergebnisse als obige Formel liefert. (Lait 7. 149—61. Urbana, Illinois.) **GROSZFELD.**

Alb. J. J. Vandevelde, *Die Indicatoren und der gesamte sowie der wirkliche Säuregehalt der Milch*. Verss. mit Milchserum, erhalten aus 100 ccm Milch, 1 ccm 0,5-n. BaCl₂-Lsg. u. 99 ccm A. von 94⁰/₁₀₀, u. Phenolphthalein, Neutralrot, Thymolphthalein, Naphtholphthalein, Lackmus, Methylrot, Lacmoid, Alizarin, Methylorange, Rosolsäure u. Kongorot. Der für das Serum erhaltene pH-Wert entsprach sehr gut den für erhitzt gewesene Milch angegebenen Literaturwerten, nämlich 6,3—6,5. Mit den genannten Indicatoren erhält man für die Gesamtsäure der Milch u. deren Serum sehr auseinanderliegende Werte. Ähnliche Beobachtung bei mit *B. Coli* infizierter Milch, bei der der pH bei 9 bzw. 16 bzw. 37⁰ auf 5,7 bzw. 5,3 bzw. 5,1 sank. Die übliche Titration der freien Säure in Milch gegen Phenolphthalein ist, da die Milchsäure nur einen Teil des Wertes beeinflusst u. der Laugeverbrauch zum pH nicht in gesetzmäßiger Beziehung steht, als rein konventionelles Verf. anzusehen. (Lait 7. 140—49. Gent, Univ.) **GROSZFELD.**

Wilfrid Sadler, *Ein in Milcherzeugnissen durch den Streptococcus lactis (Lister) erzeugter Geruch und Geschmack nach Caramel*. Die Erscheinung war an 15 000 Pfund deswegen unverkäuflicher Butter beobachtet worden. Die Streptokokken ließen sich auch weiterzüchten u. erzeugten dann in Milch die gleiche Erscheinung. Käse daraus wurde zu sauer, reifte nicht u. war infolgedessen ungenießbar. Er enthielt noch 4 Monate nach der Herst. die Kleinwesen, die *Vf. St. lactis* (Lister) [13] var. *maltigenus* nennt. (Lait 7. 126—40. Vancouver-Canada, Univ.) **GROSZFELD.**

C. Brahm, Gertrud Andresen und Ruth Prillwitz, *Versuche, die Sterilisierung von Grünfutter durch Zufuhr flüssiger Stoffe zu erreichen*. I. Die Anwendung von 0,1—0,2⁰/₁₀₀ HCl zur Konservierung von Kohl oder Gras im Silo verhindert nur die Buttersäure-, nicht Essigsäure- u. Milchsäuregärung. (Biochem. Ztschr. 181. 96 bis 104. Berlin, Tierphysiol. Inst. der landw. Hochsch.) **MEIER.**

Mesnil, *Über die ungleichmäßige Säurebildung der beiden Seiten eines Käses*. Bei der Herst. des Camembert bildet die am längsten der Luft u. der Feuchtigkeit ausgesetzte Seite mehr Säure, was ein ungleichmäßiges Wachstum von *Penicillium* zur Folge hat. Um gleichmäßige Käse zu erhalten, empfiehlt es sich, die Formung der Käse so schnell wie möglich zu bewirken u. für gleichmäßige Temp. über 20° in der Käseerei Sorge zu tragen. (Lait 7. 162—63.) **GROSZFELD.**

L. Laure, *La Viande frigorifiée*. Paris: F. Alcan 1927. (VIII, 120 S.) Br.: fr. 9.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

S. Iwanow, *Zur Frage der Selbsterwärmung und Selbstentzündung von Ölprodukten*. Vf. beschreibt einen Fall von Selbstentzündung von *Firnis*, der in Holzfasern versandt wurde, die zum Schutz vor Beschädigungen in Moos verpackt waren. Beim Zubruchgehen eines Fasses entzündete sich das firnisgetränkte Moos von selbst. Anschließend daran gibt Vf. eine Zusammenfassung der Arbeiten von **ERDMANN** u. **STOLZENBERG**, **WEGENER**, **WELTER**, **LEDERER** u. **ZIEGLER** über die Selbstentzündlichkeit von *Leinsamen*, *Leinöl*, *Firnis*, *extrahierter Ölsaaten*, *Seifenspänen* u. *-pulver*. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 4—5. 20—22. Moskau.) **RÖLL.**

M. Dittmer, *Das Hydrogenieren oxydierter und polymerisierter Öle*. Es führt zu ganz verschiedenartigen Prodd., da Hydrierung polymerisierter Stoffe depolymerisierend wirkt, während bei den oxydierten Ölen Oxydationsprodd. gesätt. Säuren entstehen. (Seifensieder-Ztg. 54. 240—41. Berlin.) **HELLER.**

I. Wassiljew, *Versuchsweise Verarbeitung von Ricinussamen auf einer Presse System Anderson*. Ricinussamen lassen sich auf einer ANDERSON-Presse mit befriedigendem Ergebnis auspressen. Im Original Daten über Energieverbrauch, Ausbeute, Arbeitsbedingungen etc. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 7—10. Moskau.) RÖLL.

W. Rutschkin, *Die Früchte der sibirischen Zeder und das Zedernöl*. Nach einer Übersicht über Vork. u. Lebensbedingungen der sibir. Zeder (*Pinus Cembra* L.) gibt Vf. eine Zusammenstellung der über das Öl des Zedernsamens bekannten Daten. Die Samen enthalten ca. 60% eines hellgelben Öles, das zu den trocknenden Ölen gehört; jedoch geht seine Trocknung sehr langsam vor sich u. ist erst in etwa 10 Tagen beendet. Seine Haltbarkeit ist gering, besonders am Licht u. bei Zutritt von Luft; im Dunkeln u. in geschlossenen Gefäßen ist es haltbarer. Seine Hauptkonstanten sind folgende: D. 0,93; Brechungsindex: 1,485, Verseifungszahl: ca. 192; Hübl-Zahl: 130—160; Reichert-Meissl-Zahl: 0,44—3,77. Es ist verwendbar als Nahrungsmittel u. zur Herst. guter, langsam trocknender Lacke. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 4—5. 13—16. Omsk.) RÖLL.

W. Münder, *Textilöle. Sulfurierte u. Schmälzöle* sind nach Darst. u. Eigg. beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 54. 193—94. 211—12.) HELLER.

Emil Christmann, *Der Ozokerit*. Vork., Handelsorten, Eigg. u. Anwendungszwecke. (Seifensieder-Ztg. 54. 250—52. Dessau, Chem. Fabrik G. m. b. H.) HELLER.

S. Kasarnowski, *Über das Bleichen von Seifen*. Vf. gibt Anweisung zur Herst. einer Natriumhypochloritbleichlaugung u. ihre Anwendung zum Bleichen der fl., noch nicht ausgesalzten Seife. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 14—15. Moskau.) RÖLL.

Robert Krings, *Spezialfabrikation von Schmierseifen*. I.—III. Mitt. Ausgangsmaterial Fettsäuren. Bei Destillatfettsäuren nicht mehr als 1% Unverseifbares u. Abwesenheit von „Destillationsduft“, da dieser nur schwer zu überdecken ist, nötig. Zweckmäßig ist die Ausbildung des Siedekessels als Dezimalwage, was wesentlich leichteres u. genaueres Arbeiten ermöglicht. Genaue Angaben über Ansatz u. Siedeweise im allgemeinen, von Naturkorn-(Elain- u. Alabasterseifen) im besonderen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 24. 110—11. 140—41. 197—99.) HELLER.

E. J. Fischer, *Die technischen Fettpeche und ihre Verwendung*. (Asphalt-Teerind. Ztg. 27. 218—22. — C. 1927. I. 1254.) FRIEDMANN.

F. Gogolew, *Zur Frage der Entnahme von Durchschnittsproben von Ölkuchen*. Die Unters. von Ölkuchen auf Verschiedenheit des Ölgehaltes in der Mitte u. am Rande des Kuchens sowie in Ölkuchen aus verschiedenen Lagen offener anglo-amerikan. Pressen mit 16 Preßplatten ergab folgendes Resultat: Der Ölgehalt ist am Rande des Kuchens am höchsten u. nimmt nach der Mitte ab. Der Ölgehalt im untersuchten Fall betrug in der Mitte: 7,03%, am Rande 8,03%. Die Ölkuchen aus den einzelnen Lagen der Pressen hatten gleichen Ölgehalt bis auf die der obersten Lagen, in der der Ölgehalt ca. 0,5% höher war. Vf. empfiehlt eine weitere Unters. über den Einfluß der Preßdauer sowie der Art der Riffelung der Preßplatten. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1926. Nr. 4—5. 46—49. Smolensk.) RÖLL.

I. Orlow, *Bestimmung des Ölgehaltes von Leinsamen nach den Ergebnissen der mechanischen Reinheitsanalyse*. Zur Zeitersparnis u. zur Umgehung von Extraktionsanalysen wird von den russ. amtlichen Stellen zur Feststellung des Ölgehaltes von Leinsamen folgende Berechnungsart angewendet: die Werte der mechan. Reinheitsprüfung des Samens werden in Ölgehalt umgerechnet u. zwar entspricht 1% Reinheit 0,35% Ölgehalt, so daß ein Samen von 100% Reinheit den (aus vielen Durchschnittsproben ermittelten) Ölgehalt von 35%, bei 11% Feuchtigkeit, hat. Da zu den Verunreinigungen sowohl die ölfreien mineral., als auch die teilweise ölhaltigen durch andere Samen (Raps, Rüben etc.) gerechnet werden, wird dadurch ein Fehler in die

Berechnung gebracht. Vf. empfiehlt daher eine Abänderung der Formel vorzunehmen u. den Ölgehalt = $0,355 a + 0,05 b$ zu setzen, wobei a der Gehalt an reinem Leinsamen u. b derjenige an anderen ölhaltigen Samen ist. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1927. Nr. 1. 16. Moskau.) RÖLL.

W. Kristen und K. Cazafura, *Zur Methodik der Dichtebestimmung bei Kernseifen*. Literaturübersicht. Kritik auf Grund eigener Unterss. Für Kernseifenstücke eignet sich die Schwimmethode in Mineralölen (D. 0,906) u. in ca. 10%_{ig}. NaCl-Lsg. am besten. Diskussion u. Berichtigung einiger Werte von LASCARAY (Sied. 53. 812). (Seifensieder-Ztg. 54. 201—04. Maribor, Zlatorog-Werke.) HELLER.

George S. Jamieson, Production and utilization of fats, fatty oils and waxes in the U. S. (bibl. footnotes) (U. S. Dep't of Agri. bull. no. 1475). Washington: D. C., Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. 1927. (36 S.) 8°. pap. 10 c.

K. Scheringa, Voorschriften en wenken voor de voornaamste bepalingen in waschmiddelen, water en melk voor a. s. analysten. Amsterdam: D. B. Centen. (24 S.) 8°. f. 1.40.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Franz Fischer, *Die internationale Kohlenkonferenz in Pittsburgh, Pa.* (Brennstoff-Chem. 8. 53—57.) FRIEDMANN.

Hans Steinbrecher, *Beziehungen zwischen Explosionsfähigkeit und chemischer Natur des Staubes bituminösen Materials*. Da der mit Bzl. extrahierte Braunkohlstaub weit geringere Explosionsfähigkeit besitzt als der zugehörige bitumenhaltige Staub, sieht Vf. in dem Bitumen einen die Explosionsfähigkeit der Braunkohlen erhöhenden Bestandteil. — Die verschiedene Explosionsfähigkeit zwischen Kohlenstaub mit harzreichem Bitumen u. solchem mit vornehmlich aus Wachsarten bestehendem Bitumen machte die Annahme wahrscheinlich, daß auch die chem. Natur der Bitumina die stark unterschiedliche Explosionsfähigkeit der einzelnen Braunkohlstaubsorten mit verursacht. Als Untersuchungsmaterial dienten das aus mittel-deutschen Schwelkohl mit C₆H₆ extrahierte Montanwachs u. das aus Niederlausitzer Schwelkohle in gleicher Weise gewonnene Erdharz. Der experimentelle Beweis für obige Annahme wurde erbracht. (Braunkohlenarch. 1926. Nr. 11. 41—49.) FRIED.

Friedrich Bergius, *Kohlenveredelung*. Vf. gibt einen Überblick über den von ihm beschrittenen Weg, der zur Hydrierung der Kohle geführt hat; die Kohlenverschmelzung u. das Methanolverf. werden berührt. (Chem.-Ztg. 50. 998—99. 1926. Heidelberg.) FRIEDMANN.

Stanley C. Bate, *Die Verflüssigung der Kohle*. Das Berginverf. wird beschrieben. (Chem. Age 16. 180—81.) FRIEDMANN.

D. Butescu und V. Atanasiu, *Über Heliumvorkommen in Gasen der Erdölsonden*. Zur Feststellung des He-Gehaltes der Gase wenden Vff. die Methode von CADY u. MC FARLAND (Journ. Amer. chem. Soc. 29. 1523) an, indem sie das Gasgemisch bei der Temp. der fl. Luft durch schrittweise Kondensation zerlegen u. die nicht kondensierten Komponenten durch Adsorption mittels Kokosnußkohle entfernen, so daß in dem nicht adsorbierten Gasrückstand das He verbleibt. Nach dem Reinigen des Gasrückstandes geschieht die Prüfung auf He spektroskop. In den untersuchten Gasproben konnten He-Gehalte von 0,000 11 bis 0,0083% festgestellt werden. (Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest 29. 43—53. 1926 Petroleum 23. 391—94.) FRIEDMANN.

F. W. Foos, *Die Brikettfabrik bei Yallourn, Victoria, Australien*. Die Lage u. Größe der Braunkohlenvork. u. der Abbau werden beschrieben; die Brikettfabrik arbeitet mit Pressen, die mit Dampf- u. elektr. Antrieb versehen sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 223—26. Halle a. S.) FRIEDMANN.

Karl Elsmann, *Über chemische Verschiedenheiten der geologisch gleichaltrigen Kohlen des Ossegger und des Hirschfelder Lager*. Trotz des gleichen geolog. Alters

stellen beide Kohlsorten physikal. u. in vieler Hinsicht auch chem. ein recht verschiedenes Material dar. Das prägt sich in erster Linie im Bitumen aus, das sowohl äußerlich als auch im chem. Verh. große Unterschiede aufweist. Bei der Entgasung gleicht die Ossegger Kohle den Steinkohlen insofern, als das Auftreten von H₂S bei Temp., die um 380° herum liegen, beginnt, während die Hirschfelder Kohlen sich ganz wie normale Braunkohlen verhalten; die H₂S-Entw. setzt bei diesen bei ungefähr 260° ein. (Braunkohlenarch. 1926. Nr. 11. 50—58.)

FRIEDMANN.

Kegel, *Rechnerische Ermittlung der Mischtemperaturen sowie des Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehaltes der Heizgase bei der direkten Trocknung von Rohbraunkohlen in Gleichstromtrocknern*. Die Verss., Rohbraunkohle durch unmittelbare Berührung mit Heizgasen zu trocknen, hatten großen Erfolg, zumal die neueren, nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden App. (Büttner-Trommeltrockner) die bei dem Gegenstromprinzip auftretenden Brand- u. Explosionsgefahren vermeiden. Beim „Büttner“-Trockner kann man mit sehr viel höheren Eintrittstemp. arbeiten, weil die heißen Heizgase zunächst auf die feuchte Kohle treffen, so daß letztere nicht heißer als 100° werden kann. — Die beim Trocknungsvorgang verdampften H₂O-Mengen pro 1 kg Rohkohle u. die zur Verdampfung erforderlichen WE. bei verschiedenen Austrittstemp. der Heizgase aus dem Trockner werden berechnet u. in einer Tabelle zusammengestellt; ebenso werden die im Trockner auftretenden Mischtemp., insbesondere bei 40% Feuchtigkeitsgehalt der zum Teil getrockneten Kohle ermittelt. — Die Kenntnis der O-Gehalte, die die Heizgase bereits beim Eintritt der Staubldg. besitzen, ist von Wichtigkeit, da eine Zündung der Gase infolge zu hoher Temp. nur bei genügendem O-Gehalt eintreten kann. Deshalb werden die prozentualen O-Gehalte der Heizgase beim Austritt derselben aus dem Trockner für sämtliche Kombinationsmöglichkeiten hinsichtlich der Ein- u. Austrittstemp. der Heizgase bzw. der Feuchtigkeitsgehalt der Rohkohle zusammengestellt. Die bei der Untertrocknung, n. Trocknung u. Übertrocknung auftretenden Verhältnisse werden verglichen; infolge Übertrocknung der Kohle erhöht sich die Explosions- u. Zündgefahr hinsichtlich der Mischungstemp. u. des prozentualen Sauerstoffgehaltes des Heizgases. (Braunkohlenarch. 1926. Nr. 11. 10—40. Freiberg [Sa.])

FRIEDMANN.

C. P. Harris, *Alkoholgewinnung aus Petroleum*. Die aus dem Crackprozeß resultierenden gasförmigen Olefine werden nach der Entschwefelung mittels konz. H₂SO₄ in die entsprechenden Alkohole oder mittels HOCl über die Chlorhydrine in die Glykole übergeführt. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 36. 138.)

FRIEDMANN.

Robert Potonié, *Zusammenstellung der Daten, die für die organische Herkunft des Erdöls sprechen*. Die Ansichten von HÖFER, ENGLER, WALDEN, MABERY u. PYHÄLÄ werden erörtert; die Eigg. des Erdöls selbst werden als gegen den hochpyrogenen Werdegang der anorg. Hypothesen sprechend bezeichnet. — Die Verss. von ENGLER, MAILHE, SADTLER zur Erdölarst. aus rezentem Material werden beschrieben. Diese Verss. gewinnen erst ihre rechte Bedeutung, wenn man sie im Zusammenhang mit geolog. Tatsachen betrachtet: Die Beziehungen von Erdölspuren zu fossilen Organismenresten bezeugen einwandfrei die organ. Herkunft der Petrolea. Die Beobachtungen von ENGLER u. ALBRECHT, ANDREAE, STERRY HUNT, JAHN, KATZLER, SHAW u. MATTEN werden herangezogen. — Deutlicher sprechen noch die Erdölspuren gänzlich organ. Gesteine, wie der Kohlen, aus denen sich geringe Erdölmengen extrahieren lassen (F. FISCHER, PICTET, HOFMANN, SMITH u. CARLEY usw.). Aber auch freiwillig treten in tropfbarer Form erdöhlähnliche Fl. aus Kohlen aus. — Aus dem gesamten Fossiliengehalt der bituminösen Gesteine (Sapropelite) kann auf die organ. Herkunft des Erdöls geschlossen werden, denn bei der Kohle kann nicht bezweifelt werden, daß das aus ihrem Kerogenbitumen (= Festbitumen = Gesteinsbitumen) gewinnbare Erdöl organ. Ursprungs ist. (Petroleum 23. 395—99. Berlin.)

FRIEDMANN.

C. O. Willson, *Neues Crackverfahren*. Der Richeyprozeß wird beschrieben, der in der fl. Phase arbeitet. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 39. 158—60.) FRIEDMANN.

C. O. Willson, *Cracken im Röhrenkessel*. In der Panhandle-Raffinerie ist eine neue Einrichtung getroffen worden, die es erlaubt, mit Rohöl oder Residuum als Charge durch Cracken im Röhrenkessel Gasolin u. Gasöl in guter Ausbeute zu gewinnen u. so Destillieren u. Cracken in einem Arbeitsgang zu verbinden. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 36. 32.) FRIEDMANN.

Clyde L. Smith, *Neue Entwicklungen im Fraktionieren*. Das Destillieren im Röhrenkessel ermöglicht hohe Leistungsfähigkeit u. besondere Elastizität in der Arbeitsweise; die Apparatur wird beschrieben. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 39. 38. 90.) FRIEDMANN.

John W. Poole, *Verarbeitung von mexikanischem Rohöl*. Der außerordentlich hohe S-Gehalt selbst der leichten Anteile erschwert das Arbeiten in ungewöhnlicher Weise. Weder durch die übliche Säure- u. Plumbitbehandlung noch mittels des Hypochloritverf. gelingt die Entfernung des S, wenn nicht nachher nochmals das behandelte Prod. mit Dampf dest. wird. — Während 12 Pfund H₂SO₄ pro Barrel für eine Naphthadest. von 58,5° Bé. benötigt werden, um den S-Gehalt von 0,36 auf 0,10% zu bringen, genügen bei demselben Gasolin, wenn es als 56/57-gradiges Dest. behandelt u. mit Dampf destilliert wird, etwa 4 Pfund H₂SO₄ pro Barrel (fertiges Prod. von 58,5°), um den S-Gehalt auf ca. 0,07% zu ermäßigen. — Bzgl. des Leuchtöles wird angegeben, daß ein 45-gradiges Destillat mit einem S-Gehalt von 0,78% auf 0,15% S durch Raffination mit 26 Pfund 98%ig. H₂SO₄ (pro Barrel) u. 1% (Vol.) einer 21° Bé. Plumbitlsg. gebracht werden kann. — 66° Bé. H₂SO₄ entfernt aus 58,5-gradigem Gasolin den S bis zu 0,20—0,25% u. bringt den S-Gehalt eines 40-gradigen Destillates auf 0,60% S; dagegen wirkt 98%ig. H₂SO₄ rascher, ohne die Gefahr des Verbrennens des Öles mit sich zu bringen, wie es das Oleum tut; bei letzterem bleibt aber bzgl. der Entschwefelung die erhöhte Wrkg. aus. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 41. 154 bis 156.) FRIEDMANN.

George P. Bunn, *Fortschritte in der Gasolinerzeugung*. Während früher zur Erzeugung von Naturgasgasolin Einheiten mit einer Kapazität von 10 000 Gallonen erstellt wurden, werden jetzt solche mit bis 80 000 Gallonen gebaut. Andererseits werden auch in neuen Feldern transportable Anlagen errichtet, die man benutzt, bis das Feld so weit erschlossen ist, daß der geeignetste Standort für eine Großanlage festgestellt werden kann. — Die an den Türmen für die Absorption des Gasolins vorgenommenen Verbesserungen u. die an den Abtreibekesseln für das Gasolin eingeführten Verbesserungen werden beschrieben. — Um allen Anforderungen zu genügen, wird das Naturgasgasolin zur Raffination mit Hypochlorit oder mit alkal. Bleiglätte behandelt. Zum Unterschied von den Methoden in Erdölraffination werden die Naturgasgasoline in geschlossenen Agitatoren unter Druck raffiniert. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 39. 110—13.) FRIEDMANN.

J. B. Hill, L. M. Henderson und S. W. Ferris, *Zusammensetzung von Raffineriegasolinen*. Je ein Gasolin aus typ. pennsylvan., Midcontinent, kaliforn. Rohöl u. ein nach dem Crossprozeß gecracktes Gasöl (Midcontinent) wurde scharf fraktioniert u. die Fraktionen bzgl. ihrer spez. Geww., Anilinpunkte (krit. Lösungstemp.), Refraktionsindices, Siedepunkte usw. verglichen. Alle Kurvenbilder zeigen überraschende Regelmäßigkeit in bezug auf die Maxima u. Minima. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 37. 148—51.) FRIEDMANN.

Albrecht von Skopnik, *Die Kolloidchemie im Dienste des Straßenbaues*. Die für den Straßenbau notwendige sparsamste u. feinste Verteilung des Asphalt- u. Teerbitumens wird unter Anwendung von H₂O erreicht, wenn man das Bitumen mit Hilfe eines Hilfsstoffes, der als Stabilisator dient, entweder aufquillt oder suspendiert oder emulgiert. Der Stabilisator (Emulgator) soll bautechn. Wert haben;

von Präparaten, die emulgierte Teer- oder Asphaltbitumina darstellen, werden genannt: Kiton, Magnon, Arcite, Teramuls, Vialit, Pionier; die Anforderungen, die an diese Emulsionen gestellt werden, ebenso die Verwendungsarten der verschiedenen Präparate werden aufgeführt. (Asphalt-Teerind. Ztg. 1927. 168—70.) FRIEDMANN.

Samuel P. Marley, Donald R. Stevens und W. A. Gruse, *Das Klopfen der Petroleumbetriebsstoffe*. Vff. haben keine zuverlässigere Methode zur Best. der Klopfneigung von Motorbetriebsstoffen finden können als den direkten Vers. in der Maschine. Sie konnten verminderte Klopfneigung feststellen bei einem Verhältnis von 2:2:1 (Olefine: Naphthene: Arom.). — Die Klopfneigung nimmt mit steigenden Siedepunkten zu. — Während es wahrscheinlich ist, daß aus dem Crackprozeß Motorbetriebsstoffe mit erhöhter Klopfestigkeit resultieren, braucht nicht jedes Crackgasolin unbedingt diese Eig. aufzuweisen. (Oil Gas Journ. 25. Nr. 44. 157—66.) FRIEDMANN.

Wawrzyniok, *Versuche mit spiritus- und alkoholhaltigen Motorkraftstoffen*. Als Grundstoffe für die Kraftstoffmischungen sind möglichst energiereiche Brennstoffe zu wählen; hierzu eignen sich am besten Benzine u. Benzole; durch Zusatz von Veredelungsmitteln, z. B. sogenannter kompressionsfester Brennstoffe, wie Bzl. oder A., zu nicht kompressionsfesten, ist der Nachteil des Klopfens zu beseitigen. Alkoholzusatz verursacht dabei infolge seines Gehaltes an chem. gebundenem O bessere Verbrennung u. damit bessere therm. Ausnutzung der chem. Energie der Kraftstoffmischungen. Bei der Benutzung von Spiritus muß einer möglichen Entmischung durch Zusatz von beispielsweise Äthyläther vorgebeugt werden. — Durch Benutzung von Doppelvergasern ist es möglich, schwerer verbrennende Kraftstoffe dadurch zu rascherer Verbrennung zu bringen, daß man ihnen während oder nach der Vergasung einen zweiten, ebenfalls vergastem Brennstoff zusetzt. Den wirtschaftlichsten Motorenbetrieb gestatten Mischungen von Bzn. mit A., deren Alkoholzusatz in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad des Motors um so höher ist, je höheren Verdichtungsgrad der Motor besitzt. (Auto-Technik 15. Nr. 26. 27—29. 1926. 16. Nr. 3. 17—26. Nr. 4. 17—27. Dresden.) FRIEDMANN.

Otto v. Keussler, *Alkohol als Antiklopfmittel*. Bei Vergleichsvers. wurde festgestellt, daß bei demselben Kompressionsverhältnis des Motors (1:6,35) bei Betrieb mit Bzn. starke Vorzündungen (Klopfen) eintreten, während bei einer Mischung desselben Bzn. mit absol. A. (60:40) der Motor mit erhöhter Leistung arbeitete. (Auto-Technik 16. Nr. 1. 11. Darmstadt.) FRIEDMANN.

Otto v. Keussler, *Die Zusammensetzung von Alkohol-Benzinkraftstoffen*. Vf. hat festgestellt, daß mit einer Mischung von 40% (Gew.) Motorenalkohol (99%) u. 60% (Gew.) Bzn. bei einem spezif. Gew. der Mischung von 0,760 die besten Ergebnisse erzielt werden. Die Versuchsergebnisse mit anderen A.-Bzn.-Gemischen (10:9, 20:80, 90:10) werden in Kurvenbildern dargestellt. (Auto-Technik 16. Nr. 6. 18. Darmstadt.) FRIEDMANN.

Wilhelm Boller, *Die Bestimmung von kleinen Wassergehalten in Mineralölen*. Die Methode beruht darauf, daß durch die zu untersuchende Probe ein Strom von getrocknetem, indifferentem Gas geleitet wird; das mit H₂O- u. Öldämpfen beladene Gas durchströmt eine mit CaC₂ gefüllte Röhre; der H₂O-Dampf macht aus dem CaC₂ die äquivalente Menge C₂H₂ frei, das durch eine ammoniakal. Kuprosalzlsg. geleitet, sich als unlösliches, nach bekannten Methoden bestimmbares Cu₂C₂ ausscheidet. Die Apparatur wird beschrieben. (Petroleum 23. 146—48. Oerlikon b. Zürich.) FRIEDMANN.

Hans Albrecht Foersterling, V. St. A., *Luftgas*. Man verdampft fl. flüchtige Brennstoffe mit Luft bei n. Temp. u. niedrigem Druck unter automat. Regelung der Verdampfung. (F. P. 615 692 vom 3/3. 1926, ausg. 13/1. 1927. A. Prior. 5/3. 1925.) KA.

Howard E. Marsh, Lompoc, **Charles J. Dunten**, Santa Maria, Californ., **Verner B. Lee**, Santa Barbara, Californ., und **James H. Lee**, Grand Junction, Colorado,

Apparat zum Gewinnen von Öl aus Ölschiefer, bestehend aus einem Kochkessel, der einen Raum für die Ölschiefer, einen Dampfraum u. einen Trennapp. aufweist. (A. P. 1 619 525 vom 7/6. 1926, ausg. 1/3. 1927.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., Chicago, übert. von: **John E. Bell**, Brooklyn, N. Y., *Fraktionierte Destillation und Kondensation bei der Verarbeitung von Rohpetroleum*. Das Rohöl wird durch eine Reihe von Blasen mit allmählich ansteigenden Verdampfungs-temp. geleitet u. durch die Dämpfe einer jeden Blase wird das ihr zugeführte Öl erhitzt. (A. P. 1 619 396 vom 14/10. 1921, ausg. 1/3. 1927.) KAUSCH.

Meade W. Harriger und **William J. Baker**, Tylersburg, Pennsylvan., *Apparat zur Behandlung von Gasolin*, um es von „wildem Gas“ zu befreien, bestehend aus einer Vielzahl parallel zueinander angeordneter Rohre, die in vertikal dazu stehenden Abfluß-rohren enden. (A. P. 1 619 206 vom 6/8. 1924, ausg. 1/3. 1927.) KAUSCH.

Walter James Perelis, V. St. A., *Cracken von Mineralölen*. Das Öl wird zwecks Zers. erhitzt u. zwar durch Wärmeaustausch mit den Zersetzungsprodd. (auf 450—483°), dann wird es abgekühlt bis unter die krit. Temp. u. dabei gerührt (Bldg. von Brennölen ohne Nd.), dann wird der Druck verringert, wobei sich Dämpfe bilden, die sich von der Fl. trennen. (F. P. 615 545 vom 3/5. 1926, ausg. 10/1. 1927.) KAUSCH.

Hans Edgar Richard Vogel, Blankenese b. Hamburg, *Elektrische Behandlung von organischen Kohlenstoffverbindungen in Gegenwart von Gasen*. Kurzes Ref. nach E. P. 254 375; C. 1926. II. 2113 (Ölwerke Stern-Sonneborn Akt.-Ges. u. Vogel). Nachzutragen ist, daß das Verf. zur Erhöhung der Viscosität von *Schmierölen* aus *KW-stoffen* der *Paraffinreihe*, durch Polymerisation dieser in Ggw. eines indifferenten Gases, wie N₂ — zur *Hydrierung* ungesätt. *Glyceride* oder *Fettsäuren* in Ggw. von H₂ —, zur *Oxydation* von *Alkoholen* zu *Aldehyden*, von *Aldehyden* oder *kernmethylierten KW-stoffen* zu *Säuren* in Ggw. von O₂ —, zur Herst. von *verseifbaren Fettsäuren* durch *Oxydation* von *Paraffinöl* oder *Braunkohlenteeröl* (z. B. gibt *Vaseline* in Ggw. von O₂ *Fettsäuren*, die auf die Haut w. aufgetragen O₂ entwickeln u. therapeut. Verwendung finden), — sowie zur Erhöhung der trocknenden Eigenschaften von *Firnissen* dient. Z. B. wird ein *fl. Firnis* nach Zusatz metall. Siccative, in Ggw. von Gasen der Einw. von Wechselstromentladungen unterworfen, bis er schnell u. leicht auf trocknet. (A. P. 1 621 143 vom 8/4. 1925, ausg. 15/3. 1927. D. Prior. 26/3. 1920.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Eisencarbonyl* durch Einw. von CO auf Fe unter Druck, dad. gek., daß die Überschreitung einer Temp., welche erheblich über den günstigsten Bildungstemp. des Eisencarbonyls liegt, so daß eine Zers. des CO eintreten könnte, in denjenigen Teilen der Apparatur, in welchen Eisencarbonyl vorhanden ist oder gebildet wird, vermieden wird. (D. R. P. 442 718 Kl. 12n vom 6/1. 1925, ausg. 2/4. 1927.) KAUSCH.

Leonard Archbutt and **R. Mountford Deeley**, *Lubrication and lubricants*. 5th ed. rev. and enl. London: C. Griffin 1927. (682 S.) 8°. 36 s net.

Richard Leroy Benoit, *Cyclopedia of oil and gas forms; with appendix*, Louisiana, Arkansas, Texas. St. Louis: Mo.; Thomas Law B'k Co. 1926. (642 S.) \$ 10.

J. J. Bootsgezels, *Steenkool. Haar ontstaan, vergaang en veredeling*. Deventer: A. E. Kluwer. (VIII, 437 S.) gr. 8°. f. 13.50; geb. f. 15.

H. V. Ginneken, Belgique 1926. *Guide Charbonnier. Avec la collaboration de nombreux spécialistes. Contenu: Caractéristiques, classées méthodiquement, de tous les charbons, briquettes, boulets et cokes, produits par les charbonnages belges*. Brasschaat (Anvers): Matériel 1927. (360 S.) 8°.

Karl Hold, *Das Verhalten der rheinisch-westfälischen Steinkohlenarten in der Staubfeuerung*. Essen: G. D. Baedeker 1927. (119 S.) 4°. Lw. M. 7.20.