Chemisches Zentralblatt.

1927 Band II. Nr. 20. 16. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Das „Giftbuch" des Gâbir ibn Hajjân.* Bericht über die Auffindung von GABIRs Buch über Gifte u. Vergiftungen, das um 750 n. Chr. verfaßt, das älteste Denkmal persisch-arabischer Medizin darstellt. (Chem.-Ztg. **51**. 737.) SIEBERT.

Tenney L. Davis, *Kunckel und die Entdeckung des Phosphors.* Unter Wiedergabe von Auszügen aus KUNCKELschen Veröffentlichungen wird der Anteil KUNCKELS an der Entdeckung des Phosphors geschildert, die bisher noch nicht als völlig geklärt gelten kann. (Journ. chem. Education **4**. 1105—13.) H. GROSSMANN.

B. Menschutkin, *Ein russischer physikalischer Chemiker des achtzehnten Jahrhunderts.* Es werden die Arbeiten von LOMONOSSOW (1711—1765), der als erster Professor für Chemie an der russ. Akademie der Wissenschaften wirkte, geschildert. (Journ. chem. Education **4**. 1079—87.) H. GROSSMANN.

Edgar F. Smith, *Aus der Frühzeit der organischen Chemie in Amerika.* Vf. macht auf die wenig gekannte ältere amerikan. Literatur über organ. Chemie aufmerksam u. besonders auf die Beobachtungen von ROBERT HARE, dessen Schriften aus der Zeit von 1825—1840 viele bemerkenswerte Angaben enthalten. (Journ. chem. Education **4**. 1150—51.) H. GROSSMANN.

William S. Johnson, *Elektrizität und Materie.* Leichtfaßliche Darst. der Atom- u. Elektronenlehre u. Wiedergabe von Verss. zur Demonstration des photoelektr. u. des Barkhauseneffekts. (Journ. chem. Education **4**. 1088—97.) H. GROSSMANN.

Eric R. Jette und **V. K. La Mer**, *Die Berechnung der Oxydations-Reduktions-Gleichungen.* II. (I. vgl. S. 1926.) Anwendung der Ionen u. Elektronentheorie auf verschiedene Rkk. von allgemeiner u. analyt. Bedeutung, die in wss. Lsg. verlaufen. Die Ergebnisse werden vom pädagog. Standpunkt eingehend erörtert. (Journ. chem. Education **4**. 1158—67.) H. GROSSMANN.

Kurt Fischbeck, *Über die Kinetik der Reaktionen in Krystallpulvern.* Die Abweichungen der Diffusionsgeschwindigkeit vom parabol. Gesetz $d\,y/d\,z = k/y$ bei binären Platzwechselrkk. in Krystallpulvern werden, da sich das TAMMANNsche Anlaufgesetz nicht auf Konz.-Effekte zuückführen läßt, durch Störung des Raumgitters in der Schicht der Reaktionsprodd. erklärt. Demnach läßt sich die Auflockerungswärme des Raumgitters aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten k ableiten, nach DUNN $d \ln k/d\,T = -Q_A/R\,T^2$ (Q_A: Auflockerungswärme). Daraus ergibt sich die vollständige Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit $d\,y/d\,z = (e^{B-Q/RT})/y$ (B = const.), mit folgenden Grenzfällen: 1. isothermer Verlauf, entsprechend der Parabelgleichung; 2. adiabat. Verlauf: die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft ein Minimum, dessen Temp. nur von der Auflockerungswärme u. der Anfangstemp. abhängt; 3. natürlicher Verlauf; 4. Verlauf bei steigender Außentemp.: die Verpuffungstempp. sind in erster Annäherung den Auflockerungswärmen proportional, weit weniger abhängig von Wärmetönung, Wärmekapazität u. Erhitzungsgeschwindigkeit. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**. 46—54.) WAJZER.

Kurt Fischbeck und **Werner Jellinghaus**, *Über den Verlauf der Reaktion zwischen Silber und Schwefel im Gemisch der Krystallpulver.* Die Überlegungen der vorst. referierten Arbeit werden an der Rk. zwischen Ag u. S im Gemisch der Krystallpulver geprüft. Es wird die Temperaturabhängigkeit der Parabelkonstanten der Diffusion untersucht. Die Auflockerungswärme von Ag_2S ergab sich zu 6600 cal/mol. Aus den Angaben von TAMMANN u. KÖSTER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **123**. 196; C. **1923**. III. 188) wird eine ähnliche log K-Kurve gewonnen, aus der sich bei Berücksichtigung des Partialdrucks von S in H_2S die Auflockerungswärme von Ag_2S zu 6400 cal/mol. ergibt. Die Geschwindigkeit der Rk. wächst bei Zimmertemp. pro 10% Temp.-Erhöhung auf das 5,47-fache, die Diffusionskonstante um das 1,65-fache. Der Temperaturkoeffizient ist also bei genügend großen Auflockerungswärmen ein Kri-

terium für das Medium, durch das die Diffusion erfolgt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**. 55—58. Tübingen, Univ.) WAJZER.

R. D. Kleeman, *Die reversible Mischung von Stoffen im kondensierten Zustand am absoluten Nullpunkt.* (Vgl. S. 675.) Vf. hat gezeigt, daß für die innere *Mischungsenergie* h_m die Beziehung $h_m = aT^3$ besteht. Die bekannten Formeln: $\Delta U = h_m$; $T\Delta S = \Delta U + A = h_m + A = H_m$ u. $\Delta U = T(\partial A/\partial T)_v - A$ behalten auch ihre Gültigkeit, wenn unter S u. U bzw. die kontrollierbare Entropie u. innere Energie zu verstehen ist. (Science **66**. 216—17. Schenectady, N. Y.) LESZYNSKI.

Wilhelm Biltz und **Werner Fischer**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* XLIII. *Über das System Cupro—Cuprichlorid.* (XLI. vgl. S. 1424.) Das von SANDONNINI (Atti del Reale Inst. Veneto **71**. I. 553; C. **1912**. I. 1813) bis zur Konz. von 33 Mol.-% $CuCl_2$ aufgenommene Schmelzdiagramm des Systems *CuCl/CuCl*$_2$ wird unter Verwendung besonderer Druckgefäße bis 79 Mol.-% $CuCl_2$ vervollständigt. Eine wärmebeständige Verb. liegt bis zu dieser Konz. nicht vor, das System zeigt einfachen eutekt. Typus. Störungen bei mittleren Konzz. erwiesen sich durch Oxydgeh. verursacht u. verschwanden bei intensiver Trocknung. Der F. von $CuCl_2$ wird zu 630 ± 10° extrapoliert. Auch die Tensionsanalyse bestätigte, daß eine Verb. nicht gebildet wird; dies; man fand bei allen Gemischen mit 23—100% $CuCl_2$ den gleichen Chlordruck. Allerdings ließen sich die Messungen der Chlordissoziationsdrucke nur dann durchführen, wenn sie an vorgeschmolzene Mischungen bei tiefer Temp. (375°) in möglichst kurzer Zeit ausgeführt wurden, da sonst die Rk. mit den Glasgefäßen störte u. Sublimation auftrat. — Der Dampfdruck von $CuCl_2$ wurde für 500° nach einer dynam. Methode zu etwa 0,1 mm bestimmt. — Die Mol.-Voll. der festen u. geschmolzenen Gemische steigen, linear mit der Zus., bei letzteren mehr. Für $CuCl_2$ wurde d_4^{25} zu $3{,}386_5$—3,388 bestimmt, Mol.-Vol. 39,7 ccm; für das geschmolzene Salz extrapoliert sich ein Mol.-Vol. von 50 ccm. — Die Beziehungen der beiden Chloride zueinander werden besprochen; besonders bemerkenswert ist, daß $CuCl_2$ höher schm. als CuCl (vgl. BILTZ u. KLEMM, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**. 283; C. **1926**. II. 349). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **166**. 290—98.) KLEMM.

Wilhelm Biltz, Karl August Klatte und **Erich Rahlfs**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* XLIV. *Varia aus der Chemie der Ammoniakate und Pyridinverbindungen.* (XLIII. vgl. vorst. Ref.) 1. Calorimetr. Messungen (mit **Klatte**). Früher (BILTZ u. MESSERKNECHT, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **148**. 165; C. **1926**. I. 571) war gefunden, daß die Wärmeentw. bei der Zugabe von NH_3-Lsg. zu Salzsäure verschiedener Stärke mit deren Konz. beträchtlich steigt. Die nähere Unters. zeigt, daß bei höheren Konzz. die Verdünnungswärmen stark ins Gewicht fallen. Berücksichtigt man diese, so ergibt sich für 8-er Säure (1 HCl : 8,808% H_2O) 12,6 Cal., bei 20-er Säure 12,5, bei 200-er Säure 12,3 Cal. Die *Bildungswärmen* von Be-Halogenid- u. Mercurichlorid-Ammoniakaten werden neu bestimmt u. die Gesamtbildungswärmen aller Ammoniakate der Be-, Hg (II)- u. Cu (II)-Halogenide neu berechnet. — Die Bildungswärme von *BeCl*$_2$*·4 NH*$_3$ (98 Cal.) ist nur wenig größer als die von $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (85—92 Cal.). — Be u. Mg ordnen sich, nach der Bildungsaffinität entspr. Ammoniakate mehr den Erdalkalimetallen als der Zn/Hg-Gruppe zu; dem Verb.-Typus nach bestehen Beziehungen zwischen Haupt- u. Nebengruppe. Cu(II)-Salze schließen sich nach den Affinitäten der Ammoniakate der Mn-Ni-Reihe an, unterscheiden sich aber durch die 5- u. $3^1/_3$-Ammine. — 2. Dichtemessungen. Die Dichten der Be-Halogenid-Tetrammine werden bestimmt; $BeCl_2 \cdot 4\,NH_3$: $d_4^{25} = 1{,}362$, $BeBr_2 \cdot 4\,NH_3$: $d = 1{,}92$, $BeJ_2 \cdot 4\,NH_3$: $d = 2{,}307$. Die NH_3-Räume sind verhältnismäßig klein u. wachsen mit dem Vol. des Anions, wie dies meist der Fall ist. — Mit **Rahlfs** werden die Dichten von *CaJ*$_2$*-Pyridin*-Verbb. gemessen: $CaJ_2 \cdot 6$ Py $d^{25}_4 = 1{,}512$—1,513; $CaJ_2 \cdot 3$ Py $d = 1{,}879$—1,882; $CaJ_2 \cdot 2$ Py $d = 2{,}132$—2,141; $CaJ_2 \cdot$ Py $d = 2{,}592$—2,596. Die Pyridinvoll. betragen zwischen 67,9 u. 75,1 ccm u. zeigen beim $CaJ_2 \cdot 2$ Py ein Minimum. — $CaJ_2 \cdot 3$ Py besitzt, wenn durch Abbau aus $CaJ_2 \cdot 6$ Py gewonnen, zunächst ein zu großes Vol. (Pseudovol.). Durch 20-std. Erhitzen auf 100° schrumpft das Präparat um 10 ccm pro Mol. u. erreicht fast die D. des durch Aufbau gewonnenen Präparats. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **166**. 339 bis 350.) KLEMM.

Edward P. Bartlett, *Die Kompressibilitätsisothermen des Wasserstoffs, Stickstoffs und deren Gemische bei 0° und Drucken bis 1000 Atmosphären. Eine Korrektur.* Durch einen Fehler in der Druckmessung entstanden in der gleichnamigen Veröffentlichung des Vfs. (S. 25) Fehler in den Angaben über Kompressibilitätskoeffizienten

bis 0,62%. Es werden die korrigierten Kompressibilitätskoeffizienten $pv/p_0 v_0$ u. DD. angegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 1955—57. Washington, United States Bureau of Soils.) WAJZER.

Handbuch der Physik. Hrsg. v. **Hans Geiger** u. **Karl Scheel.** Bd. 18. Berlin: J. Springer 1927. 4°. 18. Geometrische Optik. Optische Konstante. Optische Instrumente. Red. von **Heinrich Konen.** (XX, 865 S.) M. 72.—; Lw. M. 74.40.

Jollivet-Castelot, Chimie et Alchimie. Paris: E. Nourry 1927. (288 S.) 15 fr.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. W. Garrett, *Versuche zur Untersuchung der Möglichkeit einer Elementumwandlung durch Elektronenbeschießung.* (Vgl. Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **112**. 391; C. **1926**. II. 2266.) Trotz der Empfindlichkeit des spektroskop. Nachweises gelingt es nicht, nach Beschießung von *Zinn* bzw. *Titan* mit schnellen *Elektronen Indium* bzw. *Scandium* nachzuweisen. Bei der Beschießung des Ti wurden 12000-Volt-Elektronen verwandt, deren Energie zum Vordringen bis zur K-Schale ausreichend ist. — In allen untersuchten „reinen" Sn-Proben ließ sich *Ti* nachweisen; als letzte Linie des Sn-Spektrums erwies sich λ 4102. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **114**. 289—92. Oxford, Exeter Coll.) LESZYNSKI.

George L. Clark, R. H. Aborn, W. Brügmann und **R. L. Davidson,** *Über Röntgenbeugungsdiagramme von Flüssigkeiten und kolloiden Gelen.* Vf. gibt einen vorläufigen Bericht über die Auswertung der auf *Röntgenogrammen* von *Kautschuk, Nitrocellulose, chin. Holzöl* u. *Leinöl* erhaltenen amorphen Ringe. Für ungedehnte Latexfilme entsprechen die beiden Hauptringe Teilchenabständen von 6,03 u. 14,76 Å, in Übereinstimmung mit den Werten von HAUSER u. ROSBAUD (C. **1927**. I. 2608); nach sorgfältiger Reinigung u. Trocknung werden aber entsprechende Werte von 5,97 bzw. 11,15 Å erhalten. Für Nitrocellulose ergeben sich Teilchenabstände von 7,18 bzw. 4,02 Å; hier ergibt sich, daß Quellung oder die Ggw. von Öl von größerem Einfluß ist als Alterung. Die Teilchenabstände für chines. Holzöl sind 8,5 u. 4,4 Å. Bei der Polymerisation u. bei der Trocknung von chines. Holzöl u. von Leinöl werden kleine Vergrößerungen des Teilchenabstands beobachtet. (Nature **120**. 119—20; Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13**. 549—52. Cambridge, Mass. Inst. of Techn.) LE.

L. Rosenfeld, *Das magnetische Elektron in der Wellenmechanik.* (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **13**. 326—28. Paris, École normale supérieure.) LE.

A. L. Patterson, *Die Streuung von Elektronen durch Nickel-Einkrystalle.* Vf. diskutiert die experimentellen Ergebnisse von DAVISSON u. GERMER (C. **1927**. II. 541). Es ergibt sich, daß die Streuung der *Elektronen* als Diffraktion von Wellen an den äußersten Schichten des Krystalls aufgefaßt werden kann. Nach der guten Übereinstimmung zwischen Experiment u. Rechnung scheint es, daß die Analyse von Elektronenstreuungsverss. Auskunft über den Zustand der Krystalloberfläche zu geben vermag. (Nature **120**. 46—47. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) LESZYNSKI.

E. Henriot und **R. Moens,** *Mit Hilfe einer Glühkathode erzeugte Magnetkathodenstrahlen.* Es gelingt, die thermion. Emission einer W-Kathode zur Erzeugung von *Magnetkathodenstrahlen* bei niedrigen Drucken zu verwenden. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **13**. 328—33.) LESZYNSKI.

J. Eggert und **W. Noddack,** *Berichtigung zu der Arbeit: Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid.* (Vgl. C. **1927**. II. 1127.) Vff. geben ein Berichtigung für die Berechnung der Energieausbeute techn. Röhren. Die l. c. angegebenen Werte behalten ihre Gültigkeit. (Ztschr. Physik **44**. 155. Berlin.) LESZYNSKI.

F. W. Loomis, *Beziehung zwischen Fluorescenz- und Absorptionsspektrum des Jods.* Es gelingt, die Linien des WOODschen *Jodfluorescenzspektrums* nahe λ 5460 (Hg) mit Linien des Absorptionsspektrums zu identifizieren, wodurch der Schlüssel zur Analyse des Absorptionsspektrums gegeben ist. Vf. gibt auf Grund neuer Messungen Werte für die Konstanten des J-Spektrums. Die Identifizierung beider Komponenten des Fluorescenzdubletts in den Absorptionsbanden ermöglicht die Berechnung absol. Rotationsquantenzahlen; dadurch wird ein direkter Beweis für die Hypothese der halben Quantenzahlen geliefert. Es werden drei neue Fluorescenzdubletts gefunden. Die berechneten Werte der Konstanten der Fluorescenzserien stehen in guter Über-

einstimmung mit den empir. bestimmten Werten. (Physical Rev. [2] **29.** 112—34. New York, Univ.) LESZYNSKI.

A. L. Narayan und **K. R. Rao**, *Serien im ersten Funkenspektrum des Zinns.* (Vgl. C. **1927.** I. 2632.) Eine Analyse des Spektrums des einfach ionisierten *Zinns* (Sn II) führt zur Klassifizierung von etwa 30 Linien, unter denen sich eine Reihe von Linien des n. Funkens u. des Vakuumfunkens befinden. Mit Hilfe des Relativitätsdublettgesetzes werden zwei Paare des *Sb* III-Spektums gefunden. Vff. weisen auf die Analogie zwischen den Sn II- u. Si II-Spektren hin. (Nature **120.** 120. Vizianagram.) LESZYNSKI.

Joseph Kaplan, *Vorläufige Mitteilung über eine Leuchterscheinung in Wasserstoff bei hohem Druck.* Bei dem Vers., mittels einer W-Glühkathode atomaren H zu erzeugen, beobachtet Vf. in dem benutzten, durch Elektrolyse von KOH gewonnenen u. weder gereinigten noch getrockneten H_2 bei Drucken zwischen 2 u. 30 cm nach Auslöschen der Glühkathode eine Leuchterscheinung. Da das Leuchten bereits bei einem Potentialgefälle längs des Glühfadens von 5,5 Volt auftritt, kann es sich nicht um eine Anregung von H_2 durch Elektronen, die durch dieses Potentialgefälle beschleunigt werden, handeln. Die Beobachtung erfolgte nur visuell, photograph. ließ sich die Leuchterscheinung nicht nachweisen. Durch Farbfilter wurde festgestellt, daß sich das Leuchten mindestens von λ 5000—4400 Å erstreckt. Die Träger des Leuchtens sind nicht bekannt. (Nature **120.** 48. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) LE.

Karl Schaum und **Rudolf Trautluft**, *Photometrische und spektralphotometrische Studien.* VI. *Lichtstärkemessungen bei der stillen elektrischen Entladung.* (V. vgl. SCHAUM u. KELLNER, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24.** 85; C. **1926.** I. 2939.) Vff. stellen mit einfachen Hilfsmitteln die Lichtstärke bei *Entladungen* in O_2, *CO* u. CO_2 im Siemensrohr fest. Zur Helligkeitsmessung wurde ein MARTENSscher Schwärzungsmesser verwandt, wegen der zu geringen Lichtstärke bei schwachen Belastungen war es notwendig, als innere Elektrodenfl. eine Uraninlsg. zu verwenden, deren durch die Elektroluminescenz im Gasraum erregte *Fluorescenz* besser photometriert werden konnte. Der Anstieg der Helligkeit mit der Stromstärke ist bei O_2 flacher als bei CO u. CO_2, deren elektr. Anregung zu keinen wesentlichen Umsetzungen führt. Die Luminescenzstärke in strömendem O_2 ist höher als in ruhendem. Bei Verringerung des Wandabstands nimmt die Luminescenz stark ab. Vff. diskutieren den Reaktionsverlauf bei den Entladungen in O_2. Während die Wiederanlagerung von Elektronen zur Emission eines kontinuierlichen Streifens im kurzwelligen Gebiet führen dürfte, wird angenommen, daß die Luminescenz vorwiegend auf die Emission beim Übergang angeregter O_2-Moll. in n. Moll. zurückzuführen ist. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24.** 416—23. Gießen, Physik.-chem. Inst.) LESZYNSKI.

K. Burgherr, *Über optische Sensibilisierung mit Farbstoffen.* In Lsgg. aus $AgNO_3$ u. einem Reduktionsmittel (wie *Saccharose, Glycerin, Glykokoll*) wird durch Farbstoffe eine in der Abscheidung von Ag u. einem Oxydationsprozeß bestehende *Photolyse* eingeleitet. Als Farbstoffe wurden verwandt: *Rhodamin B, Eosin gelbstichig, Safranin G, Phenosafranin, Fluorescein, Methylviolett* u. *Chromotrop LR.* Bei der Photolyse wird der Farbstoff nur wenig angegriffen (Größenordnung 10% von der Ag-Ausscheidung, wenn das Mol.-Gew. des Farbstoffs zu ca. 400 angenommen u. dem Atom Ag äquivalent gerechnet wird). Der Farbstoff wirkt daher der Hauptsache nach als opt. Sensibilisator, obwohl er mit $AgNO_3$ allein der Oxydation anheimfällt, unter gleichzeitiger Red. des Ag-Ions. Sowohl in den binären wie in den ternären Systemen entsteht ein Gleichgewichtszustand, der durch das Ineinandergreifen von anod. u. kathod. Prozessen, welche das Wesen der Photolyse ausmachen, gedeutet wird. Peroxydsauerstoff ließ sich sowohl in den reinen Farbstofflsgg. wie in den zusammengesetzten Systemen nur bei Ggw. von O_2 beobachten. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24.** 393—408. Zürich.) LESZYNSKI.

Gustav Kögel, *Biologische Farbenanpassung und neue photochemische Verfahren.* Vf. nimmt auf Grund der neueren biolog. Ergebnisse Stellung zu der Terminologiefrage: Farbenanpassung — Ausbleichverff. Unter Bezug auf den 2. Hauptsatz der *Thermodynamik* wird die Gültigkeit des LE CHATELIERschen Satzes für *photochem.* Systeme ausgesprochen. Auf Grund dieses LE CHATELIER-KÖGELschen Satzes muß es in der Natur eine wirkliche Farbenanpassung geben; hierfür werden eine Reihe von Beispielen gegeben. Es ist Vf. gelungen, aus den mit *Fermenten* im Dunkeln farbstoffbildenden *Eiweißen Melanine* photochem. ohne die Peroxydasefermente,

aber mit dem gleichsinnigen Mechanismus der Dehydroxydation zu erzeugen. Das Ausbleichverf., dessen Ausgangs- u. Endprodd. mit denen der Melanine nichts Gemeinsames haben, hat nichts mit einer Farbenanpassung im übernommenen biolog. Sinne zu tun. Erst mit der photochem. Erzeugung der Melanine kann von einem Farbenanpassungsverf. die Rede sein. (Photogr. Korrespondenz **63**. 238—42. Karlsruhe.) LE.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

André Strohl und **Félix Portes**, *Untersuchungen über unpolarisierbare Elektroden.* Sogenannte unpolarisierbare Elektroden, bei denen das Metall in die Lsg. eines seiner Salze eingetaucht ist, sind nur relativ unpolarisierbar; die Umstände, unter denen doch Gegenpotentiale auftreten, werden untersucht. Eine Gleichstromquelle ist über einen Widerstand mit einer Polarisationszelle verbunden, der ein DESPREZ-D'ARSONVAL-Galvanometer parallel geschaltet ist. Die Polarisationszelle besteht aus einer Krystallisierschale, die eine Lsg. des zu untersuchenden Salzes in größter Reinheit enthält. Zwei parallele 4—12 mm breite Lamellen werden bis 10 mm tief eingetaucht. Nach dem KIRCHHOFFschen Verzweigungsgesetz läßt sich bei bekanntem Widerstand in der Polarisationszelle die durch das Galvanometer fließende Stromstärke berechnen. Nimmt durch Auftreten von Gegenpotentialen der Widerstand in der Zelle zu, so steigt der durch das Galvanometer fließende Strom an. Man kann nicht sagen, daß derartige Elektroden frei von elektromotor. Kräften sind, es tritt nur ein Gleichgewichtszustand ein, so daß die Messungen erst zu beginnen sind, wenn nach Einsetzen der sorgfältig gereinigten u. gewaschenen Elektroden die Potentialdifferenz zwischen ihnen nicht mehr als einige Zehntausendstel V betrug. Ag-$AgNO_3$ (1%): bei schwachen Strömen steigt die gegenelektromotor. Kraft allmählich an, um asymptot. einem Maximum zuzustreben. Bei Verstärkung des Stromes tritt das Maximum sehr bald nach Beginn der Durchströmung ein, u. die Polarisationsspannung fällt dann allmählich wieder ab. Bei ganz starken Strömen kann sogar anfänglich ein Minimum der Gegenkraft beobachtet werden, von dem die Kurve dann wieder allmählich ansteigt. Vergleicht man die zwischen den Elektroden liegende Primärspannung mit der entwickelten gegenelektromotor. Kraft, so zeigt sich, daß bei schwachen Strömen, wie sie z. B. als Aktionsströme von lebenden Organen mit solchen Systemen abgeleitet werden, die Gegenkraft weit über $^9/_{10}$ der eigenen Potentialdifferenz ausmacht. Verd. des Elektrolyten erhöht die Polarisierbarkeit. Cu-$CuSO_4$ u. Ni-$NiNO_3$ liefern Polarisationskurven von ähnlichem Gang, jedoch sind die Cu-Elektroden etwas weniger polarisierbar, während die Ni-Elektroden 5-mal mehr polarisierbar sind. Zn-$ZnSO_4$ erwies sich ebenfalls als sehr polarisierbar, ebenso ist Au-$AuCl_2$ u. Pt-$PtCl_4$ wesentlich polarisierbarer als Ag-$AgNO_3$. Mit Pt-Schwamm überzogene Elektroden zeigten Polarisation in geringerem Maße. Verss. mit Kalomelelektroden zeigten den großen Widerstand dieses Systems u. ein relativ gutes Verh. gegenüber dem Primärstrom. Die Depolarisation der Elektroden nach Abschalten des polarisierenden Stromes dauert stets längere Zeit u. auch nach dieser sind immer noch Spuren der Gegenkraft nachzuweisen. Bei schwachen Strömen von kurzer Dauer ist der nachfolgende Depolarisationsstrom von entgegengesetzter Richtung. Bei stärkeren Strömen ist die Depolarisation ziemlich unregelmäßig. Die Vff. halten die Polarisation dieser Elektrodensysteme für die Resultante verschiedener Gegenkräfte, die während der Durchströmung auftreten. Wendet man den polarisierenden Strom mehrmals, so zeigt nach einer gewissen Wechselzahl auch die Polarisation einen ähnlichen Verlauf. Bei diesen Polarisationserscheinungen spielen eine Reihe von Momenten eine Rolle, u. a. die Veränderung der Oberfläche der Metalle durch den polarisierenden Strom. (Ann. de physiol. et de physicochim. biol. **3**. 61—88; Ber. ges. Physiol. **41**. 39—41. Ref. SCHEMINSKY.) HAMBURGER.

William A. Bone und **A. Forshaw**, *Studien über katalytische Verbrennung. V. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und anderen Gasen mit Sauerstoff bei Kontakt mit Oberflächen von feuerfestem Ton bei 500° C.* (Vgl. S. 1675.) Die *Verbrennungsgeschwindigkeit* eines feuchten *CO-O_2*-Gemisches an Oberflächen von *feuerfestem Ton* ist bei 500°, wenn die Reaktionsteilnehmer im stöchiometr. Verhältnis vorhanden sind u. wenn das Reaktionsprod. fortlaufend entfernt wird, dem Druck des trockenen Gemisches direkt proportional. Sind die Reaktionsteilnehmer in nicht stöchiometr. Verhältnis vorhanden, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Partialdruck des CO proportional. Die katalyt. Wirksamkeit des Tons kann wesentlich dadurch erhöht werden, daß das CO vor der Rk. bei der Reaktionstemp. mit dem Katalysator in Berührung gebracht

wird. Diese Erhöhung verschwindet nach der Behandlung allmählich von selbst u. kann auch durch Einw. von O_2 (bei der Reaktionstemp.) zum Verschwinden gebracht werden. Die katalyt. Verbrennbarkeit von H_2, CO u. CH_4 nimmt in der genannten Reihenfolge ab. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **114**. 169—80.) LESZYNSKI.

Irving Langmuir, *Flammen von atomarem Wasserstoff.* (Ind. engin. Chem. **19**. 667—74. — C. **1926**. I. 2886.) E. JOSEPHY.

Saburo Umino, *Über die Transformationswärme des Nickels und Kobalts.* Der Wärmegehalt der ferromagnet. Substanzen *Ni* u. *Co* wurde ober- u. unterhalb ihrer Transformationspunkte mittels der calorimetr. Methode gemessen. Aus den Wärmegehalt-Temp.-Kurven wurde die wahre spezif. Wärme für jede Temp. berechnet. Die Transformationswärme des Ni wurde zu 2,01 Cal. je g gefunden, die des Co vom dichtliegenden hexagonalen zum flächenzentriert kub. Raumgitter zu 1,05 Cal. je g u. die der magnet. Transformation zu 2,00 Cal. je g des Metalles. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **16**. 593—611. Yawato Imperial Steel Works.) WILKE.

W. A. Roth, *Lösungswärme von Kaliumnitrat in Wasser, ein Beitrag zur Allotropie.* (Vorläufige Mitt.) Zur Eichung eines WEINHOLD-Bechers (vor deren Benutzung zu calorimetr. Präzisionsmessungen gewarnt wird) wurde die Lösungswärme von KNO_3 bestimmt, u. bei 20,5° u. 460 Moll. W. pro Mol. Salz —8,367 kcal gefunden. Die Werte in der Literatur schwanken sehr. Ein anderes reines Salz gab bei 350 Moll. W. pro Mol. Salz bei 20,5° konstant —8,518 kcal. Der Unterschied von 0,15 kcal ist die *Umwandlungswärme* der beiden bekannten KNO_3-Modifikationen. Hoch erhitztes u. abgeschrecktes Salz gab inkonstante, zwischen jenen beiden Grenzen liegende Werte, die schnell zu —8,518 kcal konvergierten. Auch andere Forscher haben anscheinend das metastabile Salz in Händen gehabt, z. B. BÉRENGER-CALVET (S. 549). (Ztschr. physikal. Chem. **130**. 539—44. Braunschweig, Techn. Hochschule.) W. A. ROTH.

B. Anorganische Chemie.

W. Siegel, *Die Vorgänge bei der Herstellung von „sublimiertem Salmiak". Geschmolzenes Ammoniumchlorid.* Entgegnung auf die Arbeit von MERTNER (vgl. S. 1681) über die fabrikator. Vorgänge bei der Sublimation des *Salmiaks.* (Chem.-Ztg. **51**. 759. Charlottenburg.) SIEBERT.

Julius Mai, *Über Dijodtetraphosphortriselenid.* Die Darst. u. Zus. des *Dijodtetraphosphortriselenids*, $P_4J_2Se_3$, entsprechen der der Verb. $P_4J_2S_3$ von WOLTER (Chem.-Ztg. **31**. 640; C. **1907**. II. 438). Phosphorselenid wird in w. trockenem CS_2 gel. u. mit gepulvertem Jod portionsweise versetzt. Metall. glänzende, granatrote Oktaeder. F. 154—155° (bei schnellem Erhitzen). HNO_3 (D. 1,4) wirkt fast explosionsartig, oft unter Feuererscheinung ein. Die Analyse bot Schwierigkeiten. Als Nebenprod. entsteht ein schwarzer Körper (Perjodid?). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2222 bis 2223. Bern, Univ.) LANGER.

E. Elöd und **K. Tremmel**, *Über das ternäre System HCOOH-HCOONa-H_2O. Zur Kenntnis der sauren Natriumsalze der Ameisensäure.* Es werden Isothermen des Systems *HCOOH-HCOONa-H_2O* bei 13,0, 23,4 u. 45,0° gegeben. Bei 13,0° wurde bei HCOOH-Konzz. von 60%—20% im Bodenkörper *Dinatriumhydroformiat*, $Na_3H(HCO_2)_4$ gefunden, das einen Auslöschungswinkel von 66° zeigt u. bei 13,8° in NaCOOH-Anhydrid umgewandelt wird. Ferner wurden gefunden Biformiat (100—60% HCOOH), Di- u. Trihydrat, kein Mono- u. Tetrahydrat. Zwischen 23,4 u. 23,6° liegt der invariante Punkt HCO_2Na (anhyd.)-$HCO_2Na \cdot 2$ aq.-$Na_3H(HCO_2)_4$, etwas unterhalb der monovariante Punkt $Na_3H(HCO_2)_4$-$HCO_2Na \cdot 2$ aq. Bei 45° fand sich Natriumformiatanhydrid im Bodenkörper. Die Umwandlungstemp. Dihydrat-Anhydrid liegt bei 27,9°, Trihydrat-Dihydrat bei 15,3°. Die Unters. des binären Systems HCOONa-H_2O ergab, daß die Löslichkeit der sauren Salze mit steigendem *H_2O*-Geh., die Löslichkeit der Hydrate mit steigendem Säuregeh. wächst. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**. 161—70. Karslruhe, Techn. Hochsch.) WAJZER.

F. Krauss und **A. Fricke**, *Über das Aluminiumsulfat und seine Hydrate. Zur Kenntnis der Doppelsulfate und ihrer Komponenten.* II. (I. vgl. C. **1925**. I. 211.) Aus dem durch Auskrystallisieren aus der Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ bei etwa 0° erhaltenen Hydrat mit 27 H_2O stellen Vff. durch isobaren Abbau im Tensi-Eudiometer von HÜTTIG Hydrate mit 18, 16, 10, 6 u. 0 Moll. W. dar. Das Existenzgebiet des 6-Hydrats ist außerordentlich klein. Erst nach vollständiger Entwässerung, die bei 345° erreicht wird, tritt (bei etwa 605°) Verlust von SO_3 ein. Das 27-Hydrat erhält man am besten,

wenn man die gesätt., schwach schwefelsaure Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ so lange bei etwa —2° erhält, bis sich genügend (rhomboedr.) Krystalle ausgeschieden haben, die man, ohne die Temp. zu ändern, abfiltriert, trocknet u. in das Tensi-Eudiometer bringt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **166**. 170—76.) BÖTTGER.

H. Sutton und **J. W. W. Willstrop**, *Die Natur der durch anodische Oxydation von Aluminium gewonnenen Oberflächenschicht.* (Metal Ind. [London] **31**. 247—48. — C. **1927**. II. 402.) WILKE.

G. Urbain und **Pulin Bihari Sarkar**, *Über die Analogien des Scandiums mit den Elementen der seltenen Erden und mit den dreiwertigen Elementen der Familie des Eisens.* Die Ähnlichkeit des Sc mit den seltenen Erden beschränkt sich auf einige analyt. Rkk. In der Natur ist das Sc nur sehr selten mit diesen Elementen vergesellschaftlicht, u. zwar zeigt es dann mit dem Th^{IV} die größere Verwandtschaft. Dagegen verhält sich das Sc sehr ähnlich wie die 3-wertigen Elemente der Fe-Gruppe u. müßte demnach der Reihe des Al zugezählt werden (isomorphe Krystallisation der Acetylacetonate, der Fluoride vom Typ $M_3^{I}[R^{III}F_6]$ u. der Doppeloxalate $K_3[R^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 5\,H_2O$). Neu dargestellt wurde $(NH_4)_3[Sc(SCN)_6]\cdot 4\,H_2O$, welches dem $(NH_4)_3\cdot[V(SCN)_6]\cdot 4\,H_2O$ entspricht, $K[Sc(SCN)_6]\cdot 4\,H_2O$, entsprechend $K_3[Cr(SCN)_6]\cdot 4\,H_2O$, u. $Na_3[Sc(SCN)_6]\cdot 12\,H_2O$, entsprechend $Na_3[Cr(SCN)_6]\cdot 12\,H_2O$, welche in den beiden letzteren Fällen Mischkrystalle bilden. Die Darst. von Sc-Alaunen gelang nicht, dagegen konnte als einziges Doppelsulfat-Hydrat $Na_3[Sc(SO_4)_3]\cdot 6\,H_2O$ dargestellt werden. Im allgemeinen erhält man nur die wasserfreien, mikrokrystallinen Doppelsulfate, welche eine den Alaunen entsprechende Zus. haben. Dargestellt wurden $K[Sc(SO_4)_2]$, $NH_4[Sc(SO_4)_2]$, $Cs[Sc(SO_4)_2]$ u. $Rb[Sc(SO_4)_2]$. Weiter wurde $Tl_3[Sc(SO_4)_3]$ erhalten. Diese letzten 5 Salze sind isomorph mit den entsprechenden Salzen des Cr. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 593—97.) ENSZLIN.

A. Uspensky und **K. Tschibisow**, *Die intramolekularen Umlagerungen in den Komplexverbindungen des Kobalts.* Es wird die These aufgestellt, daß Komplexverbb. vom Typus **I** u. **II** im Gleichgewicht in der Lsg. vorwiegend in der trans-Form, Verbb. vom Typus **III** u. **IV** vorwiegend in der cis-Form auftreten ($\overset{-}{X}$, $\overset{+}{Y}$ beliebige elektronegative bzw. -positive Gruppen). Dazu scheint die Isomerisation des *trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorids* zur cis-Verb. in Widerspruch zu stehen. Das Gleichgewicht wird indessen durch die schwerere Löslichkeit der cis-Form gestört. Bei Verdampfung des cis-Dichlorids mit HCl bildet sich die trans-Form. Es wird eine vorläufige Mitteilung über die Bldg. stereoisomerer Dihaloidoverbb. aus Haloidaquoverbb. gemacht. Bei Einw. konz. HBr auf **V** entsteht in der Hauptsache *cis-* u. *trans-Chlorobromdiäthylendiaminkobaltibromid.* Komplizierte Gemische entstehen auch bei Einw. von konz. HCl u. HBr auf das *Bromaquobromid.* Es werden Absorptionsspektren angegeben von $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,Cl\\(2)\,Cl\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl\cdot H_2O$, $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,Cl\\(2)\,Cl\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl$ (kryst.), $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,Cl\\(6)\,Cl\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl$, $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,Cl\\(2)\,Cl\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl\cdot HCl\cdot 2\,H_2O$, $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\H_2O\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]SO_4\cdot 1^1/_2\,H_2O$, $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\H_2O\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl_2$, $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,H_2O\\(2)\,H_2O\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl_3\cdot 2\,H_2O$, $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,H_2O\\(6)\,H_2O\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl_3$, $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\H_2O\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]SO_4\cdot 1^1/_2\,H_2O$, $\left[\begin{smallmatrix}(1)\,Cl\\(6)\,Cl\end{smallmatrix}\,Co\,en_2\right]Cl\cdot HCl\cdot 2\,H_2O$. Es ergab sich, daß das trans-Dichlorid beim Erwärmen in stark saurer Lsg. nicht wesentlich in cis-Dichlorid übergeht; daß die zuerst angeführten cis- u. trans-Dichloro- u. Chloraquochloride beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch sich verändern u. in denselben Zustand übergehen; daß sich beim Erwärmen des Chloraquosulfats in wss. Lsg. ein Gleichgewicht mit dem Diaquosalz einstellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **164**. 326—34. Moskau, Landwirtschaftl. Akademie.) WAJ.

$$\mathbf{I}\quad\left[\begin{matrix}\overset{-}{X}_a\\\overset{-}{X}_b\end{matrix}\,Co(NH_3)_4\right]\overset{-}{X}_c \qquad \mathbf{II}\quad\left[\begin{matrix}\overset{-}{X}_a\\\overset{-}{X}_b\end{matrix}\,Co\,en_2\right]\overset{-}{X}_c \qquad \mathbf{III}\quad\left[\begin{matrix}\overset{+}{Y}_a\\\overset{+}{Y}_b\end{matrix}\,Co(NH_3)_4\right]\overset{-}{X}$$

$$\mathbf{IV}\quad\left[\begin{matrix}\overset{+}{Y}_a\\\overset{+}{Y}_b\end{matrix}\,Co\,en_2\right]\overset{-}{X} \qquad \mathbf{V}\quad\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(2)\,H_2O\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Br_2$$

A. Uspensky und **K. Tschibisow**, *Die Untersuchung einiger Ersatzreaktionen in der inneren Sphäre der Komplexverbindungen.* Es werden die Absorptionsspektren folgender *Tetramminkobaltiverbb.* angegeben: $[CO_3Co(NH_3)_4]_2SO_4\cdot 3\,H_2O$, $[CO_3Co\cdot(NH_3)_4]NO_3\cdot{}^1/_2\,H_2O$, $[CO_3Co(NH_3)_4]Br$, $[CO_3Co(NH_3)_4]J$, $[C_2O_4Co(NH_3)_4]Cl$,

$[C_2O_4Co(NH_3)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ (synthetisiert aus Carbonatosulfat, aus Diaquosulfat + Oxalsäure u. nach JÖRGENSEN), $\left[\begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$. Bei steigender Konz. nehmen die molekulären Absorptionskoeffizienten zu. Die Absorptionskurven der Carbonato-Sulfat-Wasserlsgg. verändern sich beim Stehen. Die Rk. des *Diaquotetramminkobalticarbonatosulfats* mit CO_2 wurde spektrophotometr. verfolgt. Beim Durchleiten der CO_2 stiegen die Absorptionskoeffizienten u. wurden nach 90 Min. konstant. Es bildete sich *Carbonatotetramminkobaltisulfat*, $[CO_3Co(NH_3)_4]_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **164**. 335—40. Moskau, Landwirtschaftl. Akad.) WAJZER.

Witt, *Unfälle bei der Herstellung von Bleibromat.* 2 Unfälle bei der Herst. von $Pb(BrO_3)_2$ aus Bleiacetat u. $KBrO_3$ geben Veranlassung, vor der Herst. auf diesem Wege wegen unfreiwilliger Bldg. des explosionsgefährlichen *Diacetatoplumbobromats* zu warnen. $Pb(BrO_3)_2$ aus andern Bleisalzen u. HBr u. KBr oder aus HBr u. $PbCO_3$ ist handhabungssicher. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **14**. 342—43.) JUNG.

Tryphon Karantassis, *Untersuchungen über die Komplexe der Jodide des 2- und 4-wertigen Zinns.* Ausführliche Beschreibung mit genauen Angaben von früheren Unterss. (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 134; Bull. Soc. chim. France [4] **39**. 43; Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 699. 1391; C. **1926**. I. 1957. 2898. 3392. II. 872). Nachzutragen ist Rb_2SnJ_6 schwarz u. das in schwarzen Würfeln krystallisierende Cs_2SnJ_6. Das erstere beginnt sich bei 140° zu zersetzen u. bei 400° bleibt nur noch reines RbJ zurück. Wasser zersetzt unter Hydrolyse des SnJ_4. As zersetzt unter Hinterlassen von weißem RbJ, ebenso tritt in Ä. langsame Zers. ein. RbJ_3 zers. sich bei 100° u. wird bei 150—160° weiß (RbJ). Dargestellt wurde weiter $Ti(OH)_3J \cdot 2\,H_2O$ in rhomboedr. hygroskop. Krystallen durch Lösen von $Ti(OH)_4$ in HJ, $ZrOJ_2 \cdot 8\,H_2O$ in farblosen Nadeln u. $ThJ_4 \cdot x\,H_2O$ ebenfalls in farblosen Nadeln, welche sehr hygroskop. sind. Die Darst. des CeJ_4 gelang nicht. Dagegen wurde eine sehr instabile Verb. von $CeCl_3$ mit RbCl u. eine Verb. $CeCl_6[(CH_3)_4As]_2$ als goldgelbes Salz erhalten. Mit $CeCl_3$ u. Anilin erhält man ebenfalls eine Verb., welche aber nicht analysiert werden konnte. Von dem 2-wertigen Sn wurde dargestellt: $RbSnJ_3$ als lange, gelbe Nadeln u. $RbSn_2J_5$ als orangerote, kub. Krystalle u. die analogen Salze des Cs, $CsSnJ_3$ u. $CsSn_2J_5$. (Ann. Chim. [10] **8**. 71—119.) ENSZLIN.

F. Krauss, *Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle.* Vf. erhielt *Kaliumhexacyanoruthenoat*, $K_4[Ru(CN)_6]$, aus Kaliumruthenat u. KCN, hygroskop. weiße Krystalle, ll. in W., wl. in A., die beim Umkrystallisieren aus W. 3 Moll. H_2O aufnehmen. Beim Versetzen einer 10%ig. $CuSO_4$-Lsg. mit $K_4[Ru(CN)_6]$ bildete sich kolloides $Cu_2[Ru(CN)_6] \cdot X\,H_2O$, bei 130° zers.; es werden die Zuss. $[Cu_2(8\,H_2O)] \cdot [Ru(CN)_6]$ u. $[Cu(H_2O)_4] \cdot [CuRu(CN)_2] \cdot 4\,H_2O$ diskutiert. Die Verb. löst sich in NH_3 zu $Cu_2[Ru(CN)_6] \cdot 4\,NH_3$, swl. in W., etwas besser in NH_3. Analog wurden dargestellt das *Silberhexacyanoruthenoat*, $Ag_4[Ru(CN)_6] \cdot X\,H_2O$, unl. in Säuren, l. in Alkalien unter Bldg. von Alkalihexacyanoruthenoat u. Ag_2O, u. das *Ammoniakat*, $Ag_4[Ru(CN)_6] \cdot 3\,NH_3$, wl. in W. Aus gesätt. $K_4[Ru(CN)_6]$-Lsg. wurde mit konz. HCl die Säure freigemacht u. aus dieser mit Brucinchlorid *Brucinhexacyanoruthenoat*, $[C_{23}H_{26}O_4N_2H_2] \cdot [H_2Ru(CN)_6]$ gewonnen, rhomb. Prismen, wl. in kaltem, ll. in h. W., u. mit Strychninphosphat das *Strychninsalz*, $[C_{21}H_{22}O_2N_2H_2]\,[H_2Ru(CN)_6]$. In allen Hexacyanoruthenoaten erwies sich das *Ruthenium* als zweiwertig. Nitroprussid- u. Sulfosalze konnten aus den Ammoniakaten nicht rein dargestellt werden. $K_4[Ru(CN)_6]$ gab mit $[Co(NH_3)_5Cl]''$ u. $[Co(NH_3)_5CO_3]$ wl. Ndd., die nicht näher untersucht wurden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **165**. 59—72. Braunschweig, Techn. Hochsch.) WAJZER.

Mayce Cannon Sneed und **Raymond E. Kirk**, Laboratory manual of general inorganic chemistry. Boston: Ginn 1927. (198 S.) 8°. Lw. $ 1.20.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. J. Buerger, *Optische Bemerkungen über einige der verschiedenen Kontaktmineralien von Edenville, New York.* Unterss. über die opt. Eigg. von Skapolit, Phlogopit, Serpentin, Pyroxene, Amphibole u. Pargasit. (Amer. Mineralogist **12**. 374 bis 378.) ENSZLIN.

H. V. Ellsworth, *Eine neue Analyse des Euxenits von Maberly, Ontario.* Der *Euxenit* hat die Zus. 1,01 PbO, 7,25 UO_2, 1,51 UO_3, 2,64 ThO_2, 0,87 $(Ce, La, Di)_2O_3$, 24,95 $(Y, Er)_2O_3$, 0,14 FeO, 2,16 Fe_2O_3, 0,19 MnO, 0,45 Al_2O_3, 0,05 BeO, 2,03 CaO,

0,07 MgO, 0,00 ZrO_2, 0,14 SnO_2, 25,04 TiO_2, 5,32 Ta_2O_5, 22,28 Nb_2O_5, 1,08 SiO_2, 0,08 H_2O, —160° u. 2,29 H_2O + 110°. $D._{22,94}$ 4,983. Nach dem Verhältnis Pb/U + 0,38 Th beträgt das Alter dieser Schichten bzw. des Euxenits 870 Millionen Jahre. (Amer. Mineralogist **12**. 365—67.) ENSZLIN.

C. Palache und **L. H. Bauer**, *Mc Governite, ein neues Mineral von Sterling Hill, New Jersey.* Das neue Mineral wurde in einer Zinkgrube gefunden, wo es als Spaltausfüllung in den Erzgängen vorkommt. Es ist wahrscheinlich einachsig hexagonal u. opt. positiv mit der Lichtbrechung 1,754 u. der D. 3,719. Es hat die Zus. 8,92 SiO_2, 42,72 MnO, 1,53 FeO, 11,27 MgO, 10,22 ZnO, 4,45 As_2O_3, 12,48 As_2O_5 u. 8,49 H_2O, was einer Zus. 21 (Mn, Mg, Zn) O · 3 SiO_2 · $^1/_2$ As_2O_3 · As_2O_5 · 10 H_2O entsprechen würde. Das Mineral hat seinen Namen zu Ehren von J. J. Mc GOVERN, einem Sammler u. Förderer der Kenntnisse über Franklin Furnace. (Amer. Mineralogist **12**. 373—74.) ENSZLIN.

E. P. Wheeler, *Stellerit von Near Juneau, Alaska.* Die *Stellerite* wurden als Inkrustationen in Granit gefunden u. stellen kleine Krystalle mit $a:b:c = 0,982:1:0,762$. D. 2,141—2,134. Es schmilzt leicht vor dem Lötrohr u. löst sich in HCl unter Abscheidung von flockiger SiO_2. Die Lichtbrechung beträgt $\alpha = 1,486 \pm 0,004$ u. $\gamma = 1,500 \pm 0,002$. (Amer. Mineralogist **12**. 360—64.) ENSZLIN.

H. V. Ellsworth, I. *Uranothorit von der Mac Donald Mine, Hybla, Ontario.* II. *Alpha- und Betahyblite. Neue sulfatische Verwitterungsprodukte des Hybla-Thorits.* Der *Uranothorit* ist schwarz u. in dünnen Schichten bräunlich u. isotrop. Härte 4,5—5. D. 4,414 u. Lichtbrechung 1,710. Nach der Analyse berechnet sich das Alter des Minerals auf 1100—1200 Millionen Jahre. Zwei Verwitterungsmineralien des Thorits sind der weiße *α-Hyblit* u. der gelblichbraune *β-Hyblit*, beides wasserhaltige bas. Sulfosilicate von Th mit wenig U. Der erste ist opak isotrop mit einer Lichtbrechung von 1,540—1,545, während der *β*-Hyblit u. Mkr. durchscheinend bis durchsichtig ist u. bei opt. Isotropie die Lichtbrechung 1,605—1,610 beträgt. (Amer. Mineralogist **12**. 368—72.) ENSZLIN.

A. Lacroix und **F. Delhaye**, *Über das Vorkommen von Nephelinsyeniten in der Gegend von Rutshuru (Zentralafrikanischer Graben).* Diese Nephelinsyenite sind alte, von den sonstigen afrikan. Nephelinsyeniten verschiedene Gesteine. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 589—93.) ENSZLIN.

Katsuyoshi Shiratori, *Die Veränderung der Radioaktivität von heißen Quellen.* Die Radioaktivität der h. Quellen im Westen von Honsgû wurde im Sommer 1925 untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen von ISHIZU aus den Jahren 1913/14 verglichen. Im Laufe der zwischen den Unterss. liegenden 11—12 Jahre ist die Radioaktivität der Quellen in Kinosaki, Tottori, Katimi, Hamamura, Sekigane u. Misasa gestiegen u. der in Yumura, Iwai, Asodu u. Arima gefallen. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **16**. 613—20.) WILKE.

F. Bordas und **A. Desfemmes**, *Die Verteilung und der Transport der Chloride in der Atmosphäre.* Untersucht wurde bei Cette der Geh. der Luft, des Staubes u. des Regens an NaCl bzw. Cl-Ionen u. gefunden, daß der Geh. an denselben noch in größeren Entfernungen von der Küste ziemlich bedeutend ist. Außerdem wurden im Regen nach längeren Trockenperioden größere Mengen Cl′ gefunden. Die Höchstmenge im Regen betrug nach einem Sandsturm 8,41 g NaCl im cbm. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 603—05.) ENSZLIN.

Kohn-Abrest, *Atmosphärische Diffusion der Dämpfe in Paris.* Auf dem Eiffelturm wurden in verschiedenen Höhen zu gleicher Zeit Verss. über den CO_2- u. CO-Geh. der Luft angestellt u. dabei gefunden, daß die Atmosphäre am Boden 0,0‰ CO u. 31,0‰ CO_2, in 57 m Höhe 0,5‰ CO u. 31‰ CO_2, in 115 m Höhe 1,0‰ CO u. 31‰ CO_2 u. in 288 m Höhe 0,0‰ CO u. 37,5‰ CO_2 enthielt. Daraus schließt Vf., daß die Luft am Erdboden verhältnismäßig rein ist u. nach oben hin der Geh. an CO_2 bzw. CO zunimmt. Diese „Rauchwolke" ist bei 300 m noch nicht überwunden. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 617—20.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

M. Nierenstein, *Erfahrungen beim Methylieren mit Diazomethan.* Äthylenglykol läßt sich mit Diazomethan nicht methylieren, dagegen wird das Monoacetat desselben (I) durch Diazomethan in *Methyläthylenglykolacetat* (II) überführt, Kp. 143 bis 144°. Erhitzen mit alkoh. NH_3 bewirkt Verseifung unter Bldg. des *Monomethyl-*

$CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ | $CH_2 \cdot OH$ I; $CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ | $CH_2 \cdot OCH_3$ II; $CH_2 \cdot OH$ | $CH_2 \cdot OCH_3$ III; $CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ | $CH_2 \cdot OCH_3$ IV

äthylenglykols (III), Kp. 125°, das mit Diazomethan nicht reagiert; Einw. von Triphenylchlormethan in Pyridin liefert *Methyltriphenylmethyläthylenglykol* (IV), $C_{22}H_{22}O_2$, aus A. große Nadeln, F. 104°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1820—21. Bristol, Univ.) HILLGER.

Balwant Wasudeo Bhide und **Herbert Edmeston Watson**, *Veresterung in gemischten Lösungsmitteln.* Vff. untersuchen die Geschwindigkeit der Veresterung von *Korksäure* (F. 140°) u. *Buttersäure* (Kp.$_{685}$ 156—157°) mit *Isoamylalkohol* (D.$^{30}_4$ 0,8026, Leitfähigkeit 2×10^{-7} rez. Ohm), dem wechselnde Mengen *Benzol* (D.$^{30}_4$ 0,8658) u. *Lg.* zugesetzt sind, in Ggw. von HCl bei 30°. Die Koeffizienten nehmen auf Zusatz der neutralen Lösungsmm. erheblich zu; die Beziehung zwischen dem Koeffizienten u. der Zus. der Lsg. ist annähernd hyperbol. Als Erklärung ist möglicherweise anzunehmen, daß die Geschwindigkeit von dem Mengenverhältnis von Katalysator u. Alkohol, u. nicht von der Konz. des Katalysators in der gesamten Lsg. abhängt. Die Ionisation des Katalysators ist zu vernachlässigen. — Leitfähigkeiten von *HCl* in *Isoamylalkohol* u. *Isoamylalkohol-Bzl.*-Gemischen, sowie Dichten u. Viscositäten von Isoamylalkohol-Bzl.-Gemischen vgl. Original. Viscosität von *Isoamylalkohol*: $\eta^{30} = 0{,}0321$, von Bzl. $\eta^{30} = 0{,}00562$. — *Buttersäure* ist fast unl. in Bzl., Lg.; 100 g Isoamylalkohol l. 5,15 g. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2101—07. Bangalore, Indian Inst. of Science.) OSTERTAG.

James Colquhoun Irvine, *Fortschritte in der Strukturchemie der Kohlenhydrate.* Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse IRVINEs u. seiner Schule. (Chem. Reviews **4**. 203—29.) OHLE.

Hans Pringsheim und **Paul Meyersohn**, *Über die Dispergierung der Polyamylosen. Beiträge zur Chemie der Stärke.* XX. (XIX. vgl. J. LEIBOWITZ u. P. MECHLINSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2738; C. **1927**. I. 997.) Vff. zeigen, daß sich bei der Anwendung der HUDSONschen Regeln in der Diamylose u. der Triamylose u. deren Acetaten das Vorhandensein von einem bzw. zwei γ-Glucosebruchstücken nachweisen läßt. Die Acetate der *Tetraamylose* (I) u. *α-Hexaamylose* (II) werden in verschiedenen Konzz. in Eg. u. Phenol bzw. in Phenol bis zum Mol.-Gew. des Diamyloseacetats dispergiert. Die aus den Lsgg. regenerierten Acetate wurden verseift u. zeigten die Mol.-Geww. der ursprünglichen Kohlenhydrate. *Diamyloseacetat* (III) zeigt in Bzl. keine Depression. *β-Triamyloseacetat* (IV) u. *β-Hexaamyloseacetat* (V) geben beide in Eg. u. Phenol den Wert eines Triamyloseacetats u. in Bzl. den Wert eines Hexaamyloseacetats. Beim Schütteln der konz. wss. Lsgg. der Polyamylosen mit Jodmethyl entstehen kryst. Anlagerungsprodd. Durch Erhitzen von Tetra- u. α-Hexaamyloseacetat in sd. Naphthalin wurde das Diamyloseacetat erhalten.

Versuche. *Tetra-(triacetyl)-amylose* (I) aus Tetraamylose mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, umkrystallisiert aus Toluol. Mol.-Gew. in Bzl. 1088, in Eg. 528, in Phenol 624. Verseiftes Acetat in W. 641. — *Di-(triacetyl)-amylose* (III) aus Tetraamylose mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$, umkrystallisiert aus Bzl. $[\alpha]_D^{20} = +99{,}5°$ (Eg.), $+107{,}1°$ (Chlf.). Mol.-Gew. in Bzl. ∞. — *α-Hexa-(triacetyl)-amylose* (II) aus α-Hexaamylose mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, umkrystallisiert aus Bzl. Mol.-Gew. in Phenol 537. $[\alpha]_D^{20} = +96{,}5°$ (Eg.). — *β-Hexa-(triacetyl)-amylose* (V) aus β-Hexaamylose mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, umkrystallisiert aus Toluol. Mol.-Geww. in Bzl. 1533, in Eg. 772, in Phenol 797. — *Tri-(triacetyl)-amylose* (IV) mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$, umkrystallisiert aus Toluol. $[\alpha]_D^{20} = +113{,}1°$ (Eg.), $+117{,}3°$ (Chlf.). Mol.-Geww. in Bzl. 1703, in Phenol 764,5. — Hitzedesaggregation: *Tetra-(triacetyl)-amylose* (I) wird in der 20-fachen Menge Naphthalin auf 200° erhitzt u. 1 Stde konstant gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Naphthalin mit PAe. gel., der Rückstand aus Bzl. umkrystallisiert u. mit Di-(triacetyl)-amylose identifiziert. Das Verseifungsprod. war ident. mit Diamylose. — *α-Hexa-(triacetyl)-amylose* (II) wurde in der gleichen Art wie I in Naphthalin erhitzt. Das Abbauprod. wird nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. mit Diamyloseacetat u. nach dem Verseifen mit Diamylose identifiziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1709—16. Berlin, Univ.) MICH.

Oskari Routala und **Johan Sevón**, *Über die Ligninstoffe.* Nach einer Besprechung der bisherigen Ergebnisse der Ligninchemie suchen Vff. durch eigene Unterss. Klarheit in die sich widersprechenden Angaben früherer Autoren zu bringen. Das durch Kochen

mit alkoh. HCl aus Fichten- u. Kiefernholz dargestellte *Primärlignin* (I) ist dem aus Birkenholz u. Stroh sehr ähnlich, l. in A. u. organ. Lösungsmm. Die Ausbeute an I ist bei Stroh am größten u. nimmt mit dem Alter des Holzes wahrscheinlich infolge Kondensation des Lignins ab. Vff. schließen aus dem Verh. des Lignins, daß seine Reaktionsfähigkeit weniger durch das Vorhandensein freier Keto- oder Aldehydgruppen als durch das Vorliegen ungesätt. Bindungen zu erklären ist. Durch Red. von I mit Natrium u. A. wird ein *Hydrolignin* (II) erhalten, das keine Phloroglucinsalzsäurerk. zeigt, die gleiche Löslichkeit wie I besitzt u. diese beim Altern nicht verliert. Ein gleiches Prod. wurde bei der Red. von Holzmehl in A. mit Natrium u. nachfolgender Hydrolyse mit alkoh. HCl erhalten. Aus Birkenholzprimärlignin wird II durch Red. mit Wasserstoff u. Pt- oder Pd-Katalysator erhalten. Nach der Acetylierung hat II einen etwas höheren Acetylgeh. als I, während der Bromverbrauch bei beiden gleich bleibt. Die Red. hat also an der Carbonylgruppe stattgefunden. Bei der Sublimation von Salzsäurelignin tritt Zers. ein. Das Sublimat enthält Vanillinsäure u. zersetzt sich bei nochmaliger Sublimation weiter. Bei der Desaggregation des Salzsäurelignins in Glycerin bei 220—230° wird eine in W. l. Substanz erhalten, die auf Säurezusatz ausfällt u. die gleiche Elementarzus. wie das Lignin hat; l. in A., Aceton u. Pyridin. Nach dem Trocknen ist sie nur nach Zusatz geringer Mengen W. löslich. Sie gibt mit Phloroglucinsalzsäure keine Färbung. Bei der Darst. von I mit alkoh. HCl wird vom Lignin Äthoxyl aufgenommen. Ebenso steigt der Methoxylgeh. mit HCl in Aceton; er ändert sich nicht mit Eg.-HCl. Durch Altern verliert I seine Löslichkeit u. erhält sie durch Behandeln mit alkoh. HCl wieder. Durch Oxydation von acetyliertem Lignin konnten keine identifizierbaren Körper erhalten werden.

Versuche. *Primärlignin* (I). Durch Behandeln von Fichtenholzmehl (mit A.-Bzl. entharzt) mit 5%ig. NaOH wird dem Holz eine ligninartige Substanz entzogen. Der getrocknete Holzrückstand wird mit 16%ig. HCl 48 Stdn. stehen gelassen u. mit der 10-fachen Menge 95%ig. A. 10 Stdn. gekocht. Die Behandlung mit alkoh. HCl wird 4-mal wiederholt. Die alkoh. Lsgg. werden mit W. gefällt. Ausbeute an I 5,48% des Holzgewichtes. Durch Einengen der Lsgg. wird noch 1% ligninartige Substanz erhalten. Nicht mit Natronlauge behandeltes Holz gibt 4,38% von I u. 0,96% aus den Lsgg. Methoxylgeh. von I aus Fichten- u. Kiefernholz 19—20%. — Birkenholzmehl wurde in gleicher Art mit methylalkoh. HCl behandelt. Ausbeute an I 7,35%, Methoxylgeh. 26,60%. Ähnliche Prodd. wurden erhalten mit A.-HCl: 8,2% I, 25,98% Methoxyl u. mit Aceton-HCl: 9,45% I, 19,95% Methoxyl. Durch Umfällen steigt der Methoxylgeh. auf 29,55%. — Stroh gibt an Natronlauge 14,72% seines Gewichts ab. CH_3O: 7,77%. Ausbeute an I 2,93%, aus Lsgg. wie oben 0,99%. Ohne Vorbehandlung mit Natronlauge: I 8,77%, CH_3O: 20,79%, aus Lsgg. 1,33%. — *Hydrierung.* Zu 1 g Kiefernholzprimärlignin (CH_3O: 15,9%) in 50 ccm 95%ig. A. werden 10 g Na in 1 Stde. gegeben, dann in W. gegossen, mit HCl angesäuert u. der hellbraune Nd. abgesaugt (CH_3O: 15,4%). Mol.-Gew. in Campher 698—931. Durch Red. von Holzmehl in derselben Weise u. nachherige Hydrolyse wird ein gleichartiges Hydrolignin erhalten. — Birkenholzprimärlignin (CH_3O: 25,98%) wurde ebenso reduziert. Ausbeute an Reduktionsprodd. 28,12%, CH_3O: 19,5%. — Katalyt. Hydrierung: Das Birkenholzprimärlignin wurde in 2%ig. Eg.-Lsg. mit $^1/_5$ seines Gewichts an kolloidem Pt oder Pd unter 3 at Druck mit Wasserstoff geschüttelt. 1 g Substanz verbraucht 20,6—24,9 mg H. Methoxylgeh. u. Bromverbrauch änderten sich durch die Red. nicht. — Acetylierung von Primärlignin (I) u. *Hydrolignin* (II). 1 g Substanz gel. in 15 ccm Pyridin u. 35 ccm Eg. wird mit 1,5 g Acetylchlorid 6 Stdn. stehen gelassen. Das Acetat wird mit W. gefällt u. aus A. umgefällt. Acetylbest. nach OST u. KATAJAMA. I 16,25% Acetyl, II 16,83% Acetyl.

Desaggregationsverss.: Salzsäurelignin wird mit der zehnfachen Menge Glycerin 2—3 Stdn. auf 210—230° erhitzt, die Lsg. in W. gegossen u. die entstandene Emulsion mit HCl ausgeflockt. Die Prodd. sind feucht größtenteils l. in A., Methylalkohol, Aceton u. mit W. mischbaren Lösungsmm., vollständig l. in Pyridin, unl. in Ä., Bzl., Chlf. u. Alkalien, getrocknet sl. in allen Lösungsmm. außer Pyridin, wieder l. nach dem Befeuchten mit W. Sie schmelzen bei 300° nicht u. reduzieren Permanganat in neutraler, saurer u. alkal. Lsg. Durch fraktionierte Fällung aus A. u. Pyridin mit Ä. wurden Fraktionen erhalten, die sich durch Methoxylgeh. u. Bromverbrauch unterschieden. — Salzsäurelignin verschiedener Herkunft wurde bei 200—205° 1,5 Stdn. sublimiert. Sublimationsverlust 10—12,4%. Im Sublimat konnte Vanillin-

säure nachgewiesen werden. — *Phenollignin.* Mit Bzl.-A. extrahiertes Fichtenholz wird mit der 10-fachen Menge Phenol u. wenig konz. HCl $^1/_2$ Stde. auf dem W.-Bade erwärmt, mit Ä. ausgewaschen u. dem Rückstand das Phenollignin mit A. entzogen u. mit W. gefällt. Methoxylgeh.: Phenollignin 11,07%, o-Chlorphenollignin: 10,18%. — Hydrolyse mit organ. Lösungsmm. Fichtenholz wird mit der 10-fachen Menge 2%ig. HCl in Aceton, Eg., Glycerin, Glykol, Amylalkohol, Äthylacetat, Chlf. oder Schwefelkohlenstoff 10 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Rk. trat nur bei den mit W. mischbaren Lösungsmm. ein. — Trocknes Salzsäurelignin (CH_3O: 13,23%) wurde mit alkoh. HCl 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das unl. (74,57%) u. das aus der alkoh. Lsg. mit W. gefällte Lignin (21,83%) enthalten 17,19% bzw. 17,73% CH_3O. Mit Aceton-HCl in derselben Art 6 Stdn. gekocht wurden erhalten: 73,92% Unlösliches, mit 16,53% CH_3O u. 22,03% Lösliches mit 16,15% CH_3O. Nach 48-std. Kochen mit alkoh. HCl wie oben hat das l. Prod. 16,85% CH_3O. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. [Komppa-Festschrift] **29**. Nr. 11. 48 Seiten Sep. Helsingfors, Zolllaboratorium.) Micheel.

R. Ripan, *Untersuchung über Metallcyanate. Die Ammine der einfachen Cyanate mit Pyridin.* I. Mitt. Vf. hat das Verh. von *Cyanaten* in wss. Lsg. gegenüber *Pyridin* untersucht. $[AgPy]CNO$ aus $AgNO_3$, KCNO u. Pyridin, in trocknem Zustand farblose Krystalle, die am Licht braun werden u. an der Luft Pyridin abgeben, ll. in Pyridin, woraus das Salz nicht krystallisiert, unl. in Ä., Bzl., l. in w. W. — $[MnPy_4](CNO)_2$ durch Zugabe einer Lsg. von KCNO in W. u. Pyridin zu einer Lsg. von $MnCl_2$, die Krystalle sind an der Luft unbeständig, l. in wss. Pyridin u. in reinem Pyridin, sl. in W. Aus diesem Salz durch Umkrystallisieren in Pyridin das Hexammin $[MnPy_6](CNO)_2$, farblose Krystalle, instabiler als das Tetrammin, gibt sehr leicht Pyridin ab, ll. in Pyridin, weniger l. in W., ziemlich l. in wss. Pyridin, hydrolysiert in w. W. — $\left[Fe\begin{matrix}Py_3\\H_2O\end{matrix}\right](CNO)_2$ wird stets etwas unrein erhalten, da es wegen der leichten Oxydierbarkeit des Fe nicht ausgewaschen werden kann, hydrolysiert leicht unter Bldg. von $Fe(OH)_3$. Darst. durch Zugabe einer Lsg. von KCNO in W. u. Pyridin zu einer Lsg. von $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ in W. In trocknem Zustand unbeständig, oxydiert leicht, unl. in W., hydrolysiert darin. Beim Umkrystallisieren in Pyridin entsteht $[FePy_6](CNO)_2$, grünlichgelbe Krystalle, an der Luft unbeständig, geben Pyridin ab, unl. in w. W., in k. W. Hydrolyse unter Bldg. von $Fe(OH)_3$, l. in w. Pyridin u. in alkoh. Pyridinlsg. — $[CoPy_4](CNO)_2$ durch Mischen einer wss. KCNO-Lsg. mit einer Lsg. von $Co(NO_3)_2$ in W. u. Pyridin, die Lsg. wird einen Augenblick blau, aber die Farbe verschwindet wieder, u. es scheidet sich ein voluminöser rosa Nd. ab. Wenn die überstehende Lsg. blau bleibt, ist noch etwas Pyridin zuzufügen u. zu rühren. Die blaue Farbe rührt wahrscheinlich von der Bldg. eines Ammins des Doppelsalzes $[Co(CNO)_4]K_2$ her. Nach 24-std. Stehen wird der krystallin. Nd. abfiltriert. Nach dem Trocknen an der Luft ist das Salz ziemlich unbeständig, die Krystalle werden blau. Im Exsikkator über P_2O_5 u. Pyridin hält es sich längere Zeit, sl. in k. W., hydrolysiert in w. W., l. in Chlf., in einer Mischung von Amylalkohol u. Ä., in Aceton u. auch in Pyridin, es läßt sich auch aus letzterem umkrystallisieren. — Unter analogen Bedingungen wie das Co-Salz wird auch $[NiPy_4](CNO)_2$ erhalten aus $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in W. u. Pyridin u. wss. KCNO-Lsg., ist in trockenem Zustand sl. in W., hydrolysiert in w. W., l. in Chlf., A., Pyridin, unl. in Bzl., Ä., Methyl- u. Amylalkohol. $[NiPy_6](CNO)_2$ aus dem Tetrammin durch Auflösen in wasserfreiem Pyridin u. Eindampfen der Lsg. im Exsikkator über P_2O_5. Blaue, große Krystalle; verlieren an der Luft Pyridin u. werden allmählich grün, l. in Pyridin, Chlf., A., unl. in Amylalkohol u. Ä., sl. in k. W., hydrolysieren in w. W. ohne sich zu lösen. — $[ZnPy_2](CNO)_2$ aus konz. Lsgg. von $Zn(NO_3)_2$ u. KCNO unter tropfenweiser Zugabe von Pyridin bei starkem Rühren, bis sich der zu Beginn bildende amorphe Nd. vollständig wieder aufgelöst hat. Farblose Krystalle, an der Luft sehr unbeständig, die Krystalle bräunen sich, in k. W. unl. ohne Zers., in w. W. Hydrolyse, ll. in Pyridin, krystallisiert beim Verdampfen des Pyridins aus der Lsg. auch wieder aus, es ist auch l. in alkoh. oder wss. Pyridin. — $[CdPy_2](CNO)_2$ schwer in krystalliner Form zu erhalten, in trocknem Zustand an der Luft ziemlich beständig, sl. in W., ll. in w. Pyridin, aus dem beim Abkühlen das Hexammin $[CdPy_6](CNO)_2$ auskrystallisiert, in trocknem Zustand farblose Krystalle, weniger beständig als das Tetrammin, l. in Pyridin, in wss. oder alkoh. Lsg. von Pyridin. — Ganz analog verhalten sich $[CuPy_2](CNO)_2$, blauviolette Krystalle, u. $[CuPy_6](CNO)_2$, dunkelblaue Krystalle. — Die Ergebnisse zeigen, daß

der CNO-Rest die Bldg. der Ammine begünstigt. Diese Ammine sind im allgemeinen noch beständiger als die einfachen Cyanate, die fast alle l. u. in wss. Lsg. unbeständig sind. Ammine von Cyanaten von Mg u. Be unter analogen Bedingungen darzustellen, gelang nicht; dreiwertiges Fe, Al u. Cr schieden sich stets als Hydroxyde ab. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **3**. 176—92.) E. Josephy.

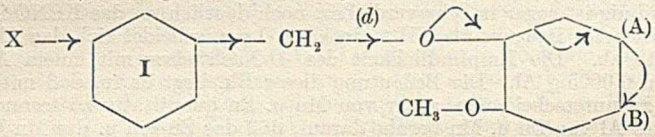
R. Ripan, *Untersuchung über Metallcyanate. Untersuchung über das Aluminium. Eine neue Reaktion, mehrere Trennungen und eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung dieses Elements.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Daß es nicht gelang, Cyanate der dreiwertigen Elemente Al, Fe u. Cr zu erhalten, wird durch die alkal. Rk. eines Alkalicyanats in wss. Lsg. u. durch die Beständigkeit der bei der Hydrolyse gebildeten Metallhydroxyde erklärt. Vf. hat das Verh. des *Al*-Ions in Ggw. eines *Alkalicyanats* in wss. Lsg. vom analyt. Gesichtspunkt untersucht. KCNO erweist sich als empfindliches Reagens auf Al-Ionen. Wenn man die wss. Lsgg. eines Al-Salzes u. des KCNO zusammengießt u. erwärmt, so beobachtet man zuerst in verd. Lsgg., daß die Lsg. sich trübt, dann scheidet sich neben lebhafter CO_2-Entw. $Al(OH)_3$ weniger gelatinös als üblich, sogar körnig, ab, so daß es sich gut filtrieren u. auswaschen läßt. Die Abscheidung ist sogar in sehr verd. Lsg. noch deutlich, u. das KCNO ist demnach ein empfindlicheres Reagens als NH_3. In konz. Lsgg. scheidet sich das $Al(OH)_3$ auch in der Kälte ab. Die Empfindlichkeit des Al-Nachweises mit einem Alkalicyanat reicht bis zu 0,0005 g Al. Die Bedeutung dieser Rk. liegt darin, daß mit ihrer Hilfe Al von Zn zu unterscheiden u. sogar von Mn u. Zn quantitativ zu trennen ist. Die Trennung des Al von Zn u. Mn beruht darauf, daß das Zn-Ion u. das Mn-Ion in Ggw. von NH_4Cl u. eines Alkalicyanats auch in der Wärme keine unl. Verbb. bilden, während das $Al(OH)_3$ sich beim Erhitzen quantitativ abscheidet. Nach der Filtration des $Al(OH)_3$ läßt man, wenn nur Zn zugegen ist, die Lsg. abkühlen u. gibt einige Tropfen Pyridin zu; in Ggw. großer Mengen Zn bildet sich sofort ein farbloser Nd. von $[ZnPy_2]\cdot(CNO)_2$. Falls sich mit Pyridin allein kein Nd. bildet, fügt man noch NH_4CNS zu. Ein zu großer Cyanatüberschuß ist zu vermeiden. Mn wird nach der Filtration des $Al(OH)_3$ mit NH_4OH ausgefällt. — Organ. Säuren verhindern die Fällung des $Al(OH)_3$ mit KCNO. SiO_2 wirkt nur in konz. Lsgg. störend. HCNO fällt SiO_2 bei Abwesenheit von Al nur in konz. Lsgg., in verdünnteren als 4%ig. Lsgg. wird keine Kieselsäure mehr gefällt. Das kann zur Unterscheidung von Al u. Si in verd. Lsgg. benutzt werden. — Die vom Vf. vorgeschlagene neue gravimetr. Methode zur Best. des Al beruht ebenfalls auf der Rk. mit KCNO. Zu der Lsg. des Al-Salzes gibt man einige ccm 2-n. NH_4Cl u. auf je 0,017—0,02 g Al 0,2 g KCNO u. erhitzt die Lsg. schwach. Es scheidet sich ein gelatinöser Nd. ab, der sich beim Sieden agglomeriert. Man erhitzt noch einige Minn., läßt dann den Nd. sich absetzen, läßt etwas (nicht vollständig) abkühlen, filtriert sofort, indem man den Nd. durch Dekantieren wäscht, wäscht dann auf dem Filter mit w. W. Wenn der Nd. nicht körnig ist, hat man zu kurze Zeit erhitzt. Der feuchte Nd. wird im Platintiegel geglüht. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **3**. 311—20. Cluj, Univ.) E. Josephy.

T. Slater Price und **J. W. Glassett**, *Thiocarbamid als Verunreinigung in Rhodaniden.* Käufliches *KCNS* u. *Ca(CNS)*$_2$ (nicht aber das NH_4-Salz) enthalten eine Verunreinigung, die als *Thioharnstoff* identifiziert werden kann. Die entfärbende Wrkg. der wss. Lsg. auf Jod nach der Rk.: $2H_2N(HN:)C\cdot SH + J_2 = H_2N(HN:)C\cdot S\cdot S\cdot C(:NH)NH_2 + 2HJ$ läßt auf einen Thioharnstoffgeh. des KCNS von 0,2% schließen. (Photographic Journ. **67**. 329—30. Brit. Phot. Res. Ass.) Leszynski.

S. E. Sheppard und **H. Hudson**, *Additionsverbindungen von Allylthioharnstoff mit Silberhalogeniden.* (Photographic Journ. **67**. 331—35. — C. **1927**. II. 1247.) Le.

Albert Edward Oxford und **Robert Robinson**, *Die relativen dirigierenden Kräfte von Gruppen der Form RO und RR'N bei aromatischer Substitution.* VI. *Die Nitrierung von m- und p-Chlorbenzyläthern des Guajacols.* Auf der Grundlage der Elektronentheorie erörtern Vff. den Einfluß von Substituenten in der Benzylgruppe auf den Reaktionsmechanismus eines Benzolkerns, der mit der Benzylgruppe durch ein O-Atom verknüpft ist, u. zwar am Beispiel der Benzyläther des Guajacols. Bedeuten in Formel I X u. auch $X\cdot C_6H_4$ hypothet. Kationen, die eine kleinere Elektronenaffinität haben als ein Proton, so ist gegenüber dem n. Zustand (X = H) eine Elektronenverschiebung (*d*) vorhanden, die das O-Atom u. das crotenoide System anregt u. bewirkt, daß die Substitutionsgeschwindigkeit in *B* größer ist als in *A*. In Teil II. wurde mitgeteilt, daß die so ermittelten Direktionskräfte der m- u. p-Nitrobenzyloxygruppen nahezu gleich (67; MeO = 100) sind. Für die m-Methoxybenzyloxygruppe wurde der

Wert 92 gefunden. Für die p-Methoxybenzyloxygruppe wurde aus theoret. Gründen der Wert 113 angenommen. Das Chloratom hat eine größere Elektronenaffinität als die Benzylgruppe, was einen erhöhten allgemeinen Effekt u. einen herabgesetzten konjugativen Effekt bedingt. Der Unterschied zwischen den dirigierenden Kräften der n- u. p-Chlorbenzyloxygruppen sollte daher kleiner sein als bei den entsprechenden Methoxybenzyloxygruppen. In der Tat hat die Direktionskraft der m-Chlorbenzyloxygruppe den Wert 69, die p-Gruppe den Wert 82. Die nahe Übereinstimmung der Direktionskräfte der m-Chlor- u. m-Nitrobenzyloxygruppe zeigt, daß die Elektronenaffinität des Chlors fast ebenso groß ist wie die der Nitrogruppe. Der Unterschied zwischen Cl u. NO_2 dürfte daher weniger in ihren Elektronenaffinitäten zu suchen sein als in dem Umstand, daß Cl freie Elektronen besitzt, während der N in NO_2 keine freien Elektronen besitzt. Die C-Cl-Gruppe ist daher stärker deformierbar u. die elektr. Intensität der äußeren Felder wechselt in höherem Maße. Darauf dürfte die vorwiegende o-p-Substitution des Benzylchlorids im Gegensatz zur m-p-Substitution des Phenylnitromethans zurückzuführen sein. Die Untersuchungsmethode des Relais-Atoms (in diesem Falle *O*) beseitigt diese Schwierigkeiten weitgehend.



Versuche. Zur Darst. von *m-Chlorbenzylbromid* wurden die folgenden Wege beschritten. 1. Aceto-p-toluidid ⟶ 3-Chlor-p-toluidin ⟶ 2-Chlor-4-methylphenylhydrazin ⟶ m-Chlortoluol ⟶ m-Chlorbenzylbromid; 2. m-Nitrobenzylalkohol ⟶ m-Aminobenzylalkohol ⟶ m-Chlorbenzylalkohol ⟶ m-Chlorbenzylbromid. Öl vom Kp. 120—123°/24—25 mm. — *p-Chlorbenzylbromid*, aus p-Chlortoluol; aus 85%ig. A. Nadeln vom F. 50°. Die Darst. der Guajacol- u. Nitroguajacoläther wurde wie früher angegeben ausgeführt. — *2-m-Chlorbenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_2Cl$, Kp. 207—208°/15 mm, aus PAe. dünne Nadeln vom F. 46—47°. — *4-Nitro-2-m-chlorbenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{12}O_4NCl$, aus A. Nädelchen vom F. 129—130,5°. — *5-Nitro-2-m-chlorbenzyloxyanisol*, aus A. faserige Nadeln vom F. 121°. — *2-p-Chlorbenzyloxyanisol*, $C_{14}H_{13}O_2Cl$, aus CH_3OH rektanguläre Prismen F. 70°, aus PAe. große rhomb. Prismen, a : b : c = 0,7054 : 1 : 0,7013. — *4-Nitro-2-p-chlorbenzyloxyanisol*, aus A. faserige Nadeln vom F. 115—117°. — *5-Nitro-2-p-chlorbenzyloxyanisol*, aus A. Nadeln vom F. 120—120,5°, aus PAe. monoklin prismat. Krystalle, a : b : c = 2,699 : 1 : 1,708, β = 74° 40′. — Zur Analyse der bei der Nitrierung anfallenden Gemische werden die F.-Kurven von Gemischen aus 4- u. 5-Nitro-2-m-, sowie von 4- u. 5-Nitro-2-p-Chlorbenzyloxyanisol aufgenommen. Daraus ergab sich, daß das Nitrierungsprod. von 2-m-Chlorbenzyloxyanisol 41% des 5-Nitro-Isomeren, das Nitrierungsprod. von 2-p-Chlorbenzyloxyanisol 45% des 5-Nitro-Isomeren enthält. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2239 bis 2244. Manchester, Univ.) Ohle.

John Baldwin Shoesmith und **Robert Jordan Connor**, *Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf die isomeren β-Methoxyphenyläthylalkohole.* Bei Verss. zur Darst. der β-Methoxyphenyläthylbromide nach der für die Gewinnung der entsprechenden Methylderivv. benutzter Methode (S. 1816) ergab sich, daß PBr_5 mit den β-Methoxyphenyläthylalkoholen unter Bldg. kernbromierter Verbb. reagiert. — *β-Phenyläthylamin* liefert mit HNO_2 in salzsaurer Lsg. erhebliche Mengen *β-Phenyläthylchlorid*, im Gegensatz zu den Tolylmethylaminen, die reine Alkohole liefern. — *o-Methoxybenzaldehyd.* Man emulgiert Salicylaldehyd mit W. u. fügt abwechselnd starke KOH u. Dimethylsulfat zu. Kp. 236—237°. — *Amine*, $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Bldg. aus R·CHO über $R \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; u. $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. $R = C_6H_5$. $Kp._{18}$ 88—89°. — $R = o\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4$. $Kp._{21}$ 127—128°. — $R = m\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4$. $Kp._{14}$ 126—127°. — $R = p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4$. $Kp._{18}$ 131—132°. — *m-Methoxy-ω-nitrostyrol*, $C_9H_9O_3N$. Aus m-Methoxybenzaldehyd u. Nitromethan in A. mit Methanol-KOH u. wss. NaOH. Gelbe Tafeln aus A., F. 93—94°. — *m-Methoxyphenylacetaldoxim*, $C_9H_{11}O_2N$. Aus dem Nitrostyrol mit Zinkstaub u. Eg. in A. bei 35°. Nadeln aus W., F. 92,5—93°. Liefert mit Na-Amalgam nur wenig Amin. — *o-Bromanisol.* Aus o-Bromphenol u. Dimethylsulfat, $Kp._{744}$ 220°. Daraus nach S. 1816 *β-o-Methoxyphenyläthylalkohol*, $C_9H_{12}O_2$, $Kp._{11}$ 130—131°. Dieser gibt mit PBr_5 *β-5-Brom-2-methoxyphenyläthylbromid*, $C_9H_{10}OBr_2$, Nadeln aus A., F. 55°, $Kp._{12}$ 160—165°. Läßt sich nach Umsetzung mit

alkoh. KOH u. mit CrO_3 zu *5-Brom-2-methoxybenzoesäure* (F. 118—119°) oxydieren. — *β-m-Methoxyphenyläthylalkohol.* Aus m-Bromnitrobenzol über m-Bromanilin, m-Bromphenol (Brit. Dyestuffs Corp. u. HODGSON, E. P. 200714; C. **1925**. II. 2297) u. m-Bromanisol (Kp.$_{729}$ 214°), Kp.$_{12}$ 135—137°. Gibt mit überschüssigem PBr_5 in der Kälte *β-6-Brom-3-methoxyphenyläthylbromid,* Kp.$_{13}$ 163—165°, welches bei der Oxydation *6-Brom-3-methoxybenzoesäure* (F. 160—161°) liefert. — *β-p-Methoxyphenyläthylalkohol* (aus p-Bromanisol; F. 24°; Kp.$_{11}$ 138—140°) liefert mit 1 Mol PBr_5 fast reines *β-p-Methoxyphenyläthylbromid,* $C_9H_{11}OBr$ (Kp.$_{11}$ 130—131°); mit überschüssigem PBr_5 *β-3-Brom-4-methoxyphenyläthylbromid,* Kp.$_{19}$ 187—188°; Oxydation liefert *3-Brom-4-methoxybenzoesäure* (F. 217°). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2230—34. Edinburgh, Univ.) OSTERTAG.

Allan Miles Ward, *Untersuchungen über die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs.* I. *Die Verdrängung des Chlors aus Diphenylchlormethan. s-Tetraphenyldimethyläther.* Die Zersetzung von *Diphenylchlormethan* in absol. A. (über CaO getrocknet) u. in wss. A. bei 25°, führt zu einem Gemisch von viel *Diphenylmethyläthyläther* u. *Benzhydrol* als Nebenprod. Die gleichen Prodd. entstehen in Ggw. von NaOH. Die für diese Rkk. gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten bei 25 u. 35° lassen auf einen monomolekularen Rk.-Verlauf schließen. NaOH, Na-Äthylat, oder ihre Ionen spielen dabei keine Rolle. Temp.-Koeffizient 2,95—2,98. — Sd. verd. HCl verwandelt Benzhydrol in guter Ausbeute in *symm. Tetraphenyldimethyläther.* Mit steigender Säurekonz. passiert die Ausbeute an diesem Äther ein Maximum u. die Ausbeute an *Diphenylchlormethan* steigt, bis dies bei Verwendung von konz. Säure zum Hauptprod. wird. — *s-Tetraphenyldimethyläther* wird von sd. $^1/_2$-n. HCl nicht angegriffen, aber von konz. Säure zum großen Teil in *Diphenylchlormethan* übergeführt. Diese Verb. kann in guter Ausbeute durch Einw. von HCl-Gas auf eine Suspension des Äthers in Bzl. erhalten werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Annahme NEFS, daß die Rk. über das *Diphenylmethylen* mit 2-wertigem C verläuft. Es ist indessen noch eine andere Erklärung möglich, die durch die folgenden Rkk. dargestellt wird. 1. $CHPh_2Cl = CHPh_2^{\cdot} + Cl'$; 2. $CHPh_2^{\cdot} + OH' = CHPh_2 \cdot OH$; 3. $CHPh_2^{\cdot} + OR' = CHPh_2 \cdot OR$; 4. $CHPh_2^{\cdot} + OCHPh_2' = (CHPh_2)_2O$, wenn man annimmt, daß nur Rk. 1. eine Zeitrk. ist u. die anderen Rkk. außerordentlich schnell verlaufen. Die gleiche Erklärung könnte auch auf die Zers. des *Phenylmethylchlormethans* übertragen werden, wobei indessen angenommen werden muß, daß das Ion $CHPhMe^{\cdot}$ ein H-Ion abzustoßen befähigt ist, um in Styrol überzugehen. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2285—95. London, Univ.) OHLE.

G. Spacu, *Beitrag zur Untersuchung der Struktur des Benzidins. Benzidinammine.* II. Mitt. (I. vgl. Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **2**. 187; C. **1924**. II. 2650.) Vf. hat durch Zusammengießen der alkoh. Lsgg. von Benzidin u. gewissen Salzen bei Zimmertemp. neue Benzidinammine von verschiedenem Typus dargestellt. $[ZnBzd]Cl_2$, weiße Krystalle, an der Luft beständig, im Licht wenig veränderlich, löst sich in W. unter Abgabe von Benzidin, auch in verd. Mineralsäuren löst es sich unter Zers. $[ZnBzd_2]Br_2$, weiße Krystalle, an der Luft beständig, im Licht veränderlich, unl. in W., in Säuren unter Zers. l. — $\left[Mn^{Bzd_2}_{(H_2O)_2}\right]Cl_2$ hat dieselben Eigg. wie das vorst. Salz. — $[MnBzd_2]Br_2$ farblose beständige Krystalle, in W. unter Benzidinabgabe l., in Mineralsäuren u. Essigsäure unter Zers. l. — $[MnBzd_3](NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ unl. in W., zers. sich in Säuren, swl. in A. — $[CdBzd]Cl_2$ unl. in W., sl. in Säuren unter Zers. — $[CoBzd](SCN)_2$ dunkelbraun, an der Luft beständig, wenig l. in A., in w. W. unter Zers. l. — $\left[Co^{Bzd_2}_{(H_2O)_2}\right](SCN)_2$ entsteht, wenn die alkoh. Lsg. von $Co(SCN)_2 \cdot 4\,H_2O$ in kleinen Portionen zur alkoh. Benzidinlsg. zugegeben wird, krystallin., rosa Prod., wenig l. in k. W., zers. sich in w. W. unter Abscheidung von Benzidin. — Gibt man die Lsg. von $Co(SCN)_2 \cdot 4\,H_2O$ in größeren Portionen zur Benzidinlsg., so erhält man $\left[Co^{Bzd_2}_{(H_2O)_2}\right](SCN)_2 \cdot 2\,H_2O$, klarere rosa Farbe als beim vorangehenden Salz, wird mit der Zeit gelblich, sonst dieselben Eigg. wie das vorst. Salz. — $[CoBzd_3]Br_2 \cdot 4\,H_2O$ rosa krystallin. Nd., unl. in W., in Säuren unter Zers. l. — $[MgBzd_3]Br_2 \cdot 6\,H_2O$, farblose, an der Luft beständige Krystalle werden im Licht braun, l. in W., sl. in k. A., verändert sich in w. A., in Mineralsäuren l. unter Zers. — $[MgBzd_3]J_2 \cdot 6\,H_2O$, prismat. farblose Krystalle, an der Luft beständig, werden im Licht braun. — $[MgBzd_3](ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, farblose Krystalle, geben leicht W. ab, l. in A. u. in k. W. — $[CuBzd]SO_4$ aus wss. Lsg. von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ u. alkoh. Pyridinlsg. nach dem Kochen, braunes, in W. wenig l. Pulver, löst sich in Säuren unter Zers. —

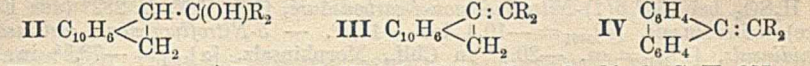
$\left[Cu^{Bzd}_{(H_2O)_2}\right](OOCCH_3)_2$, dunkelbraune Krystalle, unl. in W. — $\left[Fe^{Bzd}_{(H_2O)_2}\right](NO_3)_3$ grüner Nd., wird mit der Zeit braun. — $[FeBzd](NO_3)_3$ wird aus absol. A. erhalten, braunes krystallines Pulver wie vorst. Salz in W. unl., in Säuren swl. unter Zers. — Die Konst. der Salze ist dieselbe wie bei den Äthylendiaminen. Vf. sieht in diesen Salzen eine weitere Stütze für die Benzidinformel von KAUFLER (vgl. I. Mitt., l. c.). (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **3**. 285—307. Cluj, Univ.) E. JOSEPHY.

John Baldwin Shoesmith, Charles Edwin Sosson und **Arthur Clement Hetherington**, *Die abnormale Reaktion einiger aromatischer Aldehyde mit Schiffs Reagens.* Eine Reihe aromat. Aldehyde wird auf Bldg. roter oder gelber Ndd. mit *fuchsinschwefliger Säure* untersucht. Dieses abnorme Verh. zeigen in erster Linie o-Oxyaldehyde, außerdem unter gewissen Bedingungen p-Oxybenzaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd u. Indolaldehyd. Zur Feststellung der Natur der Ndd. wird das Prod. aus *Resorcylaldehyd* genauer untersucht. Die Zus. zeigt keine Beziehungen zu der von WIELAND u. SCHEUING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**. 2527; C. **1922**. I. 194) aufgestellten Konst. der Farbstoffe der Fuchsinschwefligsäurerk. Es gelang zwar nicht, mit Fuchsinschwefligsäure reine Prodd. zu erhalten, doch ergab sich aus Verss. mit analogen Basen, daß in den gelben Prodd. Sulfite hydratisierter SCHIFFscher Basen aus Aldehyden u. Pararosanilin-C-leukosulfonsäure, $HO_3S\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)$, vorliegen. Diese verlieren über $CaCl_2$ oder KOH langsam SO_2; nach völliger Entfernung des Sulfit-S durch $NaHCO_3$ hinterbleiben hydratisierte SCHIFFsche Basen der Formel $HO_3S\cdot C[C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot R]_3$. Durch sorgfältige Hydrolyse mit 10%ig. NaOH läßt sich der Aldehyd regenerieren. Wahrscheinlich verläuft die Bldg. der gelben Prodd. nach $HO_3S\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_3 + 3\,R\cdot CHO + x\,H_2SO_3 \longrightarrow SO_3H\cdot C(C_6H_4\cdot NH\cdot CHR\cdot OH)_3(H_2SO_3)_x$, wobei der H_2SO_3 eine katalyt. Wrkg. zukommt. Die roten Ndd. sind von gleicher Zus. wie die gelben, haben aber den roten Farbstoff der n. Aldehydrk. adsorbiert. — Einzelheiten der Verss. mit Resorcylaldehyd u. fuchsinschwefliger Säure, sowie Zus. u. Eigg. der dabei entstehenden Prodd. vgl. Original. — *p,p',p''-Trinitrotriphenylmethan.* Aus Triphenylmethan mit HNO_3 u. H_2SO_4. F. 212,5° (aus Chlf.-Ä.). Daraus mit Zink in Eg. *p,p',p''-Triaminotriphenylmethan*, F. 201° (aus absol. A.). — *p,p'-Diaminotriphenylmethan.* Reinigung über das Diacetylderiv. u. dessen Carbinol. F. 173°. — *p-Aminotriphenylmethan.* Aus Benzhydrol, Anilin-HCl u. $ZnCl_2$ bei 140° (Dampf von Toluol u. Xylol). Temp. genau einhalten. Tafeln aus PAe. F. 84,5°. — *p-Aminotriphenylcarbinol.* Aus dem Methan nach BAEYER u. LOLU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1623 [1890]). Amorph, F. 115°; Acetylverb. Nadeln, F. 175,5°. Sulfat, orange Tafeln. Wl. in wss. SO_2-Lsg. In w. Lsg. entsteht eine krystalline Substanz, annähernd $[(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2]_2, H_2SO_3$. F. 125 bis 128° (Zers.). — Zus. der aus den schwefligsauren Lsgg. der Amine mit Resorcylaldehyd entstehenden Prodd. vgl. Original; ebenso Bemerkungen über die Beständigkeit der Fuchsinschwefligsäurelsg. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2221—30. Edinburgh, Univ.) OSTERTAG.

Ernest Harry Rodd und **Frank William Linch**, *Reaktionen von Natriumverbindungen aromatischer Ketone.* I. *Synthese von Triarylcarbinolen und von Triarylmethanfarbstoffen.* Von FREY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2514 [1895]) wurde beobachtet, daß aus Benzophenon u. Brombenzol in Ä. in Ggw. von Natrium Triphenylcarbinol entsteht. Es wurde nun gefunden, daß durch Umsetzung der bisher nicht beschriebenen Natriumverbb. (Ketyle) substituierter Ketone mit aromat. Halogenverbb. Triarylmethanfarbstoffe erhalten werden. Z. B. entsteht beim Erhitzen von p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLERs Keton) mit Chlorbenzol in Ggw. von Na ein Prod., welches bei der Einw. von W. in das Carbinol des Malachitgrüns übergeht. Die Bldg. der Na-Verb. des Ketons verläuft in Ä. sehr langsam, rascher in Bzl. oder Toluol. Die Kondensation des Ketons mit der Chlorverb. erfordert 2 Atome Na auf 1 Mol. Keton; die Rk. verläuft also nach $R_2CO + 2\,Na \longrightarrow R_2C(ONa) \xrightarrow{+R'Cl} R_2R'C\cdot ONa + NaCl$. Nach weiteren Unterss. der Ketyle (vgl. folgendes Ref.) ist aber das Auftreten der Dinatriumverbb. in erheblicher Konz. zweifelhaft. — Es wurden einige bisher nur schwer erhältliche Triarylmethanfarbstoffe dargestellt, die Ausbeuten sind meist gut, die Reinigung teils leicht, teils schwierig. Als Nebenprodd. können Diaryl-KW-stoffe auftreten. Das Ketyl kann auch mit Toluol reagieren. Substituenten, die mit Na reagieren, wie NH_2 oder NO_2, stören stark; Polyhalogenverbb. liefern schwer zu reinigende Prodd. oder gar keine Farbstoffe.

Versuche. *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-o-tolylcarbinol*, $C_{24}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus MICHLERS Keton, Na u. o-Chlortoluol in Toluol bei 100—105° (16 Stdn.). Reinigung über das Oxalat. Farblose Nadeln. F. 132,5°; wird an der Luft hellblau. Ll. in w. A. u. Toluol. Lsg. in konz. H_2SO_4 oder HCl ist rotbraun, wird mit W. grün, später blau. Das Oxalat l. in W. blau, in A. grünlichblau; die wss. Lsg. färbt tanningebeizte Baumwolle grünlichblau. Red. mit Zn u. Zn-HCl gibt *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-o-tolylmethan*. Nadeln aus A., F. 102°. — Nebenprodd. sind wenig *p-Dimethylaminobenzoesäure* u. erhebliche Mengen *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylbenzylcarbinol*. Wird beim Zerlegen des Oxalats NH_3 statt NaOH genommen, so wird *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-o-tolylmethylamin*, $C_{24}H_{29}N_3$, erhalten (F. 163° aus Lg.-Toluol). — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-m-4-xylylcarbinol*. Aus MICHLERS Keton, 4-Chlor-m-xylol u. Na. Nadeln aus A. F. 145°. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-p-anisylcarbinol*, $C_{24}H_{28}O_2N_2$. Aus MICHLERS Keton, p-Chloranisol u. Na in Toluol. Farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 153°. Gibt mit Oxalsäure u. Essigsäure grüne, mit Mineralsäuren braune, auf Zusatz von W. grün werdende Lsgg., färbt tanningebeizte Baumwolle grünlichblau. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-β-naphthylcarbinol*, $C_{27}H_{28}ON_2$. Aus MICHLERS Keton, β-Chlornaphthalin u. Na in Toluol. Nadeln aus Pyridin oder Prismen aus Bzl.-Lg., F. 181°. Als Nebenprod. *β,β-Dinaphthyl*. — *p,p'-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β-naphthylcarbinol*, $C_{31}H_{36}ON_2$. Analog aus p,p'-Tetraäthyldiaminobenzophenon. Tafeln aus Bzl. + Lg., F. 177°. Wl. in h. A. Gibt grüne Salze, färbt hell gelblichgrün. — *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-α-naphthylcarbinol*, $C_{27}H_{28}ON_2$. Aus MICHLERS Keton, α-Chlornaphthalin u. Na. Nadeln aus Aceton ,F. 167°. Als Nebenprod. viel *α,α-Dinaphthyl*. — Bei der Einw. von NH_3 auf das Oxalat entsteht *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenyl-α naphthylmethylamin*, $C_{27}H_{29}N_3$. F. 186°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2174 bis 2178.) OSTERTAG.

Ernest Harry Rodd und **Frank William Linch**, *Reaktionen von Natriumverbindungen aromatischer Ketone. II. Ihre Reaktion mit Methyl- und Methylengruppen und ihre Zersetzungsprodukte.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorigen Abhandlung beschriebene Bldg. von p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylbenzylcarbinol ist auf die Einw. des Natriumketyls auf das als Lösungsm. verwendete Toluol zurückzuführen. Das Carbinol entsteht auch aus MICHLERS Keton, Natrium u. Toluol; Bzl. wird nicht angegriffen. — Die Na-Verb. des MICHLERschen Ketons gibt mit p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan *Octamethyltetraaminotetraphenyläthylalkohol*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(OH) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (I); sie reagiert auch mit Acenaphthen u. Fluoren, nicht mit Tetralin. Zur Erklärung der leichten Einw. auf Methyl- u. Methylengruppen wird eine Dissoziation des Ketyls angenommen, bei der Radikale $R_2C(ONa)$— entstehen. Verss., die zum Beweis dieser Annahme angestellt wurden, vgl. Original; in Ggw. von Halogenverbb. ist der Reaktionsverlauf entsprechend SCHLENK u. WEICKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1182; C. **1911**. I. 1841) zu formulieren.



II $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CH \cdot C(OH)R_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ III $C_{10}H_6 < \begin{matrix} C : CR_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ IV $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C : CR_2$

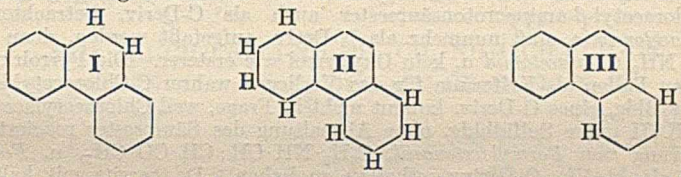
Versuche. *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylbenzylcarbinol*, $C_{24}H_{28}ON_2$. Aus MICHLERS Keton, Toluol u. Na. Nadeln aus Toluol, F. 190,5°. Lsg. in Essigsäure blau. Nebenprodd. der Rk.: *p-Dimethylaminobenzoesäure, Michlers Hydrol, Krystallviolettbase, Dimethylanilin.* — *p,p'-Tetramethyldiaminotriphenyläthylen*, $C_{24}H_{26}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_4]_2C : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Benzylcarbinol durch Kochen mit verd. HCl. Schwach gelbe Prismen aus Aceton-Methanol. F. 135°. $C_{24}H_{26}N_2 + 2$ HCl. Nadeln. — Bei der Oxydation des Benzylcarbinols mit PbO_2 u. HCl entstehen nicht näher charakterisierbare bas. Prodd. u. *Phenylessigsäure*, F. 76—77°. — *Octamethyltetraaminotetraphenyläthylalkohol*, $C_{34}H_{42}ON_4$ (I). Aus MICHLERS Keton, Tetramethyldiaminodiphenylmethan u. Na in Bzl. bei 85—90° (16 Stdn.). Nadeln aus Toluol. F. 255°. Gibt mit verd. Mineralsäuren oder Essigsäure grünlichblaue Salze, die mit PbO_2 violett werden. — Analog *α,α-Tetraäthyldiaminophenyl-β,β-tetramethyldiaminodiphenyläthylalkohol*, $C_{38}H_{50}ON_4$, aus Tetraäthyldiaminobenzophenon u. Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Nadeln aus Toluol, F. 228°, u. *α,α-Tetramethyldiaminodiphenyl-β,β-tetraäthyldiaminodiphenyläthylalkohol*, $C_{38}H_{50}ON_4$; Nadeln aus Toluol, F. 229—230°. Beide Verbb. gehen beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 über in *α,α-Tetraäthyldiaminodiphenyl-β,β-tetramethyldiaminodiphenyläthylen*, $C_{38}H_{48}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, schwach gelbe Nadeln aus A. + Chlf., F. 212°; analog liefert I

Octamethyltetraaminotetraphenyläthylen, $C_{34}H_{40}N_4$; grünlichgelbe Nadeln aus Aceton-Methanol, F. 314—316°; gibt mit Säuren farblose Salze, die mit PbO_2 violett werden. — *4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylacenaphthenylcarbinol*, $C_{29}H_{30}ON_2$ (II). Aus MICHLERS Keton, Acenaphthen u. Na in Bzl. bei 85—90° (16 Stdn.). Nadeln aus Toluol. F. 232°. L. in Säuren rötlichblau, mit PbO_2 violett. — *4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethylenacenaphthen*, $C_{29}H_{28}N_2$ (III). Aus II durch Kochen mit verd. WCl (1 Stde.). Schwach gelbe Tafeln aus Chlf.-A., F. 209°. HCl-Salz. Nadeln. L. in Essigsäure farblos, mit PbO_2 violett. — *4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethylenfluoren*, $C_{30}H_{28}N_2$ (IV). Aus MICHLERS Keton, Fluoren u. Na in Bzl. bei 85—90°. Das zunächst auftretende Carbinol ist nicht isolierbar. Schwach gelbe Nadeln aus Chlf.-A., F. 239—240°. L. in Säuren schwach gelblichgrün, mit PbO_2 blau. — Die Angaben von MADELUNG u. VÖLKER (Journ. prakt. Chem. [2] **115**. 24; C. **1927**. I. 2072) über *p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylbenzylcarbinol* u. *p,p'-Tetramethyldiaminotriphenyläthylen* beziehen sich auf Prodd., die mit unverändertem MICHLERS Keton verunreinigt sind. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2179—88. Blackley, Manchester.) OSTERTAG.

Frank Bell und **Percy Harry Robinson**, *Untersuchungen in der Diphenylreihe. VII. Die relative Stabilität von optisch-aktiven Diphensäuren.* (VI. vgl. S. 2057.) Nach der für die Erklärung der Asymmetrie gewisser Diphenylderivv. aufgestellten Theorie muß die opt. Aktivität solcher Verbb. an Beständigkeit mit der Zahl der zentral stehenden Gruppen zunehmen. *6-Nitrodiphensäure* ist opt. viel unbeständiger als *4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäure*, sowohl in der wss. Lsg. des Na-Salzes als bei der Einw. von sd. Acetanhydrid. Vergebliche Verss. zur Spaltung der *5-Nitrodiphensäure* waren nach der „Hindernistheorie" vorauszusehen. Die Säure bildet leicht ein Anhydrid, mit H_2SO_4 ein Fluorenonderivv., im Gegensatz zu 4,4',6'-Trinitrodiphensäure. Auch *5-Nitrofluorenon-4-carbonsäure* ist opt. nicht spaltbar. — *Akt. 6-Nitrodiphensäuren.* 6-nitrodiphensaures Chinin wird aus A. krystallisiert, bis ein zwl. Teil, $[\alpha]_{5461} = +286,6°$, u. ein zll. Teil, $[\alpha]_{5461} = -122,4°$ ($c = 2,5$ in Chlf.) vorliegt. *d-Säure*, $[\alpha]_{5461} = +65,2°$ (in A.), $+434°$ (in $^1/_{10}$-n. NaOH), *l-Säure*, $[\alpha]_{5461} = -66,4$ (in A.), $-433°$ (in $^1/_{10}$-n. NaOH). Die Lsg. des Na-Salzes ist nach 51 Tagen, die Säure beim Kochen mit Eg. oder Acetanhydrid nach 5 bzw. 1 Stde. völlig racemisiert. Aus d-Säure wird inakt. 5-Nitrofluorenon-4-carbonsäure erhalten. Die l-Säure gibt mit $SOCl_2$ ein *Dichlorid*, F. 65—68°, $[\alpha]_{5461} = -209,5°$ bzw. $-220,6°$. — *Akt. 4,6,4',6'-Tetranitrodiphensäuren.* Das Chinidinsalz wird mit A. gekocht, bis der Rückstand $[\alpha]_{5461} = +243,5°$ (in Essigsäure), F. 252° (Zers.), aufweist. Daraus *d-Säure*, F. 226—227°. $[\alpha]_{5461} = +142,3°$ (in A.); $+8,00°$ (in $^1/_{10}$-n. NaOH); in $^1/_{10}$-n. NaOH nach 39 Tagen $+8,08°$, in Acetanhydrid $+23,15°$, nach 2 Stdn. Kochen $+18,14°$, nach 9 Stdn. $+17,12°$. Mit Thionylchlorid ein unreines *Chlorid*, $[\alpha]_{5461} = -133°$. — Aus dem Filtrat vom d-Chinidinsalz *l + d l-Säure*, Nadeln, F. 224—226°, $[\alpha]_{5461} = -138,5°$ (in A.). — 5-Nitrodiphensäure gibt beim 1-std. Kochen mit Acetanhydrid das *Anhydrid*, $C_{14}H_7O_5N$, F. 193—195°, mit H_2SO_4 bei 160° *6(?)-Nitrofluorenon-4-carbonsäure*, $C_{14}H_7O_5N$, F. 282° (aus Essigsäure). *Brucinsalz*, $[\alpha]_{5461} = -10,4$ bis $-11,1°$. — *5-Nitrofluorenon-4-carbonsäure. Chinidinsalz*, $[\alpha]_{5461} =$ ca. $-20,6°$ in Chlf., Morphinsalz, $[\alpha]_{5461} = -73,5°$ in Eg.; keine Trennung. Die Säure gibt mit HNO_3 *2,5,7(?)-Trinitrofluorenon-4-carbonsäure*, $C_{14}H_5O_9N_3$, hellgelbe Tafeln aus verd. A., F. 254—255°. — *2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäure*, aus 4-Brom-3-nitrobenzoesäure, unl., gibt keine einheitlichen Alkaloidsalze. — *Chininsalze der 4-Nitrodiphensäure* vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2234—39. Battersea Polytechnic.) OSTERTAG.

N. Orlow, *Über die pyrogenetische Dissoziation von Phenanthren in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck.* Ausgehend von der Annahme, daß die von FERKO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 660 [1887]) beobachtete pyrogenet. Bldg. des Phenanthrens aus Naphthalin u. Äthylen umkehrbar sein müsse, hat Vf. die unter H-Druck verlaufende pyrogenet. Dissoziation des *Phenanthrens* untersucht u. dabei festgestellt, daß bei Ggw. von Tonerde u. unter Anwendung hohen Druckes *Dihydrophenanthren, Alkylnaphthaline, Naphthalin* u. Dissoziationsprodd. des Naphthalins gebildet werden. Die pyrogenet. Dissoziation des Phenanthrens nimmt demnach ihren Verlauf über das Dihydrophenanthren; damit im Widerspruch steht die diesem Deriv. gewöhnlich zugeschriebene Struktur (I). Auch die Bldg. höher hydrierter Prodd. aus I ist schwer verständlich. Für das Tetranthren u. Oktanthren (II) hat SCHROETER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**. 1990; C. **1924**. I. 505) die diesen beiden Verbb. zukommende Struktur einwandfrei bewiesen. Erteilt man jedoch dem Dihydrophenanthren die Formel eines

Naphthalinkernes mit einem in α,β-Stellung angeschlossenen hydrierten Ring (**III**), so wird die Bldg. der höher hydrierten Prodd. verständlich. Wahrscheinlich gemacht wird die Annahme, daß zwischen den beiden für das Dihydrophenanthren möglichen Strukturformeln eine dynam. Isomerie besteht. — Beim Durchleiten von Phenanthren-Dämpfen durch ein glühendes Rohr wurde eine partielle Isomerisierung zu *Anthracen* beobachtet. Bei H-Druck kann indessen keine Anthracenbldg. stattfinden, da die bei der Aufspaltung eines Ringes freiwerdenden Valenzen sofort H-Atome fixieren. Der Prozeß bleibt in seinem ersten Stadium stehen, es ist nur die Bldg. von Alkylnaphthalinen mit längerer oder kürzerer Seitenkette möglich. — Gearbeitet wurde in dem IPATIEWschen Hochdruckapp., Anfangsdruck des H 75 at. Als Katalysator wurde ein Gemisch von Tonerde mit Kupfer-, Nickel- oder Eisenoxyd verwendet. Temp. 440 bis 500°. Bei langer Dauer des Vers. (40—48 Stdn.) sind Benzol-KW-stoffe (aus dem intermediär gebildeten Naphthalin) fast die einzigen Prodd. Untersucht wurden die nach 20—24-std. Dauer des Vers. gebildeten Anteile. Das gebildete Gas besteht aus gesätt. KW-stoffen; der Bombeninhalt stellt eine dicke, braune, grün fluorescierende Fl. dar. Abscheidung von Kohle wurde nicht beobachtet. Die Aufarbeitung der fl.



Prodd. gelang durch fraktionierte Dest. — Fraktion I, 80—210°, enthält mono- u. disubstituierte Benzole; Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ lieferte *Benzoesäure* u. *Phthalsäure*. — Fraktion II, 210—245°, erstarrt bei Zimmertemp., sie enthält *Naphthalin*, aus A. F. 79°, Kp. 217°, daneben fand sich *Methylnaphthalin*, $C_{11}H_{10}$, Kp. 240—245°. — Fraktion III, 245—270°, wurde in das Pikrat, F. 71—76°, überführt; Zers. mit Alkali u. Dest. mit Wasserdampf ergab *β-Äthylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$, F. —19°, Kp. 248—253°. — Fraktion IV, 270—320°, besteht aus *Propylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}$, Kp. 260—275°, Zers., u. aus Dihydrophenanthren, $C_{14}H_{12}$, aus A. weiße Blättchen, F. 312—318°, identifiziert durch Überführung ins Pikrat, aus A. ziegelrote Nadeln, F. 135—137°. Die V. Fraktion, 320—345°, besteht aus Phenanthren u. Dihydrophenanthren. — Beim Leiten von Phenanthren-Dampf durch ein zum Glühen erhitztes Rohr, Temp. nicht über 750°, wurde Anthracen nachgewiesen, identifiziert durch Überführung ins Pikrat. — Erhitzen von *Diphenyl* bei Ggw. von Tonerde u. Kupferoxyd auf 450—480° ,H-Druck 55 at, lieferte Benzol neben unverändertem Ausgangsmaterial. Der Vers. mit Diphenyl erbringt den Beweis, daß eine Dissoziation im Sinne der Rk., die der Bldg. von Phenanthren aus Diphenyl u. Äthylen entgegengesetzt wäre, nicht wahrscheinlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1950—56. Leningrad, Chem. Inst. d. Russ. Akad. d. Wiss.) HILLGER.

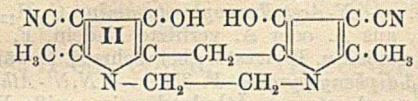
James Moir, *Farbe und Molekulargeometrie. V. Versuche zu einer entscheidenden Prüfung der Farbentheorien.* (IV. vgl. C. **1926**. I. 946.) Den Ableitungen liegen genaue Messungen der Absorptionsbanden in alkal. Lsg. bei Ggw. von Na-Sulfit einer Reihe von Sauerstoffderivv. des Anthracens (*Oxy-*, *Dioxy-*, *Trioxy-* u. *Tetraoxyanthracene*, *Oxy-* u. *Dioxyanthrachinone*), des Naphthalins (*Oxy-* u. *Dioxynaphthaline* u. *Oxy-* u. *Dioxynaphthochinone*) u. einiger *Sulfonsäuren* des *Anthracens* bzw. seiner Sauerstoffderivv. zugrunde. Die ursprüngliche Theorie des Vfs., nach der die Entfernung der Zentren der Sauerstoffatome in den Auxochromen für die Farbe maßgebend ist, muß verlassen werden. Die Hypothese wird dahin modifiziert, daß die Farbschwingungen (Farbenorbite des Vfs.) nicht von Auxochrom zu Auxochrom stattfinden, sondern von einem Auxochrom zu einem Kräftezentrum in der Nähe des Molekülzentrums. Für das *Anthracen* zeichnet Vf. ein von BRAGG abweichendes Modell, in dem die Brückenbindung als Teil eines DEWAR-INGOLD-Benzolkernes (Dreieckiges Prisma) erscheint; die Dimensionen errechnen sich zu 11,18 Å u. 6,00 Å. Ferner spricht Vf. die Meinung aus, daß die auffallenden Farben des *Alizarins* u. *Naphthazarins* auf der Tatsache beruhen, daß das Elektron um beide ortho-Sauerstoffe u. um das Dritte (Entfernte) kreist, so eine ovoide Orbite beschreibend, welche weiter ist, als die gewöhnliche Farbellipse. Die beiden angrenzenden Auxochrome wirken also, als ob ihre Kräfte summiert auf der halben Verbindungslinie wirksam wären, das Elektron berührt beide an ihrer

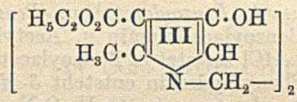
Außenseite. Bzgl. weiterer Anwendung der Theorie u. der Übereinstimmung berechneter u. gefundener Wellenlängen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 1809—23. Johannesburg, Governement Lab.) TAUBE.

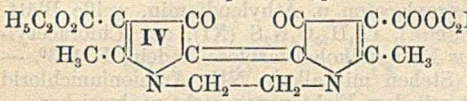
Erich Benary, *Über die Acylierung von N,N'-Äthylen-bis-[β-aminocrotonsäure]-derivaten und ähnlich konstituierten Verbindungen.* Mitbearbeitet von **Theodor Menke** und **Hermann Psille**. In einer Reihe früherer Arbeiten hat Vf. das Verh. des β-Aminocrotonsäureesters u. verwandter Verbb. untersucht u. dabei festgestellt, daß bei Einführung der Säurereste auf dem Wege der Kondensation der Aminoverbb. mit Säureestern u. Natriumäthylat allgemein N-Derivv. entstanden, während mit Säurechloriden je nach der Art der angewandten Aminoverbb. der Angriff bald am Kohlenstoff, bald am Stickstoff erfolgte u. gelegentlich auch C- u. N-Derivv. nebeneinander gebildet wurden. Die Neigung zur Bldg. von C- bzw. N-Derivv. hängt also ab von der Art des Substituenten X in den unters. Verbb. des Typus: $R \cdot C(NH \cdot R') : CH \cdot X$ ($X = COOC_2H_5$, $CONH_2$, CN, $COCH_3$; R u. R' = Alkyl, Aryl oder H). Substituenten am N erhöhen die Tendenz zur Bldg. von C-Derivv. Im Falle $X = COCH_3$ waren bisher nur N-Derivv. erhalten worden. Das bisher aus Analogiegründen mit dem α-Chloracetyl-β-aminocrotonsäureester auch als C-Deriv. betrachtete *Chloracetylacetylacetonamin* muß nunmehr als N-Deriv. aufgefaßt werden, denn es liefert mit alkoh. NH_3 *Chloracetamid* u. kein Oxypyrrol wie ersterer. Die Pyrrolrk. hat sich aber in allen Fällen als Kriterium für das Vorliegen wahrer C-Chloracetylderivv. bewährt. Die Bldg. eines O-Deriv. kommt nicht in Frage, weil Chloracetylacetylacetonamin mit KSH unter Sulfidbldg. ohne Abspaltung des Säurerestes reagierte. — Bei der Acylierung von *Formylacetonanil*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, u. *Formylacetophenonanil* glaubt Vf., O-Derivv. erhalten zu haben. Da bereits mit kalten alkal. Mitteln Abspaltung des Säurerestes unter Rückbldg. der Anile erfolgt, ist es wahrscheinlich, daß diese Säurederivv. sich von der Enolform der Anile: $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH : C(R) \cdot O \cdot Ac$, ableiten; immerhin wäre auch ein Angreifen der Acylreste am N unter Bldg. von Säurederivv. der Form: $C_6H_5 \cdot N(Ac) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, denkbar. — Um zu prüfen, ob hier auch der bisher beobachtete Unterschied im Verh. der Ester- u. Nitrilderivv. auftreten würde, wurden die Kupplungsprodd. aus *Äthylendiamin* mit *Acetessigester*, *Acetessigsäurenitril* u. *Acetylaceton* untersucht. *N,N'-Äthylen-bis-[β-aminocrotonsäureester]* u. das entsprechende Nitril lieferten ähnlich dem β-Aminocrotonsäureester C-Chloracetylderivv. (I, R = $COOC_2H_5$ bzw. CN); beide Chloracetylverbb. lassen sich in Pyrrole verwandeln. Dasjenige aus dem Nitril war sehr unbeständig, es wurde daher in Form seines Formaldehydkondensationsprod. (II) isoliert. Das aus dem Ester gewonnene Pyrrol (III) ist beständig, es ähnelt in seinen Rkk. denen des Pyrrols, das aus α-Chloracetyl-β-aminocrotonsäureester bereits früher erhalten worden ist (BENARY u. SILBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**. 1363 [1913]). Mit Eisenchlorid läßt es sich zu einer indigoiden Verb. (IV) oxydieren, mit HNO_2 lieferte es eine Isonitrosoverb. (V) bzw. ein Nitrimin. Die Chlorverb. I (R = $COOC_2H_5$) verhält sich auch sonst dem α-Chloracetyl-β-aminocrotonsäureester ähnlich; Behandeln mit KSH ergab unter Abspaltung von Äthylendiamin den gleichen Thiophenester (VI), Erhitzen über den Schmelzpunkt führt unter Abspaltung von *Chloräthyl* zu VII. — Behandelt man *N,N'-Äthylenbisdiacetonitril* (VIII) mit *Acetylchlorid*, so entsteht ein dem Chloracetylderiv. (I) entsprechendes C-Acetylderiv. Beweisend für seine Konst. ist sein Verh. gegenüber Phenylhydrazin, unter Abspaltung von *Äthylendiamin* entsteht IX; durch Verseifung der Nitrilgruppe wird *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure* gebildet. — Das Kupplungsprod. aus *Äthylendiamin* u. *Acetylaceton* wurde mit *Chloracetylchlorid* umgesetzt. Das erhaltene Chloracetylderiv. ist in der Zus. dem aus Acetessigester erhaltenen analog, im Verh. von jenem jedoch ganz verschieden. Der Chloracetylrest wird schon mit k. alkoh. HCl abgespalten; Pyrrolbldg. war weder mit alkoh. NH_3 noch mit alkoh. KOH nachweisbar. Das Hydroxylderiv. ist im Gegensatz zur Chlorverb. auffallend beständig. Erhitzen mit HCl unter Druck bewirkte völlige Zers., mit Phenylhydrazin war keine Einw. zu erzielen. Vff. schließen aus diesem Verh., daß in diesen Substanzen N-Derivv. vorliegen, die die Konst.: $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot N(Ac) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(Ac) \cdot C \cdot (CH_3) : CH \cdot COCH_3$ haben. — Auch *Benzoylchlorid* liefert ein solches N-Deriv., denn die Spaltung mit alkoh. HCl ergab *N,N'-Äthylenbisbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Das mit *Oxalesterchlorid* zu einem N-Deriv. gekuppelte *Benzoylacetonamin* ergibt ebenfalls sowohl mit Benzoylchlorid wie mit Acetylchlorid N-Derivv. — Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial geht hervor, daß C-Derivv. aus Verbb. der 2,3-

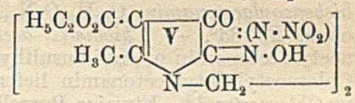
Diketone mit Basen vom Typus $R \cdot C(NH \cdot R') : CH \cdot X$ mit Säurechloriden nicht darstellbar sind, im Gegensatz zu den Substanzen, die an Stelle von X eine Ester-, Nitril- oder Säureamidgruppe enthalten. In Ermangelung der Bldg. von C-Chloracetylderivv. ist es also auch unmöglich, aus erstgenannten Verbb. Abkömmlinge des β-Oxypyrrols darzustellen.

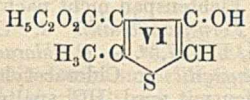
I $R \cdot C(CO \cdot CH_2 \cdot Cl) : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : (CO \cdot CH_2Cl) \cdot CR$

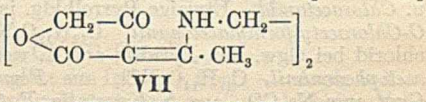




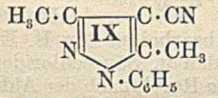








VIII $NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$



X $[CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 — / CO \cdot CH_2Cl]_2$

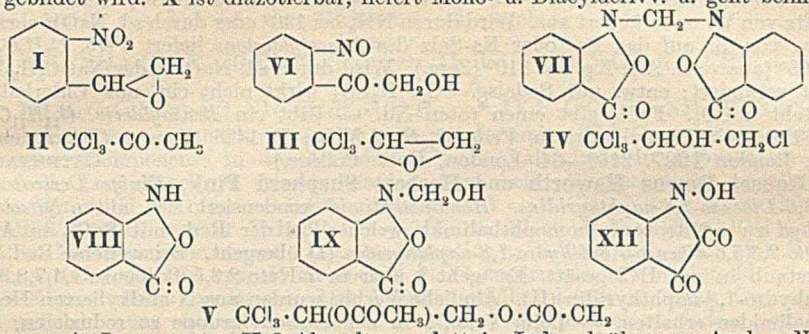
XI $S[CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3]_2$

Versuche. *N,N'-Äthylenbis-[β-amino-α-chloracetylcrotonsäureäthylester]*, $C_{18}H_{26}O_6N_2Cl_2$ (I, R = $COOC_2H_5$), aus *N,N'-Äthylenbis-[β-aminocrotonsäureäthylester]* u. *Chloracetylchlorid* in absol. Ä. bei Ggw. von Pyridin unter Eiskühlung, aus A. glänzende Nadeln, F. 124°. Mit alkoh. Kaliumsulfhydratlsg. verrührt, wird Äthylendiamin abgespalten, es entsteht *5-Thiotolen-3-oxy-4-carbonsäureäthylester*, weiche Nadeln, F. 64,5—66°. Erhitzen des Chlorids auf 140—150° bewirkt Abspaltung von Chloräthyl, es resultiert *α-Acetyltetronsäurebisäthylendiamid*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$ (VII), wl. in allen organ. Lösungsmm., aus viel Eg. krystallines Pulver, F. 290° (Zers.). — *1,1'-Äthylenbis-[3-oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureäthylester]*, $C_{18}H_{24}O_6N_2$ (III), aus der Chloracetylverb. mit einer gesätt. Lsg. von NH_3 in absol. A. bei 30—40°, aus W. oder A. weiche Nadeln, verkohlen zwischen 180—200°. Das erhaltene Prod. färbt den Fichtenspan intensiv rot, gibt mit alkoh. Eisenchloridlsg. eine dunkelrotbraune Färbung u. liefert in wss. KOH gel. mit Bleiacetat ein stickstofffreies Bleisalz. — *1,1'-Äthylenbis-5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester-2-indolindigo*, $C_{18}H_{20}O_6N_2$ (IV), aus dem Pyrrolcarbonsäureester (III) mit Eisenchlorid, roter Nd.; das mit A. ausgekochte Prod. verkohlt ab 200°. — *1,1'-Äthylenbis-[2-isonitroso-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester]*, $C_{18}H_{22}O_8N_4$ (V), aus dem Ester (III) mit Natriumnitrit, aus A., W. oder Aceton citronengelbe Prismen, F. 168° (Zers.). — *1,1'-Äthylenbis-[2-nitrimino-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäureäthylester]*, $C_{18}H_{20}O_{10}N_6$, aus V mit $NaNO_2$, aus W. krystallisiert die Substanz mit 2 Moll. Krystallwasser, hellbraune, glänzende Nadeln, zersetzen sich explosionsartig bei 198°. — *N,N'-Äthylenbisdiacetonitril*, $C_{10}H_{14}N_4$ (VIII), aus *Diacetonitril* u. *Äthylendiamin* in essigsaurer Lsg., aus A. seidenweiche Nadeln, F. 194—195°. — *N,N'-Äthylenbis-[α-chloracetyldiacetonitril]*, $C_{14}H_{16}O_2N_4Cl_2$ (I, R = CN), aus VIII mit Chloracetylchlorid bei Ggw. von Pyridin unter Eiskühlung, aus Eg. Nadeln, F. 220°. — *1,1'-Äthylenbis-[3-oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäurenitril]*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, aus I (R = CN) mit alkoh. NH_3; brauner amorpher Nd., gibt die Fichtenspanrk., zersetzt sich an der Luft. Mit Formaldehydlsg. wurde das *Formaldehyd-Kondensationsprod.*, $C_{15}H_{14}O_2N_4$ (II), hergestellt. — *N,N'-Äthylenbis-[α-acetyldiacetonitril]*, $C_{14}H_{18}O_2N_4$, aus N,N'-Äthylenbisdiacetonitril u. *Acetylchlorid*, aus A. weiche Nadeln, F. 230°. — Erwärmen mit A. u. *Phenylhydrazin* liefert *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäurenitril*, $C_{12}H_{11}N_3$ (IX), aus A. weiße Nadeln, F. 89—90°; 40—50-std. Kochen mit alkoh.-wss. KOH verseift zu der bereits von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1101 [1887]) beschriebenen *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. *N,N'-Äthylenbis-[N-chloracetylacetylacetonamin]*, $C_{16}H_{22}O_4N_2Cl_2$ (X), aus *Acetylacetonäthylendiamin* u. Chloracetylchlorid bei Ggw. von Pyridin aus A. Nadeln, F. 108°. — Verreiben von X mit KOH in A. unter Eiskühlung bewirkt Umwandlung zum *N,N'-Äthylenbis-[N-oxyacetylacetylacetonamin]*,

$C_{16}H_{24}O_6N_2$, aus A. weiße Nadeln, F. 275° (Zers.). — *N,N'-Äthylenbis-[N-benzoylacetylacetonamin]*, $C_{26}H_{28}O_4N_2$, aus Acetylacetonäthylendiamin u. *Benzoylchlorid*, aus A. silberglänzende Nadeln, F. 192°. Stehen mit alkoh. HCl bewirkt Spaltung in *Benzoesäure*, *Acetylaceton* u. *N,N-Äthylenbisbenzamid*, F. 247°. — *N-Benzoylbenzoylacetonamin*, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus *Benzoylacetonamin* u. Benzoylchlorid bei Ggw. von Pyridin, aus A. oder Ä. lange Nadeln, F. 114°; Stehen mit alkoh. HCl bewirkt Spaltung in *Benzamid*, *Benzoylaceton* u. *Benzoesäure*. — *N-Acetylbenzoylacetonamin*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus Benzoylacetonamin u. Acetylchlorid, aus A. oder Ä. verfilzte Nadeln, F. 101°; alkoh. HCl zersetzt in Benzoylaceton, Ammoniak u. Essigester; bei mehrstd. Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht *3-Methyl-1,3-diphenylpyrazol*, F. 335°. — *N,N'-Äthylenbisbenzoylacetonamin*, $C_{22}H_{24}O_2N_2$, aus Benzoylaceton u. Äthylendiamin, weiße Blättchen, F. 183°. — *Thiobis-[N-acetylacetonamin]*, $C_{14}H_{20}O_4N_2S$ (XI), aus Chloracetylacetylacetonamin u. Kaliumsulfhydrat, aus Methylalkohol farblose Nadeln, F. 123°. — Chloracetylacetylacetonamin liefert beim Stehen mit alkoh. NH_3 Ammoniumchlorid u. *Chloracetamid*. Etwaige Pyrrolbldg. ist mit dem Fichtenspan nicht nachweisbar. — *O-Chloracetylformylacetonanil*, $C_{12}H_{12}O_2NCl$, aus *Formylacetonanil* u. Chloracetylchlorid bei Ggw. von Pyridin, aus A. weiße Nadeln, F. 137,5°. — *O-Chloracetylformylacetophenonanil*, $C_{17}H_{14}O_2NCl$, aus *Formylacetophenonanil* u. Chloracetylchlorid bei Ggw. von Na_2CO_3, aus A. Krystalle, F. 144°; Kochen mit verd. HCl spaltet in *Acetophenon* u. *Anilin*. — *Formylacetophenonanilphenylhydrazon*, $C_{21}H_{19}N_3$, weiße Täfelchen, F. 225—226°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1826—36.) HILLGER.

F. Arndt, *Neuartige Synthesen mit Diazomethan*. Mitbearbeitet von **B. Eistert** u. **W. Partale**. Untersucht wurden die Rkk. von Aldehyden u. Säurechloriden mit *Diazomethan*. Es wird gezeigt, daß die bisher allgemeingültige Regel, nach der Aldehyde mit Diazomethan die entsprechenden Methylketone (SCHLOTTERBECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**. 2559 [1909]), Säurechloride mit Diazomethan ganz analog ω-Chlormethylketone ergeben, nicht allgemeingültig ist. Ausnahmen treten bei den o-Nitroverbb. zutage. So liefert *o-Nitrobenzaldehyd* mit Diazomethan zu einem kleinen Bruchteil *o-Nitroacetophenon* u. *o-Nitrophenylaceton*, als Hauptprod. der Rk. entsteht jedoch ein Isomeres des ersteren, das *o-Nitrophenyläthylenoxyd* („*Nitraldin*") (I). Da nur o-Nitrobenzaldehyd (nicht aber die m- u. p-Isomeren) in einer von der SCHLOTTERBECKschen Rk. abweichenden Weise reagieren, da ferner das Nitraldin beim Erhitzen Formaldehyd abspaltet, mit konz. H_2SO_4 unter Feuererscheinung verpufft u. durch milde Säurewrkg. in Stoffe übergeht, die keine NO_2-Gruppe mehr enthalten, glaubte man, daß es sich hierbei um einen Methylenäther handle. Daß dem Nitraldin die Struktur eines Äthylenoxyds zukommt, verrät sich durch seine Rkk. in alkal. Medium. In Pyridinlsg. gelingt die Anlagerung von HCl u. von Säurechloriden unter Bldg. von Chlorhydrin bzw. Chlorhydrinacylestern, die mit Alkali das Nitraldin zurückliefern; Parallelverss. mit *Epichlorhydrin* ergaben, daß man darin typ. Rkk. von Äthylenoxyden zu erblicken hat. Wird das Medium im geringsten sauer, so greift die NO_2-Gruppe in die Umwandlung ein. — Eine ähnliche Wrkg. wie die o-ständige NO_2-Gruppe dürften die im *Chloral* in der Nähe der Aldehydgruppe befindlichen drei Chloratome ausüben. Für das Prod. aus Chloral u. Diazomethan hatte SCHLOTTERBECK die Formel eines 1,1,1-Trichloracetons (II) aufgestellt. Da diese Verb. aber keine Ketonrkk. gibt, dagegen HCl zum Chlorhydrin IV addiert u. sich mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von $FeCl_3$ zu V vereinigt, also typ. Äthylenoxydrkk. zeigt, erteilen Vff. ihm die Formel eines *1,1,1-Trichlorpropylenoxyds-2,3* (III). Die an anderen Äthylenoxyden nicht beobachtete Abspaltung von Formaldehyd führt über mehrere Zwischenstufen: Milde Einw. von Säuren führt I in das isomere *o-Nitrosobenzoylcarbinol* (VI) über. Bei weiterer Säureeinw. wird Formaldehyd abgespalten unter Bldg. von *Methylenbis-benzisoxazolon* (VII). Das Benzoylcarbinol ist gegen Erhitzen für sich u. mit verd. Säure beständig; die Abspaltung von Formaldehyd ist aber auch keine direkte Rk. der Ketolseitenkette, denn dann würde sie zu o-Nitrosobenzaldehyd führen, dieser geht aber weder für sich in das isomere Benzisoxazolon (VIII) über, noch liefert er mit Säure u. Formaldehyd Derivv. des Benzisoxazolons. Nach Ansicht der Vff. soll die Umwandlung dadurch zustande kommen, daß die ganze Gruppe CH_2OH vom Kohlenstoff an den Stickstoff springt, unter Bldg. von IX. Auch aus VIII u. Formaldehyd ist IX zu erhalten; beim Erwärmen von IX mit verd. Säure entsteht VII + Formaldehyd, was durch Kondensation von IX mit dem infolge Dissoziation vorhandenen VIII zu erklären ist. Wird die Dissoziation durch überschüssigen Formaldehyd verhindert, so erfolgt aus VI die Bldg. von IX. — Die Richtigkeit der für das o-Nitroso-

benzoylcarbinol angenommenen Strukturformel wurde bewiesen durch Red. der NO-Gruppe zur NH_2-Gruppe mittels Hydrazincarbonat, wobei *o-Aminobenzoylcarbinol* (X) gebildet wird. X ist diazotierbar, liefert Mono- u. Diacylderivv. u. geht beim Er-



wärmen mit Lauge unter H_2O-Abspaltung glatt in Indoxyl über. — Auch *o-Nitrobenzoylchlorid* verhält sich gegen Diazomethan anders als andere Säurechloride. Neben geringen Mengen von *ω-Chlor-o-nitroacetophenon* entsteht hauptsächlich *ω-Diazo-o-nitroacetophenon* (XI). Einw. von verd. Säure auf XI bewirkt statt des erwarteten o-Nitrobenzoylcarbinols, wiederum durch Eingreifen der NO_2-Gruppe, die Bldg. von *N-Oxyisatin* (XII), das dadurch zum ersten Male in bequemer Weise zugänglich wird. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1099—1101. Breslau.) HILLGER.

Frederick Daniel Chattaway und **William Gerald Humphrey**, *1-Phenyl-4-amino-5-ketopyrazolin-3-carbonsäure.* Die Darst. der genannten Verb. $C_{10}H_9O_3N_3$ (I) erfolgt durch Red. von 1-Phenyl-4,5-diketopyrazolin-3-carbonsäure-4-phenylhydrazon mit der theoret. Menge Na-Amalgam in alkal. Lsg.; die Säure wird durch SO_2 gesätt., $2^1/_2$%ig. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Krystallin., F. 225° (Zers.), swl. in W., Ä., wl. in sd. A., Bzl., Chlf. Trocken ziemlich beständig; zers. sich beim Liegen. Die Lsgg. bräunen sich an der Luft rasch. $C_{10}H_9O_3N_3 \cdot HCl$, Prismen; zers. sich von 160° an; wird beim Liegen langsam violett. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_4N_3$. Prismen aus Essigsäure, F. 216°. — *O,N-Dibenzoylderivat*, $C_{24}H_{17}O_5N_3$. Prismen aus Essigsäure, F. 205°. —

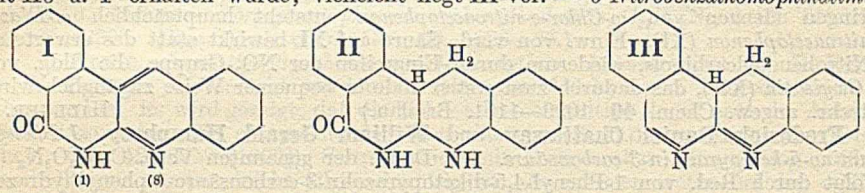
$C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot CO_2H$
I $OC—CH \cdot NH_2$

Geht beim Kochen mit 1%ig. alkoh. HCl über in *1-Phenyl-4-benzoylamino-5-ketopyrazolin-3-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{17}O_4N_3$, gelbe Prismen, F. 195°. — I entsteht auch bei der teilweisen Red. von Anhydrodiketobernsteinsäurephenylosazon; mit Na-Amalgam (unter intermediärer Bldg. von Aminobernsteinsäurephenylhydrazon); vollständige Red. dieser Verb. liefert zwei stereoisomere *Diaminobernsteinsäuren.* — *1-Phenyl-4-oximino-5-ketopyrazolin-3-carbonsäure*, $C_{10}H_7O_4N_3$. Aus 1-Phenyl-5-ketopyrazolin-3-carbonsäure mit HNO_2. Rote Prismen, F. 209°. Geht bei der Red. mit Na-Amalgam in I über. — *1-Phenyl-4,5-diketopyrazolin-3-carbonsäure-4-p-bromphenylhydrazon*, $C_{16}H_{11}O_3N_4Br$, entsteht bei der Einw. von Brom auf 1-Phenyl-4,5-diketopyrazolin-3-carbonsäure-4-phenylhydrazon oder aus 1-Phenyl-5-ketopyrazolin-3-carbonsäure u. diazotiertem p-Bromanilin. Gelbe Prismen aus Essigsäure, F. 258° (Zers.). Gibt bei der Red. I u. *p-Bromanilin* (F. 63°, Acetylverb. F. 167°). — *Ester des 1-Phenyl-4,5-diketopyrazolin-3-carbonsäure-4-phenylhydrazons*: *Methylester*, $C_{17}H_{14} \cdot O_3N_4$. Aus Anhydrodiketobernsteinsäurephenylosazon mit methylalkoh. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 138°. — *Äthylester*, F. 153°. — *n-Propylester*, $C_{19}H_{18}O_3N_4$. Tiefgelbe Prismen aus Essigsäure, F. 116,5°. — *n-Butylester*, $C_{20}H_{20}O_3N_4$. Gelbe Prismen, F. 117°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2133—39. Oxford, Queens College.) OSTERTAG.

John Norman Collie und **Louis Klein**, *Die Einwirkung von Brom auf Dimethylpyron.* Bei Einw. molekularer Mengen in Chlf. entsteht außer Dimethylpyronhydrobromid das orangefarbene *Perbromid* $C_{14}H_{17}O_4Br_3$, wahrscheinlich von chinhydronartiger Konst. (von HANTZSCH u. DENSTORFF [LIEBIGS Ann. **349**. 39; C. **1906**. II. 1197] beschrieben). Bei kurzer Einw. von W. entstehen geringe Mengen einer gelben, öligen *Verb.* $C_7H_6O_2Br_2$. Beim Erhitzen von $C_{14}H_{17}O_4Br_3$ entweicht HBr, der kohlige Rückstand l. sich zum größten Teil in W. u. besteht hauptsächlich aus Dimethylpyron-HBr; es hinterbleibt ein gelbes, Br-haltiges Öl. — Aus 1 Mol. Dimethylpyron u. 2 Moll. Brom in Chlf. entsteht die *Verb.* $C_7H_6O_2Br_2$ von FEIST u. BAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3562; C. **1905**. II. 1676). Gibt mit W. Bromaceton, mit h. Natriumäthylatlsg.

tiefrote Färbung. — Bei Einw. von überschüssigem Brom auf Dimethylpyron ohne Lösungsm. entsteht *Verb.* $C_7H_4O_2Br_4$, Nadeln aus Acetanhydrid, F. 229°; wird durch Na in sd. Bzl. nicht verändert; fällt aus den Lsgg. in w. konz. H_2SO_4 oder HNO_3 auf Zusatz von W. unverändert aus. Wird durch NH_3 bei 140° oder durch sd. NaOH zers. — Einw. von Br auf das Ba- oder Na-Salz des *Diacetylacetons* liefert *Verb.* $C_7H_7O_3Br$, F. 106° (aus verd. A.); Kp. ca. 310° (Zers.). Wird durch sd. NaOH oder $NaOC_2H_5$-Lsg. nicht verändert; entw. mit Sodalsg. CO_2; H_2SO_4 wirkt nicht ein, mit Chlorkalklsg entsteht $CaCO_3$. $FeCl_3$ gibt einen roten Nd. — Gibt ein *Benzoylderiv.* $C_{14}H_{11}O_4Br$ (F. 112°), mit Phenylhydrazin *Verb.* $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$, F. 142° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2162—64. London, Univ. College.) OSTERTAG.

Robert Downs Haworth und **Herbert Shepherd Pink**, *Einige Derivate des 2,3,5,6-Dibenzo-1,8-naphthyridins. Homophthalimid* kondensiert sich mit *o-Nitrobenzaldehyd* zu o-Nitrobenzalhomophthalimid, welches bei der Red. mit $SnCl_2$ in A. in *7-Keto-2,3,5,6-dibenzo-7,8-dihydro-1,8-naphthyridin* (I) übergeht. Bei weiterer Red. mit Zinkstaub in mit HCl gesätt. Eg. geht I über in 7-Keto-2,3,5,6-dibenzo-1,4,7,8,9,10-hexahydro-1,8-naphthyridin (II). Ähnliche Verbb. wurden aus N-aralkylierten Homophthalimiden erhalten. — Beim Vers., I in der Carbonylgruppe zu reduzieren, entstand eine Base, die auch aus I durch Einw. von $POCl_3$ u. PCl_5 u. Red. der Cl-Verb. mit HJ u. P erhalten wurde; vielleicht liegt III vor. — *o-Nitrobenzalhomophthalimid,*



$C_{16}H_{10}O_4N_2$. Aus Homophthalimid u. o-Nitrobenzaldehyd in sd. Pyridin mit etwas Piperidin. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 236°. Meist wl. — Analog entstehen *o-Nitrobenzal-N-β-phenyläthylhomophthalimid,* $C_{24}H_{18}O_4N_2$, gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 146°, u. *o-Nitrobenzal-N-β-piperonyläthylhomophthalimid,* $C_{25}H_{18}O_6N_2$, gelbe Nadeln aus Pyridin F. 176°. — *7-Keto-2,3,5,6-dibenzo-7,8-dihydro-1,8-naphthyridin,* $C_{16}H_{10}ON_2$ (I). Aus o-Nitrobenzalhomophthalimid mit $SnCl_2$ in A. durch Sättigen mit HCl u. Erhitzen auf dem Wasserbad. Sehr schwach gelbe Nadeln aus Eg., F. 246—247°. Fast unl. in W., Ä., A., Bzl., wl. in h. Chlf., l. in h. Eg., Pyridin. $NaC_{16}H_9ON_2$. Hellgelbe Tafeln aus W. — Analog entstehen *7-Keto-8,β-phenyläthyl-2,3,5,6-dibenzo-7,8-dihydro-1,8-naphthyridin,* $C_{24}H_{18}ON_2$, fast farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 220°, u. *7-Keto-8-β-piperonyläthyl-2,3,5,6-dibenzo-7,8-dihydro-1,8-naphthyridin,* $C_{25}H_{18}O_3N_2$, schwach gelbe Nadeln aus Eg., F. 217°. — *7-Keto-2,3,5,6-dibenzo-1,4,7,8,9,10-hexahydro-1,8-naphthyridin,* $C_{16}H_{14}ON_2$ (II). Aus o-Nitrobenzylhomophthalimid oder I in Eg. durch Sättigen mit HCl u. Erhitzen mit viel Zinkstaub. Nadeln aus Methyläthylketon, F. 250°. Leichter l. als I. Gibt ein amorphes Nitrosamin. $C_{16}H_{14}ON_2 \cdot HCl$. Nadeln. Zers. bei 270°. *Pikrat,* $C_{16}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 270°. — Analog wurden erhalten: *7-Keto-8-β-phenyläthyl-2,3,5,6-dibenzo-1,4,7,8,9,10-hexahydro-1,8-naphthyridin,* $C_{24}H_{22}ON_2$, Nadeln aus A., F. 217°, u. *7-Keto-8-β-piperonyläthyl-2,3,5,6-dibenzo-1,4,7,8,9,10-hexahydro-1,8-naphthyridin,* $C_{25}H_{22}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 211°. — *2,3,5,6-Dibenzo-4,9-dihydro-1,8-naphthyridin,* $C_{16}H_{12}N_2$ (III). Man erhitzt I mit PCl_5 u. $POCl_3$ auf 180° u. reduziert das Prod. mit P u. HJ (D. 1,7) bei 160—170°. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 232°. Wl. in Ä., PAe., Bzl., ll. in Chlf., Eg. Die fast farblose Lsg. in A. fluoresciert violett. $C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Schwach gelbe Nadeln aus W. Zers. sich von 240° an. Die Base gibt kein Nitrosamin oder Acetylderiv. u. ist nicht weiter reduzierbar. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2345—49. Oxford u. Newcastle on Tyne.) OSTERTAG.

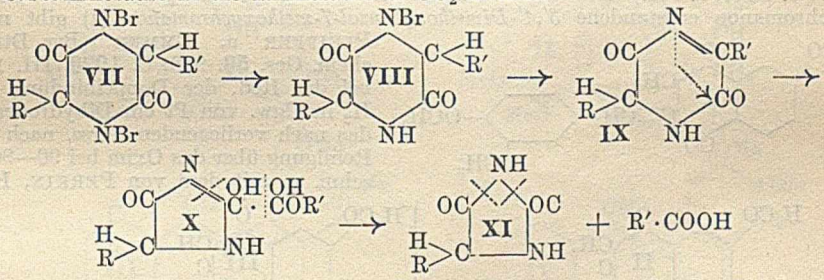
Stefan Goldschmidt, Egon Wiberg, Friedrich Nagel und **Karl Martin**, *Über Proteine.* IV. (III. vgl. S. 92.) Die früher (GOLDSCHMIDT u. STEIGERWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 1346; C. **1925**. II. 1169) beobachtete Stabilität der NH·CO-Bindung offener Polypeptidketten gegenüber NaOBr ließ sich auch am *Benzoylleucylglycin* u. an den beiden Diastereoisomeren des *Benzoylleucylalanylglycins* feststellen. Schon die Überführung einer Aminosäure in die zugehörige Carbaminosäure nach SIEGFRIED genügt, um den Eingriff von NaOBr zu ermöglichen. Bei Wegfall der Acylierung erfolgt der Eingriff des NaOBr nur an der freien Aminogruppe u. zwar

bei alkal. u. saurer Rk. in verschiedener Weise. Beim neutralen Abbau der Dipeptide wurde die dem Dipeptid entsprechende Ketosäure erhalten, aus *Valylglycin*: *2-Methyl-3-ketobutyrylglycin*, aus *Leucylglycin*: *2-Methyl-4-ketovalerylglycin*. Der Reaktionsverlauf erhellt aus dem mit den Formeln I—IV gegebenen Schema.

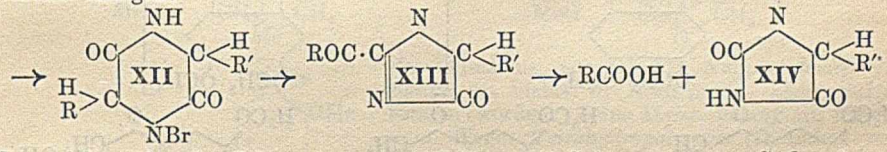
$$\mathbf{I}\ R\cdot CH\cdot(NH_2)\cdot CO\cdot N\cdot CH(R')CO_2H \xrightarrow{2\,HOBr} \mathbf{II}\ R\cdot CH(NBr_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(R')CO_2H$$

$$\xrightarrow{-HBr} \mathbf{III}\ R\cdot C\cdot(:NBr)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(R')\cdot CO_2H \xrightarrow{H_2O} \mathbf{IV}\ R\cdot C(O)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(R')CO_2H.$$

Der alkal. Abbau verwandelt die Aminosäure mit der freien NH_2-Gruppe in das Nitril, die andere Komponente in die Aminosäure, z. B. Valylglycin in *Isobutyronitril* u. Glykokoll; Leucylglycin in *Isovaleronitril* u. Glykokoll. Wahrscheinlich zerfällt das Zwischenprod. **III** des obigen Schemas zunächst in $\mathbf{V} = R\cdot CH(:NBr)$ u. $\mathbf{VI} = HOOC\cdot NH\cdot CHR'\cdot COOH$, worauf **V** in $R\cdot CN + HBr$ u. **VI** in $H_2N\cdot CHR'\cdot COOH + CO_2$ zerfällt. Macht man die neutrale Lsg. des Dipeptids nach Verbrauch von 1 Mol. KOBr alkal., so führt die Rk. von **III** an über **V** u. **VI** zu den gleichen Endprodd. wie bei unmittelbarer alkal. Oxydation. Das Verh. gegenüber KOBr in alkal. Lsg. eignet sich vielleicht zum stufenweisen Abbau längerer Polypeptidketten, indem zunächst die endständige Aminosäure als mit Ä. extrahierbares Nitril losgelöst wird, indes die verbleibende Carbaminosäure nach ihrer Zers. erneuter Einw. von KOBr unterworfen werden kann, worauf sich die nächstfolgende Aminosäure als Nitril abspaltet. Bei der Einw. von KOBr auf Aminosäuren entstehen die um ein C-Atom ärmeren Nitrile unabhängig von der Alkalikonz. Setzt man nur 1 Mol. KOBr zu, so läßt sich als Zwischenprod. mit Ä. das Bromimin $R\cdot CH(:NBr)$ extrahieren, welches mit Alkali in das Nitril übergeht u. mit KJ in Aldehyd, RCHO u. NH_3 zerfällt. Glokokoll liefert in alkal. Lsg. unter Verbrauch von 3 Moll. KOBr HOCN, welches bei neutraler Rk. unter Verbrauch von weiteren 1,5 Mol. NaOBr in NH_3 u. CO_2 zerfällt. Diketopiperazine bilden beim Abbau in neutraler Lsg. ein Dibromadditionsprod. Aus *Alaninanhydrid* entsteht *N-Dibromalaninanhydrid*, $C_6H_8N_2Br_2O_2$, aus *Leucinanhydrid N-Dibromleucinanhydrid*, $C_{12}H_{22}O_2N_2Br_2$. Beim alkal. Abbau entsteht aus Alaninanhydrid: Alanin, CH_3CO_2H, u. NH_3, aus Leucinanhydrid: Leucin u. Valeriansäure, aus *Leucylglycinanhydrid*: *Isobutylhydantoin* u. Valeriansäure. Die Rk. verläuft wahrscheinlich entsprechend dem durch die Formeln **VII** bis **XI** ausgedrückten Schema, wobei die Stufe **XI** in einzelnen Fällen, wie z. B. beim Alaninanhydrid, unbeständig ist u. über die Carbaminosäure in die Aminosäure u. CO_2 zerfällt.



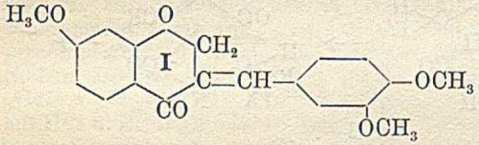
Bei unsymmetr. Diketopiperazinen kann die Aufspaltung entsprechend nachfolgendem Schema erfolgen:

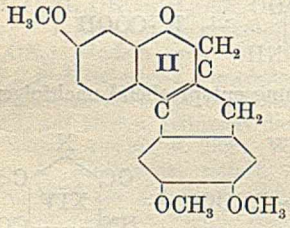


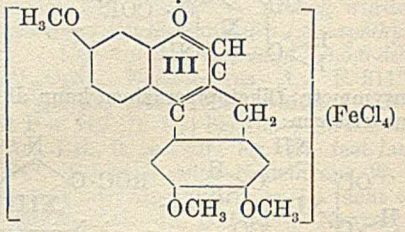
Es zerfallen also die Diketopiperazine in die um 1 C-Atom ärmeren Carbonsäuren u. in Aminosäuren. *Sarkosinanhydrid* u. *N-Dibenzoyldiketopiperazin* reagieren nicht mit NaOBr, dagegen *o-o'-Dibenzyldiketopiperazin* (KARRER u. GRÄNACHER, Helv. chim. Acta **6**. 1108; C. **1924**. I. 485). Der Pyrrolidinring — Pyrrolidincarbonsäure u. Pyrrolidincarbonsäureäthylester — wird nicht angegriffen, auch nicht die Hydantoine. Die Angreifbarkeit durch ein KOBr ist also eine typ. Eigenschaft der Diketopiperazine. Beim Abbau von *Eieralbumin* mit $^1/_{10}$-n. alkal. KOBr-Lsg. erfolgt Ab-

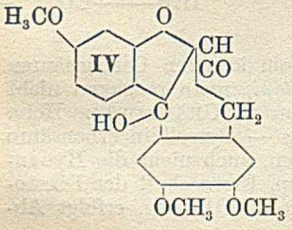
scheidung einer kryst. *Verb.* $C_2Br_6SO_2$ mit 2 aktiven Br-Atomen. Aus dem Filtrat erhält man nach Zerstörung des KOBr mit H_2O_2 durch Ä.-Extraktion *Essig-, Bernstein-* u. *Benzoesäure.* Weitere Mengen organ. Substanz, worunter auch Bernsteinsäure, lassen sich mit Essigester u. A. extrahieren. Aus der Versuchslsg. ließen sich mit Ä. verschiedene Nitrile extrahieren u. daraus Valeronitril im Gemisch mit seinem Br-Prod. abtrennen. 200 g Albumin gaben 7 g Nitrile, hiervon 2,5 g Valeronitril, 5,3 g CH_3CO_2H, 2 g Bernsteinsäure u. Benzoesäure. Unterbricht man den alkal. Abbau nach 1 Stde., so findet man nur spurenweise Nitrile, diese entstehen also in einer späteren Reaktionsphase. Die nachgewiesenen Säuren entstammen zykl. Verbb., wahrscheinlich Diketopiperazinen, da sie beim Abbau von Polypeptiden nicht entstehen. Die Muttersubstanz der Essigsäure wäre demnach Alanin, der Benzoesäure: Phenylaminoessigsäure (?), der Bernsteinsäure: Glutaminsäure. In der Reaktionsfl. finden sich 20% des Gesamt-N als NH_3, davon 30—50% frei u. 50—70% erst durch Kochen mit NaOH abspaltbar. — *2-Methyl-4-ketovalerylglycin* entsteht bei Einw. von KOBr auf Leucylglycin bei neutraler Rk. u. wird der Lsg. nach Zerstörung des KOBr mit H_2O_2 durch Ä. entzogen. Allmählich erstarrender Sirup, ll. in allen organ. Lösungsmm. — *Phenylhydrazon,* $C_{14}H_{19}O_3N_3$, sll. in A. u. Eg., wl. in Ä., unl. in W. Glänzende, gelbe Nadeln aus A. u. W., F. 200°. — *2-Methyl-3-ketobutyrylglycin,* Bldg. beim Abbau von Valerylglycin, isoliert als *Phenylhydrazon,* $C_{13}H_{17}O_3N_3$, Krystalle aus Bzl., F. 152°. — *N-Dibromalaninanhydrid,* $C_6H_8N_2O_2Br_2$, scheidet sich nach Einw. von KOBr auf eine wss. Lsg. von Alaninanhydrid bei 0° bei essigsaurer Rk. ab. Gelbes, unbeständiges Pulver, Zers. bei 110°, verpufft beim Überhitzen, oxydiert HJ unter Bldg. von Alaninanhydrid. — *N-Dibromleucinanhydrid.* Gelber Nd., Zers. bei 134°, spaltet mit A. Br unter Rückbldg. von Leucinanhydrid. — *Verb.* $C_2Br_6SO_2$. Die aus der Reaktionsfl. abgeschiedenen haarfeinen Krystalle werden nach 4 Stdn. bei 0° aus Chlf. umkrystallisiert, F. 134°, ll. in Ä. u. Bzl., weniger ll. in A., swl. in Lg. Ausbeute 4 g aus 200 g Albumin. Mit HJ in alkoh.-wss. Lsg. werden 2 Atome Br reduziert Das mit Chlf. extrahierte Reduktionsprod. bildet Krystalle vom F. 161—162°. Ausbeute 1,5 g aus 3 g. — *Glyoxalosazon,* $C_{14}H_{14}N_4$, F. 169°, Bldg. aus dem in W. l. Teil des Ä.-Extraktes von 200 g mit KOBr abgebautem Albumin. Ausbeute 1 g. (Liebigs Ann. **456**. 1—38. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Guggenheim.

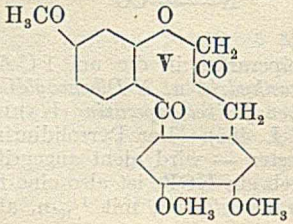
P. Pfeiffer und **H. Oberlin**, *Über die Synthese eines Trimethyl-anhydro-brasilins.* V. Mitt. *zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage.* (IV. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 1947; C. **1926**. I. 102.) Das durch Kondensation des Vanillinmethyläthers mit 7-Methoxychromanon entstandene *3',4'-Dimethoxybenzal-7-methoxychromanon* (I) gibt nach Pfeiffer u. Emmer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**. 948; C. **1920**. III. 196) bei der Red. der Doppelbindung mit H_2 in Ggw. von Pt ein Dihydroderiv., das nach vorliegenden Verss. nach der Reinigung über das Oxim bei 90—90,5° schm. u. mit dem von Perkin, Ray

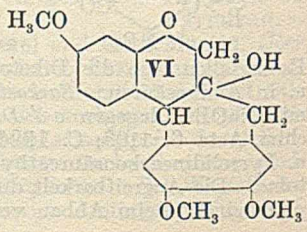








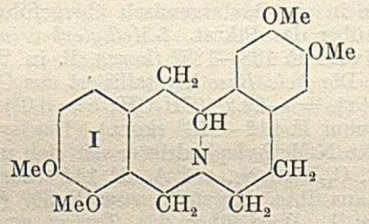


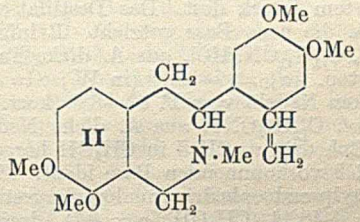


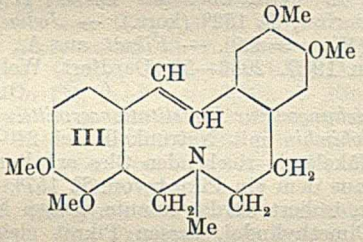
u. ROBINSON (Journ. chem. Soc., London **1926**. 941; C. **1926**. II. 586) aus **I** durch Red. mit H_2 in Ggw. von Pd erhaltenen Prod. nicht ident. ist. — Beim Erwärmen des Dihydroderiv. in Bzl. mit P_2O_5 tritt Wasserabspaltung ein unter Bldg. von *Trimethylanhydrobrasilin* (**II**). Die Oxydation dieser Verb. mit Eisenchloridhydrat in Eg. liefert das *Trimethylisobrasileinsalz* (**III**) (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, Journ. chem. Soc., London **93**. 1150; C. **1908**. II. 609; CRABTREE, ROBINSON, Journ. chem. Soc., London **113**. 872; C. **1919**. I. 954). Der direkte Vergleich von **II** mit *Trimethyldesoxybrasilon*, $C_{19}H_{18}O_4$ (vgl. GILBODY, PERKIN, Journ. chem. Soc., London **81**. 1046; C. **1902**. II. 748; HERZIG, POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2166; C. **1905**. II. 334) ergab die Identität beider Verbb. Die Bldg. von Trimethyldesoxybrasilon ist nun einfach zu verstehen, wenn man für das *Trimethylbrasilon*, welches nach PERKIN Formel **IV** besitzt, auch die tautomere Formel **V** in Betracht zieht. Eine Verb. dieser Formel **V** nimmt PERKIN als Zwischenprod. bei der Oxydation des Trimethylbrasilins **VI** an.

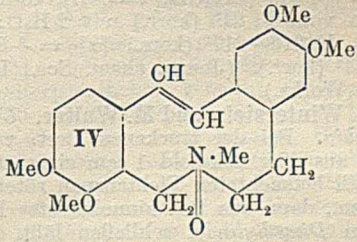
V e r s u c h e. *3',4'-Dimethoxybenzyl-7-methoxychromanon*, $C_{19}H_{20}O_5$, nach PFEIFFER, EMMER (l. c.). Nadeln (aus Lg.), F. 90—90,5°. *Oxim*, $C_{19}H_{21}O_5N$, Nädelchen (aus wenig A.), F. 143,5—144,5°. Unl. in k. u. w. W., l. in Ä. u. A. — Nach dem Kochen von **I** in Bzl. mit P_2O_5 resultiert *Trimethylanhydrobrasilin*, $C_{19}H_{18}O_4$ (**II**), fast farblose Nädelchen (aus A.). F. 167—170° (Zers.). Ausbeute 43% d. Th. Ll. in Chlf. Löst sich in konz. H_2SO_4 zu einer dunkelorangefarbenen Fl., die beim Erwärmen gelbe Fluorescenz zeigt. Mit starker HNO_3 entsteht eine purpurrote Lsg. — Beim Kochen von **II** mit einer verd. Lsg. von Eisenchloridhydrat in Eg. schlägt die anfänglich karminrote Färbung in Rotbraun um unter Abscheidung des *Eisenchloriddoppelsalzes des Trimethylisobrasileinchlorids*, $C_{19}H_{17}O_4Cl_4Fe$ (**III**). Rotbraune Nädelchen (aus eisenchloridhaltigem Eg.). Dunkeln bei 180°. F. 205—212° (Zers.). Ident. mit der Verb. von ENGELS, PERKIN, ROBINSON (l. c.) u. von CRABTREE, ROBINSON (l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2142—48. Bonn, Univ.) BEREND.

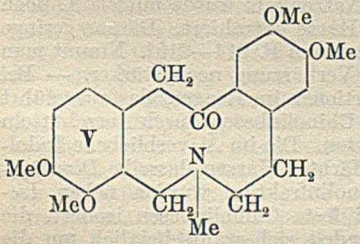
Robert Downs Haworth, Joseph Blake Koepfli und **William Henry Perkin jr.**, *Die Umwandlung von Palmatin in sein Kryptopin-Analogon* (*Kryptopalmatin*). (Vgl. Journ. chem. Soc., London **1927**. 548; C. **1927**. I. 2911.) Das Kryptopin-Analogon











des Palmatins, von den Vff. *Kryptopalmatin* genannt, ist bisher in Naturprodd. nicht aufgefunden worden. Seine Darst. gelang auf folgendem Wege: *Tetrahydropalmatin* (**I**) liefert mit Jodmethyl die α- u. β-Modifikationen des Jodmethylats, die mit methylalkoh. KOH das *Anhydromethyltetrahydropalmatin B* (**II**) liefern. Seine Konst. ergibt sich daraus, daß es von CH_3OH oder Chloroform nicht verändert wird, u. daß sein Hydrochlorid durch h. verd. HCl nicht in Tetrahydropalmatinchlormethylat zurückverwandelt

wird. Führt man Tetrahydropalmatinjodmethylat mittels Ag_2O zunächst in die entsprechende quartäre Base über, so erhält man beim Erhitzen im Vakuum neben großen Mengen von **II** auch das isomere *Anhydromethyltetrahydropalmatin A* (**III**), das bei Einw. von h. verd. HCl wieder in Tetrahydropalmatinmethochlorid übergeht. Das *Hydrochlorid des Aminoxyds* (**IV**) liefert beim Erwärmen mit Eg. u. HCl *Kryptopalmatin* (**V**), das wie Kryptopin mit H_2SO_4 eine charakterist. rotviolette Färbung gibt.

Versuche. *Tetrahydropalmatin-α-jodmethylat*, $C_{22}H_{28}O_4NJ$, aus W. Prismen vom F. 230°, Krystallwasserhaltig, ll. in W. — *Tetrahydropalmatin-β-jodmethylat* aus W. dicke Prismen vom F. 266° (Zers.). Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus CH_3OH. — *Tetrahydropalmatin-α-chlormethylat*, Syrup ll. in A., — *Tetrahydropalmatin-β-methochlorid*, aus W. Prismen vom F. 250° (Zers.). — *Anhydromethyltetrahydropalmatin B* (**II**), $C_{22}H_{27}O_4N$, aus den vorst. Verbb. mit 10%ig. methylalkoh. KOH 2 Stdn. bei 100°. Aus Ä. Prismen vom F. 115—116°, swl. in PAe. *Hydrochlorid*, aus W. Nadeln vom F. 210° (Zers.) mit Krystallwasser, von denen 1 Mol. noch bei 110° festgehalten wird. — *Anhydromethyltetrahydropalmatin A* (**III**), $C_{22}H_{27}O_4N$, aus *Tetrahydropalmatinmethohydroxyd* bei 100° im Vakuum. Trennung vom Isomeren **II** durch fraktionierte Krystallisation aus Ä., aus dem sich **III** zuerst ausscheidet. Nadeln vom F. 130—132°. Bei seiner Behandlung mit einer äth. Lsg. von Benzopersäure nimmt die Fl. über Nacht grünlichgelbe Farbe an, ohne daß sich das *Aminoxyd* **IV** ausscheidet. Es kann dem Ä. mit sehr verd. HCl entzogen werden. Das Hydrochlorid ist wl. in W. Prismen vom F. 198—200° (Zers.). — *Kryptopalmatin* (**V**), $C_{22}H_{27}O_5N$, aus dem Hydrochlorid von **IV** durch 2 Min. langes Kochen in Eg. u. konz. HCl. Aus Ä. Prismen vom F. 148—150°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2261—65. Oxford, Dyson Perkins Lab.; New Castle-on-Tyne, Univ., Armstrong Coll.) Ohle.

Sydney Smith, *l-Methylephedrin, ein Alkaloid aus Ephedraarten.* Aus der chines. Droge Ma Huang hat Vf. ein neues Alkaloid isoliert, daß sich mit *l-N-Methylephedrin* ident. erwies. — Zur Gewinnung desselben wurden die soweit wie möglich von l-Ephedrin u. d-Pseudoephedrin befreiten Rückstände der Ephedrinfabrikation unter vermindertem Druck dest. Das Destillat wurde in ein Oxalatgemisch übergeführt, aus dem A. die neue Base entzieht. Reinigung über das Pikrat. *l-Methylephedrinhydrochlorid*, $C_{11}H_{17}ON$, HCl, aus A. dicke Tafeln vom F. 188—189° (korr.), ll. in W., wl. in Aceton. $[\alpha]_D = -29,8°$ (in W.; c = 4,6). Die *freie Base* krystallisiert aus CH_3OH in dicken Nadeln vom F. 87—88° (korr.) u. $[\alpha]_D = -29,2°$ (CH_3OH; c = 3,0°). *Jodmethylat*, $C_{12}H_{20}ONJ$, aus A. dicke Nadeln vom F. 212—213° (korr.). Das synthet. aus l-Ephedrin u. CH_3J in CH_3OH hergestellte N-Methylephedrin erwies sich mit der natürlich vorkommenden Base ident. *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_8N_4$, aus A., F. 144° (korr.). — d-Methylpseudoephedrin analog dargestellt, aus PAe. Krystalle vom F. 30° (korr.), $[\alpha]_D = +48,1°$ (CH_3OH, c = 4,7), durchweg ll. Wird über das *Tartrat* gereinigt, Nadeln vom F. 84° (korr.) mit $2\,H_2O$; wasserfrei, F. 152° (korr.). — *Jodmethylat*, aus A., F. 216—217° (korr.) $[\alpha]_D = +34,7°$ (W., c = 2,9). — *Pikrat*, aus A., F. 152 bis 153° (korr.). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2056—59. Dardfort, Wellcome, Chem. Works.) Ohle.

E. Winterstein und **M. Walter**, *Untersuchungen zur Konstitutionsermittelung von Yohimbin.* Bei der trockenen Dest. von *Yohimbin* mit Natronkalk bei 240—250° wurde aus 20 g Alkaloid 1 ccm eines stark fäkalartig riechenden Öles erhalten, daß mit HCl befeuchteten Fichtenspan rötet, u. aus dem ein Pikrat vom F. 157°, zuerst aus Bzn., dann aus Bzl. zinnoberrotes Pulver, isoliert werden konnte, dessen N-Geh. auf ein *Dimethylindol* schließen läßt. 2,3-Dimethylindol, dessen Pikrat gleichfalls bei 157° schm., liegt jedoch nicht vor. Aus dem Natronkalk wurde mittels Ä. noch 3 g Basen in Form gelber mit Nadeln durchsetzter Harze extrahiert. Daraus geringe Mengen eines *Pikrats*, aus Aceton kleine gelbe Prismen vom F. 214—215°. Nimmt man die Natronkalkdestillation bei 300° vor, so ist die Verharzung noch stärker. — Bei der Zn-Staubdest. des Yohimbins, die in kleinen Portionen im Reagenzglas ausgeführt wurde, erhielten Vff. ein Basengemisch, aus dem die Chinolinbasen durch Ausschütteln der äth. Lsg. mit verd. HCl abgetrennt werden konnten. Die im Ä. verbliebene Indolfraktion lieferte bei der Aufarbeitung neben starkgefärbten Harzen dasselbe *Dimethylindol* wie die Natronkalkdestillation. In der Chinolinfraktion wurden neben *Isochinolin*, identifiziert als *Pikrat* vom F. 220°, zwei feste Chinolinbasen isoliert, die über die Pikrate getrennt werden konnten. Es handelt sich wahrscheinlich um die

Basen $C_{12}H_{10}N_2$ (I) u. $C_{13}H_{12}N_2$ (II), von denen die letzte offenbar ident. ist mit der von WARNAT (C. **1927**. II. 89) erwähnten Base gleicher Zus. *Pikrat von* I, aus Aceton feine Nädelchen vom F. 240—250°, ll. in Aceton. *Pikrat von* II, kurze dicke Prismen vom F. 268—270°. Auch die von BARGER u. FIELD, bzw. STEDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1009; C. **1927**. I. 3008 u. frühere Arbeiten) angegebenen Analysenzahlen für das Pikrat derjenigen Base, der sie die Zus. $C_{11}H_{11}N$, bzw. $C_{11}H_9N$ zuschreiben, stimmen weit besser auf das Pikrat von II. — Auf Grund dieser Befunde nehmen Vff. an, daß in I u. II das Skelett des Yohimbins noch erhalten ist, u. vermuten, daß es aus einem mit Pyrrol kondensierten Isochinolinkern besteht. — Bei der Dest. mit überhitztem Wasserdampf bei 300° liefert Yohimbinchlorhydrat in Ggw. von 2,5 Mol. Alkali die gleichen Spaltprodd. wie bei der Zn-Staubdest., jedoch in weit besserer Ausbeute. (Helv. chim. Acta **10**. 577—84. Zürich, Techn. Hochsch.) OHLE.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., d. Literatur bis 1. Jan. 1910 umfassend. Hrsg. von d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearb. von **Bernhard Prager, Paul Jacobson †, Paul Schmidt u. Dora Stern.** Bd. 10. Berlin: J. Springer 1927. gr. 8°. [Rückent.:] BEILSTEIN-PRAGER-JACOBSON: Organische Chemie. 10. Isocyclische Oxy-Carbonsäuren u. Oxo-Carbonsäuren. (XII, 1124 S.) Lw. nn. M. 164.—.

Alfred Walter Stewart, Recent advances in organic chemistry; 2 v.; 5 th ed. New York: Longmans 1927. (401 S., 396 S.) 8°. V. I, Lw. $ 7.50; V. 2, Lw. $ 6.75.

E. Biochemie.

E_2. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und **J. Perietzeanu**, *Über die Gegenwart von Natrium bei den Pflanzen.* (Bull. Soc. chim. France [4] **41**. 709—13. — C. **1927**. II. 837.) BÖHM.

B. Pentegow, R. Njankowskaja und **I. Plaksin**, *Jod und Leimsubstanzen aus Laminaria.* Analysen ergaben, daß Laminaria japonica 0,43—0,54% Jod u. Laminaria Bullata 0,38—0,41% Jod enthalten. Die prakt. Ausbeute an *Jod* beträgt bis zu 0,18% u. an trockener *Alginsäure* bis zu 16,2%. (Lab. d. allg. physikal. u. techn. Chemie d. Staatl. Univ. d. fernen Ostens **1927**. 121—25. Sep. [russ.].) BEREND.

G. Bredemann, M. Klein und **J. Mallach**, *Technische Untersuchung auf Fasergehalt und -qualität, Ölgehalt der Flachssamen.* Die Unterss. ergaben, daß ein u. dieselbe Sorte in den verschiedenen Jahren recht erhebliche Schwankungen im Ölgeh. zeigt. Der Ölgeh. ist um so höher, je kleinkörniger die Samen der betreffenden Sorte in dem jeweiligen Jahre ausgebildet wurden. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 264—65. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

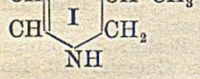
T. Kariyone und **S. Morotomi**, *Über das ätherische Öl von Echinopanax horridus, Decne et Planch.* Diese Pflanze enthält in der Wurzel 2,4%, im Stengel 0,8% eines äther. Öls von $D.^{23}_4$ 0,9014, $n_D^{23} = 1,48789$, $[\alpha]_D^{23} = +9,23°$, SZ. 1,51, VZ. 10,92, nach Acetylierung 43,42. Isoliert wurden: 1. ein Sesquiterpen, genannt *Echinopanacen*, $C_{15}H_{24}$, $Kp._{15}$ 135—138°, $D.^5_4$ 0,9051, $n_D^{18} = 1,50130$, $M_D = 65,03$ (ber. 64,40 für $\frac{3}{1}$), $[\alpha]_D^5 = +33,50°$. 2. Ein Sesquiterpenalkohol, genannt *Echinopanacol*, $C_{15}H_{26}O$, vom Aroma der Pflanze, $Kp._{11}$ 150—155°, $D.^{10}_4$ 0,9022, $n_D^{18} = 1,48568$, $M_D = 69,98$ (ber. 69,98 für $\frac{3}{2}$), $[\alpha]_D^{10} = +8,49°$. Liefert bei katalyt. Hydrierung ein *Tetrahydroderiv.*, $Kp._5$ 105—110°, nicht mehr aromat. riechend. (Journ. pharmac. Soc. Japan **1927**. 95.) LINDENBAUM.

T. Kariyone und **Y. Matsushima**, *Über das ätherische Öl von Zingiber nigrum, Gaertner.* Die Früchte dieser ind., in Japan u. China als aromat. Magenmitte verwendeten Pflanze enthalten 0,7% eines äther. Öls von $D.^{25}_{25}$ 0,9579, SZ. 2,94, VZ. 16,83, nach Acetylierung 55,93; nach einmaliger Rektifizierung im Vakuum $D.^{25}_{25}$ 0,9133, $[\alpha]_D^{26} = +13,14°$. Fraktionierung des Rohöls unter 15 mm ergab: I. 7,1% von 50—80°; II. 2,1% von 80—130°; III. 56,6% von 130—160°; IV. 14,0% von 160 bis 175°; V. 20,2% Rückstand. — Aus I. durch Dest. über Na erhalten: *Terpen* $C_{10}H_{16}$, Kp. 173—176°, $D.^{23}_4$ 0,8564, $n_D^{23} = 1,48612$, $M_D = 45,64$ (ber. 45,24 für $\frac{3}{2}$), $[\alpha]_D^{22} = +1,26°$. — Aus III.: *Sesquiterpen* $C_{15}H_{24}$, $Kp._{13}$ 139—142°, $D.^{24}_4$ 0,9233, $n_D^{24} = 1,50594$, $M_D = 65,726$ (ber. 66,134 für $\frac{3}{2}$), $[\alpha]_D^{30} = +16,35°$. Gibt bei katalyt. Hydrierung ein *Tetrahydroderiv.*, $Kp._{15}$ 139°. — IV. enthält anscheinend einen Sesquiterpenalkohol. (Journ. pharmac. Soc. Japan **1927**. 96.) LINDENBAUM.

S. L. Jodidi, *Isolierung und Identifizierung einiger organischer Stickstoffverbindungen, welche in etiolierten Getreidekeimlingen vorkommen.* Vf. hat aus Getreide-

keimlingen beträchtliche Mengen von *Asparagin* isoliert, außerdem in kleiner Menge eine zweite, nicht ganz rein erhaltene Substanz, in welcher sehr wahrscheinlich *Vernin* vorliegt. (Journ. agricult. Res. **34**. 649—56. U. S. Dept. of Agr.) LINDENBAUM.

Amé Pictet und **René Pictet**, *Über das flüchtige Alkaloid des Pfeffers.* Vff. haben die früheren Unterss. von PICTET u. COURT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**. 3776 [1907]) wieder aufgenommen. Aus 6 kg schwarzem Pfeffer konnte genügend Material zur Identifizierung des flüchtigen Alkaloids gewonnen werden. Es liegt ein *C-Methylpyrrolin*, C_5H_9N vor. *Chlorhydrat*, aus W. lange Nadeln, sll. in W. u. A., sehr hygroskop. Die wss. Lsg. rötet sich bei 100°. Sie entfärbt in der Kälte rasch $KMnO_4$. Die Base gibt die rote Fichtenspanrk. Sie ist opt. akt. Das *Chlorhydrat* zeigt $[\alpha]^{21}_D = +2,77^0$ (W., c = 11,22). Die Base gibt ein öliges *Nitrosamin*, das die LIEBERMANNsche Rk. zeigt, u. ein öliges *Benzoylderiv.* — *Chloraurat*, gelbe Blättchen vom F. 280°, zl. in W. — *Chloroplatinat*, orangefarbige Prismen vom F. 204°, ll. in W., wl. in A. — *Pikrat*, kleine goldgelbe Prismen vom F. 165°, zl. in W. — *Pikrolonat*, F. 216—217°, wl. in W. — Bei der Red. mit Sn u. HCl entsteht *β-Methylpyrrolidin* unter gleichzeitiger Racemisierung. *Chloraurat*, F. 170—172°; *Chloroplatinat*, F. 195° (Zers.); *Pikrat*, F. 105°. — Auf Grund dieser Ergebnisse erteilen Vff. dem Methylpyrrolin die Konst. **I**. (Helv. chim. Acta **10**. 593—95. Genf,, Univ.) OHLE.



E₄. Tierchemie.

Guy W. Clark und **Lena Levine**, *Anorganische Bestandteile des menschlichen Speichels.* (I. vgl. Dental Cosmos **1927**. 500.) In Ruhe gesammelter Speichel zeigt weniger Schwankungen im quantitativen Geh. seiner anorgan. Bestandteile als „paraffinaktivierter" Speichel. — Durch kurzdauernde Nahrungsenthaltung kann man die Zus. des Speichels nur wenig verändern. — Durch Einnahme großer Mengen Chloride per os wird der Cl-Geh. des Ruhespeichels nur schwer erhöht. — Abnorme Mengen aufgenommenen anorgan. P werden durch die Speicheldrüsen ausgeschieden. — Die individuellen Differenzen in der Reizbarkeit u. Ausscheidungskraft der Speicheldrüsen sind sehr bedeutend. Dasselbe Individuum reagiert auch zeitlich sehr verschieden auf die gleichen Sekretionsreize. (Amer. Journ. Physiol. **81**. 264—75. Berkeley, Med. School, Univ. of California.) F. MÜLLER.

Hans Willner, *Untersuchungen über das Vorkommen von Fett in der Zahnpulpa.* Systemat. Unterss. ergeben, daß stets Fettstoffe in der Zahnpulpa vorhanden sind. Über die gewöhnlichen Formen des Fettauftretens werden Einzelheiten mitgeteilt. In cariösen Zähnen ist die Morphologie der Fettstoffablagerung eine besondere. Bei chron. Entzündungen der Zahnpulpa werden doppeltbrechende Fettstoffe besonders reichlich angetroffen. (Ztschr. f. Stomatol. **24**. 1084—99 [1926]; Ber. ges. Physiol. **40**. 776. Ref. ARNDT.) HAMBURGER.

M. Schenck, *Über die Alkaloide des Tierreichs.* Übersichtsref. über die in tier. Organismen aufgefundenen physiolog. u. pharmakolog. wirksamen Basen. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1081—86. Leipzig.) OHLE.

Charles Sheard, **Frank C. Mann** und **Jesse L. Bollman**, *Spektrophotometrische Bestimmungen gereinigten Bilirubins.* Aus gelben Gallensteinen von Rindern dargestelltes Bilirubin ist unl. in H_2O, Ä. u. A., l. in verd. Alkali. Lsgg. des reinen Bilirubins wurden spektrophotometr. mit Lsgg. verglichen, die den Pigmentstoff aus Blut- u. Gallenfll. n. u. gelbsuchtkranker Tiere enthielten. Die Identität dieses Pigments mit Bilirubin wurde festgestellt. (Amer. Journ. Physiol. **81**. 774—81. Rochester, Minnesota, Mayo Foundation.) WADEHN.

Serafino Dezani, *Über das Vorhandensein von Vitamin A im Fett des Thunfisches.* Das durch Auskochen der Fische erhaltene Öl enthält *Vitamin A*, was sich sowohl im Präventiv-, wie auch im Heilungsvers. an Ratten nachweisen ließ. (Biochim. et terap. sperim. **14**. 41—48; Ber. ges. Physiol. **40**. 785. Torino, Univ. Ref. WASTL.) HAMBURGER.

E. Lobstein, *Analyse eines Harnsteines.* Der zur Unters. gelangte Harnstein wog 5,30 g, hatte Eiform u. war 34 mm lang. Weißgraue Farbe, leicht teilbar u. gut zu pulvern. Qualitative Zus. des Pulvers: CO_2, H_3PO_4, NH_3, Ca, Mg, Cystin. Quantitative Best.: 22,44% W., 59,17% Asche, 18,39% organ. u. flüchtige Substanzen Auf 100 g Trockensubstanz wurden gefunden: CO_2 6,61 g, Mg-Pyrophosphat (aus $MgNH_4PO_4$) 12,43 g, Ca-Triphosphat 55,76 g. An organ. Bestandteilen waren harn-

saures Ammonium, harnsaures Ca u. Mg u. Cystin vorhanden. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **6**. 156—59.) L. JOSEPHY.

Burr, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Kolostrums der Kuh.* Das Vorkolostrum zeigte von Sekret zu Sekret eine dem Kolostrum immer mehr ähnelnde Zus. u. Eigenschaft. Die Farbe vertieft sich, Konsistenz schleimig u. flockig. Säuregrad 4,0—4,8, Milchzucker fällt bis auf 0,0%, Cl-Geh. steigt auf 0,175%. Geh. an Aschenbestandteilen sehr hoch. Im eigentlichen Kolostrum stieg der Säuregrad von 4,8 auf 16,4, der Milchzucker von 0,0% auf 2,92%, der Cl-Geh. fällt von 0,175% auf 0,148%. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 137—39. Kiel.) GRIMME.

Shigeru Ikoma, *Über die Kenntnis von der Fischgalle.* I. *Die Galle von Seriola quinqueradiata.* Aus der Galle von Seriola, die eine zähe, goldgelbe, schwach alkal. oder neutrale Fl. darstellt, wurde dieselbe *Cholsäure* wie aus Ochsen-, Schaf- u. Menschengalle isoliert. — Nach alkal. Verseifung der Galle wurde die Säure, $C_{24}H_{40}O_5$, erhalten; aus A. unter Zusatz von W. Oktaeder oder Nadeln; F. 196—197°; $[\alpha]_D^{23}$ in absol. A. = +37°. Die Substanz schmeckt bitter, ist ll. in A. u. Eg., unl. in W., Chlf. u. Ä. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in Eg. wurde die Dehydrocholsäure $C_{24}H_{34}O_5$, erhalten; aus A. unter Zusatz von W. Nadeln, F. 237°. (Journ. Biochemistry **7**. 205—08. Okayama, Biochem. Inst., Univ.) LOHMANN.

E_5. Tierphysiologie.

F. Blum, *Blutdrüsen, Hormon und Hormogen.* Vf. ist der Auffassung, daß von den bisher bekannten Hormonen nur das Adrenalin als echtes in der Drüse vorgebildetes Hormon anzusprechen ist. Thyroxin, Insulin u. die von COLLIP aus den Epithelkörperchen gewonnene Substanz sind künstliche, durch chem. Operationen entstandene, Spaltprodd., die Vf. im Blute selbst niemals nachweisen konnte, u. die vielleicht aus Hormogenen entstanden sind. Ebenso verliefen Verss. negativ, bei denen zerkleinerte Drüsen im Serum gegen Serum dialysiert wurden. Es konnte niemals das Austreten von wirksamen Stoffen beobachtet werden. (Ztrbl. inn. Med. **48**. 914—23. Frankfurt, Univ., Biolog. Inst.) WADEHN.

J. Bamberger, *Zur Insulinbehandlung hepatargischer Zustände (Phosphorvergiftung).* Bei einem 24-jährigen Manne, der in selbstmörder. Absicht Phosphorlatwerge genommen hatte, wurden durch *Insulin*zufuhr u. kohlenhydratreiche, fett- u. eiweißarme Kost die bedrohlichen Symptome der schweren hepat. Intoxikation abgewendet. Durch das Insulin konnte der totale Zusammenbruch des Leberparenchims aufgehalten u. der Leber durch erneute Glykogenbldg. die n. Funktionstüchtigkeit zurückverliehen werden. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1690—92. Berlin, Krankenh. a. Friedrichshain.) FRANK.

Schellong und **Hufschmid**, *Über die Wirkungsweise der Insulininjektionen bei Mastkuren und über eine dabei zu beobachtende scheinbare Gewöhnung an Insulin.* Klin. Verss. Die Regulation der endogenen *Insulin*abgabe scheint in vielen Fällen schon durch eine kurze Insulinkur so gut gebessert zu werden, daß es allein durch Nahrungsreize (Kohlenhydrate) gelingt, eine genügende Hormonausschüttung zu veranlassen u. dadurch das Körpergewicht langsam weiter zu heben. (Klin. Wchschr. **6**. 1888—92. Kiel, Univ..) FRANK.

Hans Simon, *Insulinmastkuren.* Eine *Insulin*kur konnte in Fällen helfen, in denen andere Mästungsverss. erfolglos waren. Von einer Verwendung bei Tuberkulösen wird abgeraten, es sei denn, daß es sich um sicher inaktive Fälle handelt. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1694—95. Berlin-Neukölln, Städt. Krankenh.) FRANK.

G. Holler und **J. Blöch**, *Studien über die gegenseitigen Beziehungen des Magenvorganges zur Reaktion des Blutes.* I. Mitt. *Über Normacidität.* Um den Zustand eines Magendrüsenapp. als normacid zu bezeichnen, muß die Konz. der Säure im Mageninhalte eine derartige sein, daß der qualitative Cl-Index bei Anwendung von W. als Reizlsg. 40—50%, von Coffeinlsg. 50—65% beträgt. Die Nüchternblut-Cl-Werte des gesunden Normaciden liegen zwischen 320—370 mg-%. Die aktuelle Rk. des Blutes zeigt beim Normaciden Werte ihres Exponenten zwischen 7,54—7,64. Das Säure-Basengleichgewicht des Blutes des Normaciden erfährt durch den Magenvorgang vorübergehend eine geringe Verschiebung nach der alkal. Seite, die durch Pufferung im Blute u. im Gewebe, vor allem aber durch die exkretor. Tätigkeit der Nieren wieder ausgeglichen wird. (Wien. klin. Wchschr. **40**. 1221—23. Wien, Univ.) FRANK.

John Brooks, *Die Reaktionen einer fein verteilten Bleisuspension mit Blutserum, Ringerlösung und wäßriger Phosphatlösung.* Eine durch elektr. Zerstäubung her-

gestellte Bleisuspension in Gelatine-$CaCl_2$-Lsg., deren Teilchengröße ca. 0,2 μ beträgt u. ca. 65,6% metall. Pb, 8,9% $PbCO_3$ u. 25,5% $Pb(OH)_2$ enthält, wovon 0,009% Pb Ionen sind, wird mit den oben genannten Fll. gemischt. Pb-Ionen entstehen dabei nicht in nennenswerter Menge. In Phosphatlsg. wird nur $Pb_3(PO_4)_2$ gebildet, während in Ringerlsg. u. Serum $PbHPO_4$ gebildet wird, was auf eine Gleichgewichtsverschiebung bezogen wird. Der Phosphatbindung geht eine schnelle Oxydation des Pb voran, die Verb. des PO_4 mit dem als Carbonat vorhandenen Pb verläuft langsamer. (Biochemical Journ. **21**. 766—76. Liverpool, Musprate Lab. of Physic. Chem.) MEIER.

Wolfgang Franke, *Behandlung des Diabetes mellitus mit Radiumstrahlen.* In keinem der zur Beobachtung gelangenden Fälle konnte durch Bestrahlung mit *Radium* eine eindeutige Beeinflussung der Kohlenhydratstoffwechsellage bei Diabetikern festgestellt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **40**. 1685—87. Königsberg, Univ.) FRANK.

R. Stahl und **K. Bahn**, *Unsere Erfahrungen mit Synthalin.* Mit *Synthalin* wurden im allgemeinen gute Resultate erzielt. Immerhin ist eine klin. Behandlung erforderlich, da die dyspept. Wrkgg. rechtzeitig erkannt u. durch *Decholin* u. Diät abgestellt werden müssen. (Dtsch. med. Wchschr. **40**. 1687—89. Rostock, Univ.) FRANK.

P. E. Simola, *Tierversuche mit Synthalin.* (Klin. Wchschr. **6**. 1895—96. — C. **1927**. II. 1979.) FRANK.

J. Strasburger, *Über Verdauung von Stärke aus geschlossenen Pflanzenzellen und die Bedeutung dieses Vorganges für Physiologie und Pathologie der Verdauung beim Menschen.* Auf Veranlassung von Vf. durch **L. Strauss** ausgeführte Unterss. zeigten, daß verkleisterte Stärke aus geschlossenen Zellen von Kartoffeln u. Hülsenfrüchten durch Behandlung mit Mundspeichel, Duodenalsaft u. Dünndarmfistelsaft herausverdaut wird, wobei die Kombination von mehreren Fermenten mehr leistet als Diastase allein. Dieser Vorgang ließ sich auch nach Passage des Dünndarms beim Menschen an Dünndarmfisteln nachweisen, eine Eröffnung der Zellen durch Cellulose vergärende Bakterien, wie dies erst im Dickdarm geschieht, war für die Ausnutzung der Stärke nicht erforderlich. Es konnte ferner festgestellt werden, daß, entgegen der bisherigen Vorstellung, die Zellen der Kartoffeln u. Leguminosen durch die küchenmäßige Zubereitung nicht eröffnet werden. Ohne die Tatsache der Verdauung aus geschlossenen Zellen wäre daher eine n. Dünndarmverdauung nicht möglich. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1681—83. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Marion Brock Richards, **William Godden** und **Alfred Dudley Husband**, *Der Einfluß von Änderungen in der Natrium-Kalium-Menge auf den Stickstoff- und Mineralstoffwechsel des wachsenden Schweins.* II. Bei Zufuhr größerer Mengen von K-Citrat tritt keine Verarmung des Organismus an Cl ein, die Wrkg. ist nur eine vorübergehende, dagegen hat die Zufuhr von K-Salz einen deutlich depressiven Einfluß auf N-Ansatz, Ca- u. PO_4-Stoffwechsel, der dem Na-Citrat fehlt. (Biochemical Journ. **21**. 971—85. Aberdeen, Rocrete Res. Inst.) MEIER.

Maurice Water Goldblatt, *Der Einfluß der Alkalose auf die Chloridausscheidung und den Kohlehydratstoffwechsel.* Bei Zufuhr von $NaHCO_3$ wird ca. 30—40% in ca. 7 Stdn. ausgeschieden, die Konz. im Harn bei Zufuhr bis zu 30 g erreicht ca. 3%. Die Ausscheidung von Cl ist in dieser Zeit herabgesetzt, die HCl-Sekretion im Magen ist unverändert. Durch Alkali wird die Zuckertoleranz erniedrigt u. meist eine Ketosis hervorgerufen. Dementsprechend wird die Ketosis verhindernde Wrkg. der Glucose im Hunger u. die Ketosis im Hunger verstärkt. Insulinwrkg. wird durch Alkaligabe per os herabgesetzt u. der Ansatz von Glykogen stark vermindert. (Biochemical Journ. **21**. 991—1004. London, St. Thomas Hospital.) MEIER.

Fr. Hoffmann, *Untersuchungen über Dijodtyrosin und Schilddrüsensubstanz, zugleich technische Bemerkungen über die Gasstoffwechselmethode nach Knipping.* 3—5 g 3,5-Dijod-l-tyrosin haben am Menschen keine dem Thyroxin ähnliche Wrkg. auf den Stoffwechsel. (Ztschr. ges. exp. Medizin **57**. 68—76. Hamburg, Eppendorfer Krankenhaus, Direktor.-Abteil.) MEIER.

Ernst Waser, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe.* IX. Mitt. *Über die pharmakologische Wirkung des Hexahydrophenylalanins und Hexahydrotyrosins, sowie der zugehörigen Amine und Derivate.* (VIII. vgl. Helv. chim. Acta **10**. 262; C. **1927**. I. 2414.) Es wurde die pharmakolog. Wirksamkeit von *Tyraminchlorhydrat, Hexahydrotyraminchlorhydrat, N-Methylhexahydrotyraminchlorhydrat, O,N-Diacetylhexahydrotyramin, ac. Tetrahydro-β-naphthylaminchlorhydrat, Hexahydrophenylalanin,* seinem *Äthylesterchlorhydrat, Hexahydrotyrosin,* seinem *Äthylesterchlorhydrat* u. *Hexahydrophenyläthylaminchlorhydrat* am Frosche, Kaninchen u. Hunde, sowie am überlebenden

Darm u. Uterus des Meerschweinchens geprüft. Die Substanzen erwiesen sich als relativ ungiftig u. beeinflußten Pupille, Atmung, Herz, Uterus, Darm u. Temp. nur sehr wenig oder gar nicht. Dagegen wird der Blutdruck immer wieder u. anhaltend erhöht durch Hexahydrophenyläthylamin, Hexahydrotyramin u. N-Methylhexahydrotyramin. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **125**. 129—39.) BEREND.

Karl Skutezky, *Sufrogel in der Dermato-Urologie.* Bericht über günstige Erfolge durch Injektion von *Sufrogel*, einem kolloidalen S-Präparat, bei Hauterkrankungen, Arthritis gonorrhoica, Trostatitis u. dgl. (Wien. med. Wchschr. **77**. 1324—25. Innsbruck.) FRANK.

S. Ostheimer, *Therapeutische Notiz über Schwefelbehandlung.* Mit einer Kombination aus *Caseosan* u. *Sufrogel* wurden bei Arthritiden gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Wchschr. **77**. 1325. Innsbruck.) FRANK.

W. H. Willcox und **C. Ainsworth Mitchell**, *Ein Fall von Metaldehydvergiftung.* Der Genuß von Metaldehyd hatte viel stärkere physiol. Wrkg. als Paraldehyd. Außer konvulsiv. Erscheinungen machte sich starke Acidität des Harnes u. Albuminurie bemerkbar. Trotz fortwährender Einnahme alkal. Mittel dauerte die starke Acidität des Harnes längere Zeit an, ferner trat Gedächtnisschwäche ein. Vf. hält nicht für ausgeschlossen, daß die zur Darst. des Metaldehyds verwandten Agentien wie H_2SO_4, HCl, $ZnCl_2$, Phosgen usw. zu der starken physiol. Wrkg. beitragen, wenn nicht ein absol. reines Prod. vorliegt. (Analyst **52**. 528.) L. JOSEPHY.

Eugenio Centanni, Le ultime vedute sulla reintegrazione degli alimenti. Milano, ist. edit. Cisalpino 1927. (46 S.) 8°. L. 10.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

—, *Ein neuer einfacher Ampullenfüller.* Beschreibung eines Einzelfüllers, mit dem kleinste Serummengen abgefüllt u. von Ampulle zu Ampulle umgefüllt werden können. (Chem.-Ztg. **51**. 759. Pharmaz. Ztg. **72**. 1231.) SIEBERT.

Ludwig Kroeber, *Über den Knoblauch.* Knoblauch kann in hohem Grade J aus dem Boden aufnehmen u. speichern. Bei Anpflanzung auf einem Boden, der in 100 kg 0,83 mg J enthielt, wurden in der Asche von Allium sativum 0,94 mg in 1 kg gefunden. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **67**. 668. München-Schwabing.) L. JOSEPHY.

Vittorio Zanotti, *Eine ungewöhnliche Verunreinigung von Bromnatrium.* Eine Probe Bromnatrium einer ital. Chemikalien- u. Drogenfirma fiel durch einen leichten Geruch nach Phosphorwasserstoff auf. Die qual. Unters. ergab das Vorhandensein von Phosphit u. Sulfat. Vor einer Verwendung eines derartig verunreinigten Präparates für pharm. Zwecke wird gewarnt. (Boll. chim. farmac. **66**. 513—14.) OTT.

Félix Martin, *Die Unlöslichkeit des Adrenalins in den Ölen.* 0,05 g Adrenalin wurden mit 50 g Vaselin-, Oliven- u. Ricinusöl nacheinander behandelt unter Erwärmen auf dem Wasserbad auf 35° bis 40° u. weiterem Stehenlassen mehrere Wochen hindurch. Nach sorgfältiger Filtration wurde nach zahlreichen, für Adrenalin charakterist. Methoden in dem Öl keine Spur von Adrenalin gefunden, wonach die Base also in Ölen völlig unl. ist. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **6**. 248—50.) L. JOSEPHY.

L. Zakarias, *Haltbare Polysaccharid-Gele als Grundlagen der Kolloidsalbentherapie, der Kolloidkosmetik, der Seifenfabrikation und der chemisch-technischen Emulsionen.* In der Salbengrundlage „*Polydyn*" oder „*Physiol*" der Polydyn-Werke, Prag VIII, sind neben 85—90% W. 10—15% Trockensubstanz, bestehend aus Polysacchariden (Pflanzenschleime, Stärke, Tragant), enthalten, die durch Zusatz gewisser Salze steril u. infolgedessen haltbar gemacht sind. Diese Physiole sind amphoter, baktericid u. mannigfacher Anwendung als Grundlage für Salben u. Kosmetika, als Zusatz für Seifen u. als Ersatz für Stärke in der Lebensmittelindustrie fähig. (Chem.-Ztg. **51**. 321—22. Prag.) HELLER.

W. Nagel, *Formaldehyd-Blausäure-Kammer zur gleichzeitigen Entkeimung und Entwesung. Formaldehyd* u. *Blausäure* vereinigen sich in gasförmigem Zustand nur in so geringem Grade zu *Glykolsäurenitril*, daß eine Formaldehyd-Blausäure-Raumdurchgasung zur gleichzeitigen Entkeimung u. Entwesung möglich wird; dadurch läßt sich der teure u. umständliche Rubnerapp. durch eine einfache Kammer ersetzen. (Der prakt. Desinfektor **19**. 257—58. Frankfurt a. M., Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt.) SPLITTGERBER.

Israel Danischewsky, London, *Herstellung eines therapeutisch verwendbaren Fichtennadelextraktes.* Fichtennadelöl aus *Sibir. Fichte*, Kp. 152—155°, D.^{15} 0,91, enthaltend 1% Säuren, 9% Pinen, 6—8% Camphen, 32—38% Bornylacetat, sowie andere Terpene u. Terpentinöl, wird mit dem gleichen Vol. techn. CH_3OH gemischt u. 24 Stdn. stehen gelassen. Hierauf dest. man das Gemisch langsam durch indirekten Dampf bei 80°, gibt zu dem auf 15° abgekühlten Destillat ca. 1% NaOH enthaltendes dest. W. bis die Lsg. D.^{15} 0,900 hat, mischt miteinander, läßt absitzen, bis die schweren Öle oben schwimmen, hebt diese ab u. filtriert die Lsg. Das Prod. ist in W. l. u. findet als solches oder nach Färbung mit in alkoh. Alkalilauge gel. Fluorescein oder einem anderen Farbstoff zu *Heilbädern* oder als *Inhaliermittel* therapeut. Verwendung. (**E. P. 271 555** vom 23/2. 1926, ausg. 23/6. 1927.) SCHOTT.

Seydel Manufacturing Co., Jersey City, V. St. A., *Herstellung von zur intravenösen Injektion geeigneten Quecksilberpräparaten aus metallischem Quecksilber und Kohlenhydraten.* (**D. R. P. 449 453** Kl. 30 h vom 28/11. 1922, ausg. 17/9. 1927. A. Prior. 29/11. 1921. — C. **1923**. II. 823 [E. P. 189 790].) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung beständiger, sterilisierbarer Lösungen von komplexen Goldadditionsprodukten der p-dialkylaminoarylphosphinigen Säuren.* Man läßt Alkalisalze der p-dialkylaminoarylphosphinigen Säuren (vgl. D. R. P. 397 813 u. E. P. 214 836; C. **1924**. II. 1271), Auronatriumthiosulfat u. Alkalithiosulfat bei Ggw. von W. aufeinander einwirken. — Z. B. werden *Auronatriumthiosulfat* u. reines $Na_2S_2O_3$ in W. gel., eine wss. Lsg. von *1-dimethylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsaurem Na* dazugegeben u. das Gemisch in üblicher Weise mit Dampf sterilisiert. Während die wss. Lsgg. der Alkalisalze von p-dialkylaminoarylphosphinigen Säuren sich beim Erhitzen unter Abspaltung der entsprechenden aromat. Basen zers., sind die wahrscheinlich *komplexe Goldadditionsprodd.* enthaltenden Lsgg. ohne Zers. sterilisierbar. Die gleichzeitig *analept.* Eigg. aufweisenden Prodd. finden als *Tuberkuloseheilmittel* Verwendung, ohne die schädliche Nebenwrkg. anderer Au-Verbb. auf den Herzmuskel zu zeigen. (**E. P. 253 946** vom 21/6. 1926, Auszug veröff. 18/8. 1926. D. Prior. 22/6. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ludwig Benda**, Mainkur b. Frankfurt a. M., *Herstellung beständiger, sterilisierbarer Lösungen von komplexen Goldadditionsprodukten der p-dialkylaminoarylphosphinigen Säuren.* Zu dem vorst. Ref. nach E. P. 253 946 ist nachzutragen, das dasselbe Prod. auch erhalten werden kann, wenn man festes *Au-Na-Thiosulfat*, $Na_2S_2O_3$ u. das *Na-Salz* der *1-dimethylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigen Säure* innig miteinander mischt, das Gemisch in W. löst, filtriert, die klare Lsg. in Ampullen füllt u. nach Verschluß während $^1/_2$ Stde. bei ca. 100° durch Dampfstrom sterilisiert. Die klar u. farblos bleibende Lsg. wird auf Zusatz von HCl u. $NaNO_2$ unter langsamer Abscheidung eines dunkelgefärbten Nd. gelb. (**A. P. 1 635 169** vom 18/6. 1926, ausg. 12/7. 1927. D. Prior. 22/6. 1925.) SCHOTT.

Armand Louis Holtz, Paris, *Herstellung phosphorescierender Puder, Schminken oder Pasten.* Man mischt *phosphorescierendes ZnS* mit Zn-Stearat u. etwas *Äsculin.* — Das Gemisch kann mit Talk, Stärke oder Reispuder verd. oder mit Vaseline oder einem anderen Creme zu Schminke verarbeitet werden. Die Prodd. dienen zum Leuchtendmachen der Gesichter von Filmschauspielern oder anderer Gegenstände bei unzureichender Belichtungsdauer von Film- oder photograph. Aufnahmen. (**F. P. 609 332** vom 23/4. 1925, ausg. 12/8. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

---

russ.] **G. Feldman**, Wirkung von Formalin und Trikresolformalin auf d. Paradont bei der Heilung und Plombierung von Zähnen. Moskau: Volkskommissariat für Gesundheitswesen 1927. (78 S.) Rbl. 1.—.

Rakkhaldas Ghosh, A treatise on materia medica and therapeutics. 2 th ed. rev. by **B. N. Ghosh**. London: H. K. Lewis 1927. (752 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

M. Tiffeneau, Abrégé de pharmacologie. Paris: Vigot frères. (88 S.) 8°.

G. Analyse. Laboratorium.

M. v. Schwarz, *Kleine praktische Glühöfen für Laboratoriumsgebrauch.* Beschreibung zweier kleiner Glüh- u. Schmelzöfen mit Chromnickeldrahtheizung, die etwa 300 Watt erfordern, um in weniger als einer Stde. den Tiegelinhalt auf rund 860° zu erhitzen. (Chem.-Ztg. **51**. 751. München.) SIEBERT.

Hermann Rabe, *Platingeräte.* Die von der Platinaffinerie der TENTELEWschen Chem. Fabrik hergestellten Platingeräte: Platinretorte, Platindest.-App., Platingasanalysenapp., Platinverbrennungsrohr u. -kontaktrohr, Platinaräometer, Platinheißtrichter, Platinhähne u. -regler, Platinkühler, Platinharken-, -flächen-, -konus- u. -schneckenrührer, Platinzerstäuberscheibe, Platinschleuder, Platinverteilerrädchen, Platinpumpen, Platinfilter u. Platinglockenabsorber werden beschrieben u. sind auch abgebildet. (Chem. Apparatur **14**. 157—58. 183—84. 209—12.) E. JOSEPHY.

Gottfried Dimmer, *Über die Eichung der chemischen Meßgeräte.* Vortrag. (Österr. Chemiker-Ztg. **30**. 144—46. 153—56.) JUNG.

—, *Allgemeines über Einheitsproben.* Zusammenfassende Darst. des Zweckes solcher *Einheitsproben*, insbesondere der Geschichte der Einheitsproben des Bureau of Standards, der Auswahl der Materialien, der Darst. der Proben daraus, der Verpackung u. der Anwendungsarten der Proben u. a. (Dpt. of Commerce. Circular Bureau of Standards **1927**. Nr. 25. 13 Seiten Sep.) RÜHLE.

Martin Shepherd, *Gewichtsbürette für die Mikromessung von Flüssigkeiten.* Beschreibung einer modifizierten Gewichts*bürette*, mit der geringe Fl.-Mengen mit einer Genauigkeit von 0,001 ccm gemessen werden können. Die zu messende Fl. wird durch Hg verdrängt u. diese äquivalente Hg-Menge zur indirekten Volumenbest. gewogen. Die Bürette kann zur Messung solcher Fll. verwandt werden, deren Dampfdrucke gering oder nicht sehr viel größer als der Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temp. sind, u. die Hg nicht angreifen. (Dpt. Commerce. Scient. Papers Bureau Standards **22**. Nr. 555. 6 Seiten. Sep.) SIEBERT.

Stewart S. Kurtz jr., *Plastische Membranen und die Tropfengewichtsmethode zur Messung der Grenzflächenspannung.* An Hand von Literaturangaben über die Tropfenzahlmethode wird der Einfluß der Tropfengestalt erörtert. Die Fehler der Methode bei Anwendung auf plast. Seifenmembranen ergeben sich daraus, daß in dem System wss. Salzlsg./feste Seifenphase/Fettsäurelsg. keine Grenzfläche fl./fl. vorhanden ist, wenn die Träufelspitze in den Film taucht. Der Film verhindert die Entw. der Tropfen, die ihre volle Größe nicht erreichen oder ovale Gestalt annehmen. Vf. vermutet, daß auf diese Weise Fehler in der Messung der Oberflächenspannung bis 50% entstehen können. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 1991—94.) WAJZER.

Karl Wiesler, *Colorimeter nach Autenrieth und Königsberger.* Methode zur Vereinfachung der Eichung unter Umgehung der Aufnahme der ganzen Eichkurve; es genügt, für eine einzige Lsg. bekannten Geh.s die zugehörige Keilstellung — zweckmäßig zwischen Teilstrich 50 u. Null — zu ermitteln. Die Best. des Geh. der zu untersuchenden Lsg. erfolgt dann graph. oder rechner. (Chem.-Ztg. **51**. 750. Forschungslab. d. Holzverkohlungsindustrie A. G., Konstanz.) SIEBERT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Maurice François und **Laure Seguin**, *Bestimmungsmethode des offizinellen Natriumborats.* Eine Lsg. von Borax in Glycerin reagiert sauer. Beim Zufügen von NaOH bildet sich neutrales Na-Salz der Metaborsäure. Auf diesem Vorgang, gekennzeichnet durch folgende Gleichung: $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O + 2\,NaOH = 4\,NaBO_2 + 11\,H_2O$, baut sich die von Vff. ausgearbeitete Methode auf. Eine Lsg. von $Na_2B_4O_7$ in W. u. Glycerin wird titriert mit $^1/_1$-n. NaOH mit Phenolphthalein als Indicator. 1 ccm $^1/_1$-n. NaOH entspricht 0,191 Borax. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **6**. 244—48.) L. JOS.

F. Wokes und **S. G. Willimott**, *Prüfung von Antimontrichlorid als mögliches quantitatives Reagens auf Vitamin A.* Die Rk. von $SbCl_3$ mit Vitamin A im Lebertran wurde auf ihre quantitative Brauchbarkeit hin untersucht u. folgende Faktoren als grundlegend für die quantitative Best. festgelegt. Von den Farbtönen blau-gelb-rot ist die Intensität des Blau maßgebend. Das gereinigte Reagens (vgl. WOKES u. BARR, S. 1379) ist vor der Öllsg. in das Tintometer zu füllen, die Ablesung hat 30 Sekunden nach der Mischung zu erfolgen. Die Temp. ist bei 16° zu halten. Das zu untersuchende Öl ist ebenfalls in wasserfreiem Chlf. zu lösen wie das Reagens, u. zwar ist die Lsg. in einer bestimmten Konz. stets frisch zu bereiten. (Analyst **52**. 515—24.) L. JOS.

Th. Brehme und **E. M. Lepski**, *Phosphatbestimmung in wenigen Tropfen Serum.* Modifikation der Methode von TISDALL. Es genügen zur Ausführung einer brauchbaren Best. 0,12 ccm Serum. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Klin. Wchschr. **6**. 1905—06. Heidelberg, Univ.) FRANK.

G. Kleyer, *Eine einfache Methode der quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn.* Zur Best. des Acetons im Harn empfiehlt Vf. folgende Methode. 1 l W. wird

mit 1 Tropfen einer alkoh. konz. Methylviolettlsg. u. 3 Tropfen einer alkoh. konz. Fuchsinlsg. versetzt. 0,2 ccm dieser Mischung werden auf 5 g n. Harn, in dem 2 g NH_4Cl gel. sind, geschichtet. Der erhaltene Ring entspricht im Farbenton einem Acetongeh. von 0,85 mg-% im Harn. Der zu untersuchende Harn muß soweit verdünnt werden, bis 5 g, in denen ebenfalls 2 g NH_4Cl gel. u. 5 Tropfen einer 10%ig. Nitroprussidnatriumlsg. zugefügt sind, nach Überschichten mit konz. NH_3 einen Ring gleicher Farbintensität wie der Vergleichsring geben. Der Verdünnungsgrad entspricht dem Acetongeh. in mg in 100 g Harn. Dauer der Einw. 3 Min. — Eine genauere Best. ist folgende: Versetzen von 5 g Acetonharn mit 1 g KOH u. 5 Tropfen Salicylaldehyd. Erwärmen in h. W. auf 70°. Je nach Acetongeh. entsteht nach 5 Min. um das KOH ein purpur-, karmoisinroter oder schwarzer Ring. Bei Geh. von 1 mg-% Aceton ist der Ring hellkirschrot, bei 0,5 mg-% rötlichgelb, bei 0,1 mg-% kaum wahrzunehmen. Verdünnung des Harns bis zur hellkirschroten Farbe des Ringes, wobei der Verdünnungsgrad den Acetongeh. in mg in 100 g Harn angibt. (Pharmaz. Ztg. **72**. 1262—63. Offenbach a. M.) L. JOSEPHY.

Julius Roos, *Eine neue pepsinometrische Methode und Kritisches zur Pepsinbestimmung.* Die Methode beruht auf der Einw. von aktiviertem Pepsin auf Fettgewebe u. ist dadurch ausgezeichnet, daß durch geringe Verdauung eine verhältnismäßig große, leicht ablesbare Vol.-Veränderung erfolgt. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1693. Chicago, North Chicago Hospital.) FRANK.

P. Knuth, *Nachprüfung von Fleischproben, die Anlaß zu Fleischvergiftungen beim Menschen gegeben haben.* Fall Cottbus: Die bakteriolog. Unters. ergab Vorhandensein von Fleischvergiftern vom Typus Paratyphus B. — Fall Spremberg: Anwesenheit von Fleischvergiftern vom Typus Paratyphus B Breslau. Aus dem Umstande, daß selbst in der Tiefe der noch gut von der Fettkapsel umschlossenen Kniefalten- u. Kniekehllymphknoten Paratyphusbazillen in reichlicher Zahl vorgefunden wurden, wird gefolgert, daß mit großer Wahrscheinlichkeit eine intravitale, d. h. eine schon zu Lebzeiten eingetretene Paratyphusinfektion der Kuh vorlag. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 277—78. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Simon Mendelsohn, *Theoretischer Aufbau des Korrektionsfaktors, wie er bei der Mentholbestimmung im Pfefferminzöl angewendet wird, mit einer Notiz über die Prüfung des Rosmarinöls.* Vf. berichtet über eine Modifizierung der Methode zur Prüfung von Pfefferminzöl, durch welche in die endgültige Formel zur Berechnung des *Menthol*geh. ein Korrektionsfaktor $(1 - E \times 0{,}0021)$ eingefügt wird. Durch diesen wird der Ggw. von verestertem *Menthol* im ursprünglichen Öl Rechnung getragen. Demnach berechnet sich der Gesamt*menthol*geh. nach der Formel: $X = \frac{A \times 7{,}811}{B - (A \times 0{,}021)} \times [1 - (E \times 0{,}0021)]$. Derselbe Korrektionsfaktor läßt sich bei der Best. des Gesamt*borneols* im Rosmarinöl anwenden. Voraussetzung ist in beiden Fällen, daß *Menthol* oder *Borneol* die einzig anwesenden Alkohole, *Menthyl-* u. *Bornylacetat* die einzigen vorhandenen Ester u. daß *Menthol* u. *Borneol* die einzigen mit $CH_3COO \cdot OC \cdot CH_3$ reagierenden Bestandteile sind. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **16**. 726—29.) ELLMER.

Benjamin L. Murray, Standards and tests for reagent and C. P. chemicals; 2 nd ed. rev. and enl. New York: Van Nostrand 1927. (573 S.) 8°. Lw. $ 5.—.

[russ.] **A. Winogradow**, Regeln für die Sammlung von Plankton zur chemischen Elementaranalyse. Leningrad: Akademie der Wissenschaften 1927. (2 S.) Rbl. 0.15.

[russ.] **A. Winogradow**, Regeln für die Sammlung von Organismen zur Prüfung auf Radioaktivität. Leningrad: Akad. d. Wissenschaften 1927. (4. S.) Rbl. 0.20.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Vizern und **Guillot**, *Beitrag zum Studium der Emulsionen, die sich bei der Neutralisierung der Öle bilden.* Vff. beschränken sich auf die Emulsionen, die entstehen, wenn nach Marseilleser Art gearbeitet wird, wenn also nach der Abscheidung des prakt. neutralen Öles die Öle mit NaOH-Lauge neutralisiert werden. Unter diesen Umständen sollte man annehmen, daß die Emulsion aus einer Mischung des neutralen Öles mit der mehr oder weniger hydrat. Seife bestünde. Dem ist aber nicht so; die Emulsion besteht vielmehr aus einem Gemische der mehr oder weniger hydrat. Seife mit saurem

Öle; die Emulsionen sind alle deutlich sauer. Vff. berichten über die Unterss., die sie zu dieser Erkenntnis gebracht haben u. zeigen den Weg von der Analyse der Emulsionen zur Berechnung der wahren Ausbeute an neutralem Öle. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **9**. 257—61.) RÜHLE.

Bodewig, *Verfahren zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösemitteln in chemischen Industrien.* Die Entw. der verschiedenen Verff. zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmm., wie Absorptionsverff. (mit H_2O u. H_2SO_4), sowie das Adsorptionsverf. mit akt. Kohle werden besprochen. Für die Wiedergewinnung der Lösungsmm. in der Pulver- u. Kunstseidenindustrie, wo bei Verwendung des Kohleverf. wiederholt Brände beobachtet wurden, ist das Verf. der *Cheminova-Gesellschaft, Berlin*, mit Vorteil zu verwenden. Es beruht auf der Absorption der flüchtigen Dämpfe des Lösungsm. durch Kresole u. hat sich, wie an einem ausführlich beschriebenen Beispiel gezeigt wird, in einer *Kunstseidefabrik* gut bewährt. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **22**. 166—169.) METZ.

Berthold Block, *Einige Fehler bei der Ausführung von Verdampfern und deren Abhilfe.* Krit. Beschreibung u. Abbildung der verschiedenen Ausführungen von Verdampfern. (Chem. Apparatur **14**. 112—13. 170—72. 196—98.) E. JOSEPHY.

Kurt Thormann, *Zur Theorie der Trennsäulen in Destillier- und Rektifizierapparaten.* (Chem. Apparatur **14**. 110—11. 136—39. 160—62. 219—21.) E. JOSEPHY.

Wilhelm Vogelbusch, Ratingen b. Düsseldorf, *Vorrichtung zur Erhöhung des Wärmedurchganges bei Wärmeaustauschern mit horizontalen oder geneigt liegenden Rohren.* (**D. R. P. 448 121** Kl. 12 a vom 5/11. 1924, ausg. 10/8. 1927.) KAUSCH.

Ernst Wiedemann, Köln a. Rh., *Indirekt heizbare, säurefeste Apparate* mit Schutzschichten, dad. gek., daß den Schutzschichten zwecks besserer Wärmeleitung pulverisierte Metalle oder Metalloxyde zugesetzt werden. — 2. dad. gek., daß den Schutzschichten SiC_2 allein oder in Mischung mit den oben genannten Stoffen zugesetzt wird. (**D. R. P. 450 530** Kl. 12 f vom 24/12. 1926, ausg. 6/10. 1927.) KAUSCH.

Hans Wittenburg, Güstrow, *Filtriervorrichtung* mit Auslaugung für kontinuierlichen Betrieb, bestehend aus einem Kanal mit porösen Wandungen, durch welche die zu filtrierende Fl. geleitet wird, 1. dad. gek., daß der aus dem Entwässerungskanal in an sich bekannter Weise herausgedrückte Schlammkuchen in einer Kanalfortsetzng zwischen porösen Platten derart entlang geschoben u. von der Auslaugefl. durchströmt wird, daß der Schlammkuchen keine Drehbewegung, sondern nur einen Vorschub erhält. — 2. dad. gek., daß die porösen Platten des Auslaugungskanals ganz oder nahezu plan u. parallel zueinander angeordnet sind. (**D. R. P. 450 388** Kl. 12 d vom 15/7. 1926, ausg. 4/10. 1927.) KAUSCH.

Vulkan-Werke Akt.-Ges. für Brauereibedarf, Berlin, *Filterkuchenpresse*, bei welcher der Kuchen mittels einer Druckpresse in einer über dem Kolben angeordneten Form gepreßt u. der das Widerlager tragende ausschwenkbare Rahmen mit dem Körper der Presse für den Preßvorgang gekuppelt wird, 1. dad. gek., daß ein in die Druckleitung eingeschaltetes Ventil mit der Sicherung der Kupplung für den Rahmen so verbunden ist, daß die Sicherung nur bei gleichzeitiger Schließung der Leitung bzw. umgekehrt verschoben werden kann. — 2. dad. gek., daß die Verstellung des Ventils mit der Sicherung unter Vermittlung eines Zahnstangengetriebes erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Verstellung des die Leitung schließenden Ventils durch die auf den zu kuppelnden Teilen in bekannter Weise verschiebbare Hülse erfolgt, die mit einem nasenartigen Vorsprung auf das Ventil einwirkt. — 4. dad. gek., daß das in die Leitung eingesetzte Ventil als Hahn ausgebildet ist, dessen Kükengriff gleichzeitig die klauenartige Sicherung trägt, so daß bei Entsicherung der Teile gleichzeitig ein Schließen des Hahnes u. umgekehrt stattfindet. (**D. R. P. 443 337** Kl. 12 d vom 11/12. 1925, ausg. 26/4. 1927.) KAUSCH.

Eduard Theisen, München, *Vorrichtung zur Erzeugung von Druck. Saugung oder Förderung von Luft, Gasen, Dämpfen u. dgl.*, 1. dad gek., daß in Abständen auf einer Welle aneinandergereihte Scheiben, Teller o. dgl. in einem schneckenförmigen Gehäuse umlaufbar angeordnet sind. Weitere 6 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (**D. R. P. 448 196** Kl. 12 e vom 27/1. 1926, ausg. 13/8. 1927.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Höfler**, Charlottenburg), *Tragvorrichtung für die Elektroden elektrischer Gasreinigungsanlagen*, 1. dad. gek., daß die an den Elektroden angeordneten Träger, Ausleger o. dgl. derart beweglich an den Elektroden befestigt sind, daß sie zurückgeklappt oder -ge-

schoben werden können u. dann nicht über den Elektrodenrahmen hinausragen. — 2. gek. durch ein an der Elektrode angeordnetes wagerechtes Rohr, in das die Tragschienen hineingeschoben werden können. (**D. R. P. 444 964** Kl. 12 e vom 6/1. 1926, ausg. 27/5. 1927.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Richard Heinrich**, Berlin-Südende), *Niederschlagselektrode für elektrische Gasreinigung* nach D. R. P. 438 972, 1. dad. gek., daß die Schlitze teilweise in vorwiegend vertikaler, teilweise in vorwiegend horizontaler Richtung verlaufen. — 2. gek. durch winkel- oder V-förmige Schlitze. — Weitere 3 Ansprüche betreffen andere Ausführungsformen der Elektrode. (**D. R. P. 447 912** Kl. 12 e vom 15/2. 1924, ausg. 30/7. 1927. **Zus. zu D. R. P. 438 972; C. 1927. I. 1195.**) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Reinhold Rüdenberg**, Berlin-Grunewald), *Elektrische Gasreinigungsanlage* nach D. R. P. 426 149, dad. gek., daß die Kapazität des zu den Elektroden parallel geschalteten Kondensators derart bemessen ist u. die Höhe der pulsierenden Gleichspannung derart gewählt ist, daß die kleinste Spannung an den Elektroden die Ionisierungsspannung noch um mindestens 20% überschreitet. (**D. R. P. 448 034** Kl. 12 e vom 7/5. 1925, ausg. 8/8. 1927. **Zus. zu D. R. P. 426 149; C. 1926, I. 2820.**) KAUSCH.

„Elga" Elektrische Gasreinigungs-Gesellschaft m. b. H., Kaiserslautern, *Rohrförmige Niederschlagselektrode für elektrische Gasreinigung.* 1. dad. gek., daß sie aus einem Metallschlauch besteht. — 2. dad. gek., daß der Metallschlauch mit möglichst glatter Innenfläche ausgeführt ist. (**D. R. P. 449 851** Kl. 12 e vom 24/9. 1927, ausg. 24/9. 1920.) KAUSCH.

A. Nyrop, Copenhagen, *Zerstäubungsverdampfer* zum Trocknen von Milch, Schlamm usw. In diesem App. wird die fl. M. durch einen Zerstäuber in einen Behälter, der Luft durch einen Ringraum zugeführt erhält, durch ein radiales Rohr oben eingeführt u. am Boden durch ein zentrales Rohr abgeführt. (**E. P. 275 404** vom 21/7. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KAUSCH.

H. W. Schäfer, Dortmund, *Spiralförmiger Füllkörper für Absorptions- und Reaktionstürme, Destilliergefäße u. dgl.*, 1. dad. gek., daß der Füllkörper zur Erhaltung seiner Höhe u. der Abstände der Spiralwindungen untereinander längs seines Mantels Versteifungen hat. — 2. gek. durch besondere am Mantel außen oder innen liegende Versteifungsstege. — 3. dad. gek., daß die Versteifungsstege durch Unterbrechung der spiraligen Aussparungen gebildet sind. (**D. R. P. 449 935** Kl. 12 e vom 5/5. 1923, ausg. 1/10. 1927.) KAUSCH.

P. F. Holmes, D. M. Henshaw und **Holmes & Co., Ltd.**, Huddersfield, *Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten.* Man verwendet dazu einen App., der aus einem Behälter mit einer Reihe von Abteilen besteht, in deren jeder eine Scheibe oder ein Ring mit Bürsten an beiden Seiten seiner Enden mittels einer gemeinsamen Welle zum Drehen gebracht wird. (**E. P. 275 092** vom 7/2. 1927, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

Gebrüder Bayer, Augsburg, *Absorptionskältemaschine*, 1. dad. gek., daß der Absorberkocher mit dem Verdampfer durch in ihren lichten Weiten gegenseitig abgestimmte Leitungswege derart verbunden sind, daß bei dem der Absorption entsprechenden n. Druckunterschied lediglich die NH_3-Dämpfe durch mindestens einen gegenüber dem anderen verengten Leitungsweg zum Absorber strömen, während bei gesteigertem Druckunterschied durch den gleichen Leitungsweg unter Umgehung der Verengung oder durch einen anderen, in der lichten Weite aber größeren Leitungsweg der Flüssigkeitsinhalt des Verdampfers im ganzen oder teilweise zum Absorber gefördert wird. 7 weitere Patentansprüche betreffen Ausführungsformen der Maschine. (**D. R. P. 419 720** Kl. 17 a vom 8/8. 1922, ausg. 12/10. 1925.) KAUSCH.

Gebrüder Bayer, Augsburg, *Absorptionskältemaschine* nach D. R. P. 419 720, dad. gek., daß der zur tiefsten Stelle des Verdampfers führende u. u. a. der Entwässerung desselben dienende Leitungsweg mit mehreren übereinanderliegenden Bohrungen versehen ist, deren Querschnitte derart bemessen sind, daß erst ihre Summe für den Abzug der Kältemitteldämpfe bei n. Absorption ausreicht. 3 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Kältemaschine. (**D. R. P. 444 424** Kl. 17 a vom 23/5. 1925, ausg. 21/5. 1927. **Zus. zu D. R. P. 419 720; vorst. Ref.**) KAUSCH.

Arthur F. Macconochie, Thermodynamics applied to engineering. New York: Longmans 1927. (274 S.) 8°. Lw. $ 4.50.

Osvaldo Macchia, Manipolazioni e preparazioni chimiche ad uso specialmente degli istituti industriali. Torino: A. Giani 1927. (227 S.) 16⁰.

J. F. van Oss, Warenkennis en technologie. Amsterdam: D. B. Centen. (VIII, 1160 S.) 8⁰. Geb. fl. 22.50.

Albert Sulfrian, Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre. Stuttgart: F. Enke 1927. (XI, 283 S.) gr. 8⁰. M. 16.50; Lw. M. 18.30.

V. Anorganische Industrie.

Richard B. Moore, *Handelsproduktion von Helium.* Der Preis für 1 Kubikfuß Helium ist von 1917 bis jetzt von 1500 Dollar auf $4^1/_2$ Cents gefallen. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 4. G 229—30.) TYPKE.

Julius Kirchner, *Rohmaterialverbrauch der Ammoniaksodafabrikation.* Übersicht über den Salz-, Kalkstein-, NH_3- u. Brennstoffverbrauch bei der Fabrikation der *Ammoniaksoda.* (Chem.-Ztg. **51**. 685—86. 746—48. Kispest, Ungarn.) SIEBERT.

J. W. Turrentine, *Glaucosil als Reinigungsmittel.* Glaucosil ist die Handelsbezeichnung für ein aus fast reiner, amorpher Kieselsäure bestehendes, körniges Prod.; es wird aus Grünsand hergestellt, der zur Entfernung von K, Fe u. Al mit H_2SO_4 behandelt wird. Nach dem Auswaschen bleibt reine Kieselsäure zurück, die als Entfärbungsmittel wirksamer als Fullererde u. billiger als Silicagel ist. (Oil Gas Journ **26**. Nr. 3. 142. 161.) FRIEDMANN.

H. Wittek, Beuthen, *Gewinnung von Metalloiden* unter Ausnutzung der bei der Azotierung von Erdalkali- u. anderen Carbiden entwickelten Wärme. (Vgl. C. **1927**. II. E. P. 274 803.) Verbb., z. B. Erze von Schwefel, P, As, Sb u. anderen Metalloiden, werden in besonderen Behältern behandelt, denen die bei der Azotierung der Carbide entwickelte Hitze u. Gase zugeleitet werden oder sie werden mit den Carbiden bzw. carbidhaltigen Cyanamiden gemischt u. die Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz CaF_2, NaCl o. dgl. azotiert. An Stelle der fertigen Carbide können auch ihre Bildungsgemische benutzt werden. Gemäß der Erfindung erhaltener Kalkstickstoff ist frei von Carbid u. braucht nicht gepulvert zu werden. (**E. P. 275 145** vom 20/11. 1926, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 27/7. 1926.) KÜHLING.

Siegfried Barth, Düsseldorf-Oberkassel, *Schwefelsäure-Kammersystem* für Intensivbetrieb, dad. gek., daß zwischen Kammer u. Gay-Lussac-Turm ein App. eingeschaltet ist, in dem die Kammergase zwischen einer Reihe von Scheiben hindurch passieren müssen, welche rasch rotieren u. als Säurezerstäuber ausgebildet sind. (**D. R. P. 450 071** Kl. 12 i vom 29/5. 1925, ausg. 28/9. 1927.) KAUSCH.

C. W. Fielding, Billingshurst, Sussex, *Schwefelsäure.* Man führt ein Gemisch von Gasen, die SO_2 u. freien O_2 mit oder ohne Stickoxyden u. Dampf enthalten im Boden eines Gefäßes (Rohr, Säule) ein, in dem es mit nitroser H_2SO_4 oder H_2SO_4, die konz. genug ist, um die Stickoxyde zu absorbieren, in innige Berührung gebracht wird. Die gebildete nitrose Säure wird beständig zirkulieren gelassen u. gekühlt, so daß Oxydation in der fl. Phase fortschreitet, wobei die nitrose Säure als ein wahrer Oberflächenkatalysator wirkt. (**E. P. 274 918** vom 29/1. 1926, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

C. W. Fielding, Billingshurst, Sussex, *Schwefelsäure.* Man treibt SO_2 in eine M. von nitroser H_2SO_4 ein, so daß die letztere in innige Berührung mit ihr in einem aufsteigenden Luftstrom kommt u. sich teils Schaum, teils ein Versprühen bildet. (**E. P. 274 919** vom 29/1. 1926, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

Ernst Maag, Backnang, *Rückgewinnung der Salzsäure aus den Endlaugen der Bleicherdefabriken und verwandter Industrien,* dad. gek., daß die Verdampfung u. Zers. der Endlauge statt in einem Zug in mindestens zwei grundsätzlich sich voneinander unterscheidenden Abschnitten durchgeführt wird, wobei der erste Abschnitt der möglichst weitgehenden Eindickung der Endlauge, der zweite dagegen der Rückgewinnung der Säure durch deren Zers. dient. (**D. R. P. 449 993** Kl. 12 i vom 16/6. 1926, ausg. 27/9. 1927.) KAUSCH.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield und **John L. Osborne**, Elizabeth, V. St. A., *Ammoniak aus Calciumcyanid.* Rohes $Ca(CN)_2$ wird in wenig W. gel., die Lsg. im geschlossenen Gefäß durch einen eingeleiteten Dampfstrom erhitzt, bis der im Gefäß herrschende Druck auf etwa 4 at gestiegen ist, der Dampf abgestellt, 5—30 Min. weiter erhitzt u. das entstandene NH_3 abgeblasen. Der Rückstand wird filtriert u. das Filtrat auf Formiat oder freie HCOOH verarbeitet. (**A. P. 1 638 522** vom 18/12. 1923, ausg. 9/8. 1927.) KÜHLING.

C. Cooper, D. M. Henshaw und **W. C. Holmes & Co., Ltd.**, Huddersfield, England, *Trocknen ammoniakhaltiger Gase und Dämpfe.* Die zu trocknenden Gase oder Dämpfe werden im Gegenstrom, z. B. in einem Skrubber, einer wasseranziehenden Fl., z. B. einer konz. Lsg. von K_2CO_3 entgegengeleitet, welche, um die gleichzeitige Aufnahme von NH_3 möglichst zu beschränken, auf 90—100° erhitzt ist. Vor erneutem Gebrauch wird die Lsg. eingedampft. Die entwässerten Gase usw. werden in Säuren geleitet oder wenn sie größere Mengen CO_2 enthalten, zwecks Gewinnung von $(NH_4)_2CO_3$ abgekühlt. (**E. P. 272 970** vom 16/12. 1925, ausg. 21/7. 1927.) KÜHLING.

L'Air Liquide, Soc. Anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, übert. von: **Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote & Produits Chimiques)**, Paris, *Durchführung katalytischer Reaktionen*, wie die NH_3-Synthese, in der Weise, daß die Übertragung der Wärme von den heißeren auf die kühleren Teile des Katalysators stattfindet. (**E. P. 275 592** vom 19/7. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 9/8. 1926. **Zus. zu E. P. 268722; C. 1927. II. 620.**) KAUSCH.

Castner-Kellner Alkali Co., Ltd., übert. von: **J. W. Moore**, Runcorn und **W. G. Polack**, Frodsham, England, *Salmiak.* Synthet. hergestelltes Ammoniakgas u. gasförmige, zweckmäßig freien H_2 enthaltende HCl werden mit großer Geschwindigkeit u. unter Vermeidung von Wärmeverlusten zur Rk. gebracht, so daß letztere sich bei hoher Temp. vollzieht. Es entstehen unmittelbar faserige zähe Krystalle, welche bisher nur durch Sublimieren des zunächst erhaltenen pulverförmigen Salzes erhalten worden sind. (**E. P. 273 093** vom 25/6. 1926, ausg. 21/7. 1927.) KÜHLING.

Wladimir Kyber, Berlin-Steglitz, *Vereinigung eines Hochofenprozesses zur Phosphorsäuregewinnung mit der Gewinnung hochwertiger Generatorgase.* Verf. zur gleichzeitigen Gewinnung von H_3PO_4 u. Generatorgasen durch Behandeln von Phosphoriten mit Silicaten u. Kohle in einem Hochofen, dad. gek., daß man den Hochofen abwechselnd mit h. Luft u. überhitztem Wasserdampf oder gegebenenfalls mit einem Gemisch von h. Luft u. überhitztem Wasserdampf betreibt. (**D. R. P. 450 072** Kl. 12 i vom 26/2. 1925, ausg. 27/9. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Regenerierung von Katalysatoren bei der Gewinnung von Phosphorsäure und Wasserstoff aus Phosphor und Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren*, 1. dad. gek., daß man den unwirksam gewordenen Katalysator mit H_2 bei erhöhter Temp. behandelt. — 2. dad. gek., daß die Regeneration des Katalysators im Reaktionsofen selbst durch Einführen von H_2 ausgeführt wird. — 3. dad. gek., daß H_2, dem eine geringe Menge O_2 zugemischt ist, angewendet wird. (**D. R. P. 447 837** Kl. 12 i vom 29/9. 1925, ausg. 8/8. 1927. Schwed. Prior. 29/9. 1925.) KAUSCH.

R. E. Wiley, Plainfield, N. J. und **C. E. Mensing**, Sommerville, N. J., *Ätzalkalien* werden dadurch in körnige Form übergeführt, daß man sie geschmolzen zentrifugiert u. der Einw. eines Luftstromes aussetzt. Dann wird k. Luft auf das Prod. geleitet. Talkum o. dgl. kann den zu zentrifugierenden Schmelzen zugesetzt werden. (**E. P. 275 044** vom 11/10. 1926, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

Grasselli Chemical Co., übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, *Natriumphosphate.* Gemahlene Phosphatgesteine werden mit H_2SO_4 behandelt; die erhaltene Lsg. wird vom ungelösten Rückstand getrennt, mit NaOH u. schließlich mit Cl_2 behandelt. (**A. P. 1 642 244** vom 31/10. 1922, ausg. 13/9. 1927.) KAUSCH.

Stockholders Syndicate, Los Angeles, Californ., übert. von: **Henry Blumenberg jr.**, Moopa, Nevada, *Natriumsulfit und Borsäure.* Man läßt auf eine Boraxlsg. SO_2 einwirken, bis die Rk. der Bldg. von Na_2SO_3 u. H_3BO_3 beendet ist. Das Ende der Rk. wird durch Bldg. eines Nd. von $NaHSO_3$ angezeigt. Die H_3BO_3 wird abgetrennt u. das zurückbleibende Gemisch mit SO_2 zwecks Bldg. von $NaHSO_3$ behandelt. (**A. P. 1 642 535** vom 4/9. 1924, ausg. 13/9. 1927.) KAUSCH.

Dwight & Lloyd Metallurgical Co., New York, *Erdalkalioxyde.* Man brennt Erdalkalicarbonate (Kalkstein, Dolomit, Magnesit), indem man sie in einer Schicht auf einen durchlässigen Träger aufstäubt u. Heizgase von unten hindurchtreibt. (**E. P. 275 463** vom 26/11. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KAUSCH.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A. G., Berlin (Erfinder: **Fritz Rothe** und **Hans Brenek**), *Verfahren zur Herstellung von Bariumortho- bzw. Bariumtrisilicat* durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit SiO_2 oder Bariummetasilicat, 1. dad. gek., daß die Rk. in Ggw. von Wasserdampf durchgeführt wird. — 2. dad. gek., daß man zum Brennen aus H_2-haltigen Brennstoffen erzeugte Heizgase verwendet. (**D. R. P. 449 737** Kl. 12 i vom 28/8. 1926, ausg. 22/9. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. und **K. Staib**, Bitterfeld, *Chloride.* Ein Oxyd (des Zn, Ca, Sr, Mg usw.) wird in fein zerteilter Form mittels eines Gemisches von Cl_2 u. CO in einer Kammer in wasserfreies geschmolzenes Chlorid übergeführt. (**E. P. 275 116** vom 5/3. 1927, ausg. 25/8. 1927.) Kausch.

Chemische Fabrik Johannisthal G. m. b. H., Berlin-Rudow (Erfinder: **Max Löwy**, Berlin-Charlottenburg), *Beseitigung und Verwertung von Schwefelwasserstoff aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasgemischen unter gleichzeitiger Gewinnung von Mangansalzen*, dad. gek., daß man diese Gase auf MnO_2-haltige Materialien einwirken läßt bei Anwesenheit von schwach mit HCl oder H_2SO_4 angesäuertem W. (**D. R. P. 450 230** Kl. 12 n vom 29/6. 1926, ausg. 1/10. 1927.) Kausch.

H. Harris, London, *Trennung von Natriumstannat, Natriumarsenat und gegebenenfalls Natriumantimonat.* Mischungen der beiden bzw. der drei genannten Salze werden in der Kälte mit Ätznatronlsgg. von solcher Konz. behandelt, daß nur das Stannat gel. wird, Der beim Filtern erhaltene Rückstand wird auf reines Arsenat verarbeitet. Zur Trennung von Gemischen, welche nur Stannat u. Arsenat enthalten, verwendet man Lsgg. von 100—250 g NaOH je l, enthalten die Mischungen noch Na_2CO_3, NaCl oder beides, so sind weniger konz. Laugen zu verwenden. (**E. P. 273 440** vom 7/5. 1926, ausg. 28/7. 1927.) Kühling.

H. Harris, London, *Reinigen von Lösungen, die Natriumarsenat und Natriumstannat enthalten*, vom Sb-Geh., durch Behandeln mit einem Reduktionsmittel (metall. Sn oder $SnCl_2$). (**E. P. 275 344** vom 7/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) Kausch.

R. Daloze, Brüssel, *Bleicarbonat.* Rohes $PbSO_4$ wird mit einer Lsg. von überschüssigem Erdalkaliacetat gemischt, vom Nd. abfiltriert, in der Lsg. mittels einer Base 3-bas. Bleiacetat erzeugt u. dieses mit CO_2 zu $PbCO_3$ umgesetzt. Vorhandenes Fe wird als 3-bas. Eisenacetat abfiltriert. (**E. P. 273 660** vom 19/3. 1927, ausg. 24/8. 1927. Prior. 3/7. 1926.) Kühling.

[russ.] **I. Baschilow**, Technologie der radioaktiven Mineralien. Leningrad: Wissenschaftl. chemisch-techn. Verlag 1927. (96 S.) Rbl. 3.20.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Irma Rhode, *Über Feldspäte.* Vork., Verwendung, Einteilung, Physik u. Chemie. (Keram. Rdsch. **35.** 615—17. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforschung.) Salmang.

G. Erdmann, *Elektrisch beheizte Schmelz- und Brennöfen.* Beschreibungen mit Abbildungen. (Keram. Rdsch. **35.** 633—37.) Salmang.

G. Körrn, *Opalüberfanggläser.* Es werden Versätze für Grundgläser u. Überfanggläser angegeben, von denen eines opak ist. (Keram. Rdsch. **35.** 601. 620—21.) Salm.

Kurt Illig, *Elektrolytische Verchromung von Glasformen und Walzenmaterialien.* Mit großen Stromdichten wird ein dünner, fest haftender Überzug erzielt. (Glastechn. Ber. **5.** 241—52. Berlin-Wilmersdorf.) Salmang.

Otto Stumm, *Glasströmungen in der Ziehwannenanlage.* Die Strömungen wurden mit Hilfe schwimmender Tonkugeln ermittelt. An der Oberfläche des Glases konnte festgestellt werden, daß alle Bewegung im Glase nur durch therm. Strömungen u. nicht durch Entnahme von Glas hervorgerufen wird. (Glastechn. Ber. **5.** 252—74. Leipzig.) Salmang.

Otto Mucker, *Feuertonwaren und ihr Werdegang.* (Tonind.-Ztg. **51.** 1423 bis 1424. Schattau.) Salmang.

W. Singleton, *Die Analyse hochtonerdehaltiger Tone und feuerfester Stoffe.* II. (I. vgl. S. 1192.) Pt in der Schmelze wird durch Differenzwägung des Tiegels u. Abzug vom Gewicht von Al_2O_3 u. Fe_2O_3 bestimmt. Das Auswaschen der Tonerde soll mit einer konz. Lsg. von Ammonnitrat oder Chlorid erfolgen. Methylrot dient als Indicator. Erhitzung bis zur Gewichtskonstanz ist erforderlich. Der Rückstand wird mit $KHSO_4$ geschmolzen u. in einem Teil der Lsg. Fe bestimmt. Bei kleinen Mengen Ti wird durch Zn u. H_2SO_4, bei größeren Mengen Ti durch H_2S reduziert. Nach Zusatz von 3 ccm 10% $CuSO_4$-Lsg. wird mit $KMnO_4$-Lsg. titriert. In dem anderen Teil der Lsg. wird Ti nach Oxydation mit H_2O_2 colorimetriert. Al ergibt sich aus der Differenz. Bei Schnellanalysen kann man die Ndd. der Hydroxyde in $^1/_2$-n. H_2SO_4 lösen, aufkochen u. titrieren mit Methylorange, wobei nur bis zum beginnenden Farbwechsel,

nicht bis gelb titriert wird. Das Filter wird dabei nicht entfernt. (Chem. Age **17**. Nr. 425. China Clay Trade Review. 6.) SALMANG.

Groothoff, *Zur Druckfestigkeitsbestimmung.* Erörterungen an Hand der Arbeit BURCHARTZ (S. 1386). (Tonind.-Ztg. **51**. 1418—21. Lübeck, Fa. FR. EWERS & Sohn.) SALMANG.

Franz Kanhäuser und **Josef Robitschek**, *Beitrag zur Kenntnis der Druckerweichungsprobe feuerfester Steine.* (Sprechsaal **60**. 685—88. — C. **1927**. II. 969.) SALM.

Window Glass Machine Co., übert. von: **Elbridge J. Casselman**, Pittsburgh, **Nick Griffith** und **Charles E. Johnson**, Jeannette, V. St. A., *Glätten von Glasplatten.* Das Glätten erfolgt innerhalb von durch von der Decke herabhängende Wände in verschieden hoch erhitzte Räume unterteilte Öfen mittels strahlender Hitze. Die zu glättenden Platten befinden sich auf einer z. B. in wagerechter Richtung gedrehten Tragfläche aus einem Stoff, welcher einen höheren F. besitzt als das zu glättende Glas, vorzugsweise aus Quarzglas. (**A. P. 1 641 918** vom 16/8. 1926, ausg. 6/9. 1927.) KÜH.

G. Chanel, Paris, *Gegenstände aus Glas von niedrigem Ausdehnungskoeffizienten oder Quarzglas.* Die Gegenstände wie Nachahmungen von Pflanzen oder Tieren, werden aus ihren einzelnen vorher aus kleinen Zylindern o. dgl. aus dem verwendeten „Pyrex"- oder Quarzglas hergestellten Bestandteilen gebildet, indem diese Teile mittels einer Gebläseflamme verschmolzen u. die Verbindungsstellen weiterhin erhitzt werden. (**E. PP. 275 141** u. **275 142** vom 7/10. 1926, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 31/7. 1926.) KÜHLING.

Barton Foreign Patents, Ltd., London und **G. D. Cotton**, Paris, *Keramische Erzeugnisse.* Die zu Bodenplatten o. dgl. geformten Gegenstände werden in Tunnelöfen allmählich auf Verglasungstemp. erhitzt, dann auf eine beträchtlich unter dieser liegende Temp. abgekühlt, wieder erhitzt u. hierauf erst langsam u. dann rasch abgekühlt. Die Hitze in den einzelnen Zonen des Ofens wird durch Zuführung von Luft geregelt, welche in den Kühlzonen vorerhitzt wird. (**E. P. 275 104** vom 19/2. 1927, ausg. 25/8. 1927.) KÜHLING.

Cyrus S. Wert, Kendallville, V. St. A., *Harte, wasserdichte Baustoffe.* Mischung von Sand, gemahlenen Steinen u. Zement werden mit einer wss. Lsg. oder Mischung härtend u. wasserdichtend wirkender Stoffen, wie Wasserglas, K_2CO_3, $CaCO_3$ u. H_2SO_4, innig gemischt u. die Mischung geformt. Die Erzeugnisse werden entweder nach dem Abbinden unmittelbar verwendet oder in noch etwas feuchtem Zustande bearbeitet, so daß sich etwas Lsg. auf der Oberfläche ausscheidet, dann eine Mischung von Zement u. Farbstoff aufgestäubt u. die entstandene Schicht gemustert. (**A. P. 1 641 874** vom 17/7. 1923, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **J. Baddiley**, **A. Shepherdson** und **A. Davidson**, Manchester, *Färben von Gips, Zement und Mörtel.* Die zu färbenden Stoffe werden vor, während oder nach dem Anmachen mit W. mit hochdispersen Küpenfarbstoffen, z. B. Thioindigo, Bromindigo u. dgl. gemischt. Zweckmäßig mischt man die Farbstoffe zunächst mit dem Anmachwasser. (**E. P. 273 477** vom 19/6. 1926, ausg. 28/7. 1927.) KÜHLING.

L. S. van Westrum, Westminster, *Bituminöse Mörtelmassen.* Mineralstoffe werden trocken gemischt mit Bindemitteln, wie CaO, Zement oder Gips oder Mischungen solcher Bindemittel mit Stein- oder Schlackenmehl u. gegebenenfalls Fe_2O_3. Den erhaltenen Massen wird ferner eine bituminöse Seife zugesetzt, welche z. B. durch h. Vermischen von 30—50 Teilen Bitumen, 2—5 Teilen vegetabil. Öl u. gegebenenfalls Harz u. Verseifen der Mischung mit verd. NaOH hergestellt wird. (**E. P. 275 364** vom 31/5. 1926, ausg. 1/9. 1927. **Zus. zu E. P. 269 975; C. 1927. II. 1298.**) KÜHLING.

C. Tauber (**G. Leuchte Nachf.**), Leipzig, *Überzugsmittel für poröse Stoffe* (Holz, Stein, Gips etc.), bestehend aus einer Mg-Seife (Mg-Resinat, -Stearat, -Linoleat). (**E. P. 275 610** vom 27/7. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 3/8. 1926.) KAUSCH.

August Bitterling, Lehrbuch der Emaillierkunst. Mit e. geschichtl. Einf. von RUDOLF RÜCKLIN. Leipzig: W. Diebener 1927. (98 S.) 4°. Lw. M. 7.75.

[**russ.**] **T. Krassenskaja**, Die Anwendung der Bestimmungsmethode für Mineralien nach ihrem Brechungsindex bei der Untersuchung von Tonen und Sanden. Moskau: Wissenschaftl. techn. Verlag 1927. (37 S.) Rbl. 0.60.

Heinrich Ries, Clays; their occurence, properties and uses; 3 rd ed., rev. and enl. New York: Wiley 1927. (613 S.) Lw. $ 7.—.

[russ.] **Staatliches Silikatinstitut Moskau, Kommission für Emaille,** Rohstoffe der Emailleindustrie. I. Zusammenstellung der Daten über die Vorkommen der für die Emailleindustrie nötigen Rohstoffe. II. Der Bedarf der Emailleindustrie an Rohstoffen und deren Normalisierung. Moskau 1927. (111 S.)

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Heine, *Harnstoff-Kali-Phosphor.* Vergleichende Düngungsverss. mit Harnstoff Kali-Phosphor der I.-G. Farbenindustrie u. selbst hergestellten Mischungen zu Begenonien u. Chrysanthemen ergaben bei letzteren einen kräftigeren Wuchs u. bessere Blütenbldg. für das fabrikmäßig hergestellte Prod. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 405—06. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Kochs, *Plantogen.* Plantogen, ein Schalenabfall, hatte W. 54,54%, N 1,03%, Rohprotein 6,44%, Rohfett 0,45%. Im Laboratoriumsvers. mit einer kleinen Probe war keine Wärmezunahme festzustellen, so daß nicht entschieden ist, ob sich das Präparat als Stalldungersatz eignet. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 418 bis 419. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Heine, *Galalith als Ersatz für Hornspäne.* Die zum Vers. dienenden Galalithabfälle enthielten 11% N, sie zeigten sich in bezug auf Düngewrkg. Hornspänen u. Harnstoff als gleichwertig. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 403—05. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Freckmann, **Janert**, **Staerk** und **Siegert**, *Versuche über eine verschieden hohe mineralische Stickstoffdüngung und deren Ausnutzung durch eine Zugabe von Kompost bzw. Stalldünger auf Ertrag und Verhalten eines Kleegrasbestandes.* Die Verss. bestätigten die Erfahrung der Praxis, daß der Erfolg u. die Rentabilität jeder mineral. N-Düngung auf Grünland in hohem Maßstabe von der Zus. des Pflanzenbestandes abhängig ist. Die Zugabe von Wirtschaftsdüngern zur Mineraldüngung ist von größter Wichtigkeit; sie bedingt einerseits eine bessere Ausnutzung der Mineraldüngung, andererseits beugt sie einer allzu einseitigen Veränderung des Pflanzenbestandes vor. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 199—203. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Densch und **Groh**, *Versuche über den Einfluß verschiedener Nährstoffe und verschiedener Düngerformen auf Ertrag und Stärkegehalt der Kartoffeln direkt und auf die aus diesem entsprechend behandelten Saatgut erzielten Ernten.* Ein Einfluß der vorjährigen Düngung auf den Stärkegeh. der nächstjährigen Ernte machte sich bei K_2O u. N nirgends bemerkbar, auch die Ertragsfähigkeit erscheint bei K_2O unbeeinflußt, während bei N die Ergebnisse schwanken. Einen deutlich günstigen Einfluß hat dagegen Superphosphat sowohl bei Ertrag wie Stärkegeh. ausgeübt. — Bei der diesjährigen Düngung bewirkte N eine hohe Ertragssteigerung ohne Beeinflussung des Stärkegeh., während spät gegebenes K_2O, besonders als KCl u. Kainit, letzteren zurückdrückt. Superphosphat ergab durchweg Ertragssteigerungen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 181—82. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Densch, *Versuche über den Einfluß zu verschiedenen Zeiten verabfolgter Kalidüngung auf den Stärkegehalt der Kartoffeln.* Ganz allgemein läßt sich aus den Verss. der Schluß ziehen, daß der Stärkegeh. um so mehr herabgedrückt wird, je später die K_2O-Düngung verabfolgt wird. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 183—84. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Reinhold, *Düngungsversuche.* I. *Kalidüngungsversuche.* II. *Phosphorsäuredüngungsversuche.* Bericht über Düngungsverss. mit K_2O- u. P_2O_5-Düngern, ausgewertet nach der Methode MITSCHERLICH mit Sellerie „Prager Riesen". Die Rentabilitätsgrenze für 40%ig. Kalisalz lag bei 13 g K_2O je qm, für Thomasmehl bei 14 g P_2O_5 je qm. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 444—48. Berlin-Dahlem.) GRI.

Densch, *Versuche mit Rhenaniaphosphat, Kolloidphosphat und Leunaphos.* Leunaphos war in seiner N-Wrkg. dem $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(NO_3)_2$ u. $NaNO_3$ ungefähr gleich, in der P_2O_5-Wrkg. dem Superphosphat ebenbürtig, dem Thomasmehl überlegen. Rhenaniaphosphat war dem Thomasmehl etwas überlegen, erreichte aber nicht ganz das Superphosphat. Kolloidphosphat von DE HAËN eignet sich nicht für Mineralböden, höchstens für Moor- u. anmoorige Böden. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 176—77. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Densch, *Versuche über die Nachwirkung organischer Dünger und die Wirkung der Luzernestoppel auf Hafer.* Die Nachwrkg. von im Jahre 1925 zu Hackfrüchten verabfolgter Stallmist- u. Gründüngung zu Hafer war nur gering u. wurde neben einer

mineral. N-Gabe von 40 kg je ha vollständig verdeckt. Fäkaltorf hat 1925 sehr gut abgeschnitten u. war in der Wrkg. von 100 dz gleich 300 dz Stallmist. Sehr starke Mehrerträge ergab Luzernestoppel, welche den Körnerertrag mehr als verdoppelte. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 189—90. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

J. Dumont, *Einfluß längerer Kulturen ohne Dünger auf den Stickstoffreichtum der Böden.* Aus Verss. seit 1875 bis zur heutigen Zeit über den N_2-Geh. ungedüngter Böden schließt Vf., daß der Verlust an N_2 der Böden nur sehr gering ist u. durch period. Anbau von Leguminosen bis zur Bedeutungslosigkeit herabsinkt. Zahlenangaben im Original. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 605—08.) ENSZLIN.

J. Zolcinski, *Sonnenlicht und chemische Nitrifizierung.* In wss. NH_3-Lsg. von Humus findet unter dem Einfluß von Sonnenlicht Nitrifizierung statt, bei Abwesenheit von Sonnenlicht nicht. Außerdem verlief sie schneller in einem Quarzglas als in einem irdenen Topf. Dies zeigt, daß besonders ultraviolette Strahlen für die Nitrifizierung in Frage kommen. (Pédologie **19**. 80—97; Exp. Stat. Record **56**. 21.) HELLMERS.

A. N. Sokolowsky, *Bodenkolloide.* Die Menge des im Boden adsorbierten Ca hat gewisse Beziehungen zu anderen Eigg. des Bodens. Das Auswaschen des Kalkes beim Filtrieren der Bodenaufschlämmung läßt im Boden Kolloide entstehen, die sehr langsam filtrieren. Der akt. Feinsand verliert seine Kolloideigg. beim Erhitzen auf 40—60° oder beim Austrocknen. Auf den Bodenkolloiden sind neue Methoden der chem. u. mechan. Analyse begründet. Die Sättigung eines Bodens ist ein Kriterium für das Gleichgewicht der Bodenkolloide. (Pédologie **19**. 59—79; Exp. Stat. Record **56**. 18—19.) HELLMERS.

D. C. Wilensky, *Entstehung der Alkaliböden.* Die euras. Salzböden zerfallen in solche mit leichtlöslichen u. solche mit unl. Salzen in den obersten Schichten, unter denen fast undurchlässige Lagen folgen. Diese Lagen besitzen häufig eine prismat. Struktur, oder eine Struktur, die man Säulenbruchstückstruktur nennen könnte. Die letztere tritt besonders in Schwarzerdsteppen, die erstere in Wüstensteppen auf. Die Schwarzerdsteppen enthalten Na_2CO_3, die Wüstensteppen NaCl u. Na_2SO_4 in bezeichnender Menge im Boden. (Pédologie **19**. 36—58; Exp. Stat. Record **56**. 20.) HELLM.

Br. Tacke, *Die Kalkbedürftigkeit des Hochmoorbodens.* Die Verss. ergaben die hohe Empfindlichkeit des Hafers gegen stärkere CaO-Gaben. Kalkmergel u. dolomit. Mergel bleiben sich in der Wrkg. gleich. Dauernde Anwendung von $NaNO_3$, der auf Hochmoorböden besser wirkt als $(NH_4)_2SO_4$, macht bei einer Grundkalkung von 20—30 dz CaO je ha bei Halm- u. Hackfrüchten, von 40—50 dz bei Wiesen u. Weiden eine Nachkalkung unnötig, um so mehr, wenn die P_2O_5-Düngung mit CaO-haltigen Phosphaten erfolgt. (Landwirtschl. Jahrbch. **65**. Erg.-Bd. I. 34—43. Bremen.) GRI.

Karl Kroemer, *Versuche zur Schutzbehandlung und zur Bekämpfung der Bodenmüdigkeit mit Sapikat-Schwefelkohlenstoff.* Die Verss. ergaben, daß stärker verseuchte Stöcke durch Behandlung mit Sapikat-CS_2 nicht in jedem Falle sicher bereinigt werden. Die Tiefenwrkg. war augenscheinlich besser als die Wrkg. in den oberen Bodenschichten. Auf durchlässigen Böden traten keine nennenswerten Schädigungen der Reben ein, auf undurchlässigem Boden wurden einzelne Stücke angegriffen. CS_2-Emulsionen leisten in bezug auf die insektizide Wrkg. dasselbe wie reiner CS_2, sind jedoch leichter zu dosieren u. zu handhaben. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 379—80. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Fr. Muth und **G. Voigt**, *Die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Pflanze.* Eine schwache Stimulationswrkg. wurde bei den mit CS_2-Dampf behandelten Samen festgestellt. CS_2 im Boden bewirkte auffallend kräftigen, gleichmäßigen Wuchs, dichte, gesunde u. dunkelgrüne Belaubung, frühere Blüten- u. Fruchtbldg. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 322—23. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Reinhold, *Impfversuche.* Impfverss. zu „Saxa"-Erbsen mit Nitragin u. Azotogen ergaben bei einer Grunddüngung von 16 g K_2O (40%ig. Kalisalz) u. 6 g P_2O_5 (Thomasmehl) je qm bei Nitragin einen Mehrertrag von 1,50 kg ± 0,23 u. bei Azotogen von 1,12 kg ± 0,37. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 451—52. Berlin-Dahlem.) GRI.

Höstermann, *Bodenbedeckungsversuch mit Torf und teerloser Dachpappe.* Eine Bodenbedeckung mit Torf bzw. teerloser Dachpappe bewirkte bei Tomaten einen bedeutenden Mehrertrag, wobei der Torf am besten wirkte. Die Unkrautbldg. wurde gänzlich unterbunden. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 413—14. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Reinhold, *Saatgutstimulationsversuche.* Die mit Salzen der Gesellschaft für Stimulation m. b. H., Berlin, zu Salat u. Treibgurken angestellten Saatgutstimulations-

verss. ergaben bei Salat in der Fehlergrenze liegende Mehrerträge, bei Treibgurken so schwankende Erträge, daß ein Empfehlen der Stimulationsmittel für die Praxis zum mindesten verfrüht erscheinen muß. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 453—54. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Reinhold, *Reizdüngungsversuche.* Bericht über einen Reizdüngungsvers. zu Reisererbsen „Maikönigin" auf Humusboden mit u. ohne 5 g $CuSO_4$ je qm. Grunddüngung 16 g K_2O (als 40%ig. Kalisalz) u. 6 g P_2O_5 (als Thomasmehl). Die $CuSO_4$-Parzellen erwiesen sich sehr widerstandsfähig gegen Nachtfrost u. ergaben einen sicheren Mehrertrag von 4,22 kg ± 0,41 je qm. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 452—53. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Höstermann, *Primelsamenkonservierung.* Primelsamen erleiden bei der Aufbewahrung eine immer größer werdende Abnahme der Keimfähigkeit. Verss. ergaben, daß diese Abnahme durch Aufbewahrung in mit trockener CO_2 gefüllten u. zugeschmolzenen Glasrohren bedeutend verringert wird. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 412—13. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

E. Junge, *Praktische Maßnahmen zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Schädlinge.* Zur Sommerbekämpfung der *Blutlaus* wurde mit reinem W., zur Winterbekämpfung mit Obstbaumcarbolineum gespritzt. Die probierten neueren Blutlausmittel ergaben kein besseres Resultat als Carbolineum. Gegen *Blattläuse* leisten Quassiaschmierseifenbrühe u. Exodin der Chem. Fabrik SCHERING gute Dienste. Venetan u. Thomilon 2%ig. versagten. Gegen *fressende Insekten* bewährte sich gut bleihaltiges Zabulon. Carbolineum von SPALTEHOLZ, Freital, war wirksam gegen *Kommaschildlaus*, AVENARIUS-Dendrin ebenfalls. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 327—29. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Schander und **Götze**, *Ratten- und Mäusebekämpfung.* Infektionsverss. mit *Bact. typhi murium* ergaben bei Hausmäusen eine Mortalität von 98%, bei Feldmäusen von 96%. Bei Verfütterung an Wanderratten waren die gleichen Kulturen nicht pathogen, dagegen wirkte subcutane Injektion in 12 von 19 Fällen tödlich. Infektion mit *Rattinstämmen* per os ergab nur eine Mortalität von 47%, bei intraperitonealer u. subcutaner Injektion von fast 100%. Es wurde festgestellt, daß Tiere, welche schon einmal *Meerzwiebeln* gefressen hatten, diese niemals, auch nicht mit Ködern, nehmen. 15 Monate altes Meerzwiebelpulver zeigte 22%ig. Wirksamkeitsverminderung, feucht konserviertes Meerzwiebelmus eine 18%ig. $NaNO_2$ hatte letale Dosis von 0,65 g je 100 g Körpergewicht, die Aufnahme gelingt nur in größeren Ködermengen. Pikrotoxin, Schierling, Digitalin, Ricin, Colocynthin, Saponin u. Theobromin wirkten injiziert schon in geringen Mengen tödlich, die Fütterung ergab keine nennenswerte Wrkg. *Bafum gefährlich* der Firma CHRISTLIEB HERLITZ & Co., Hamburg, ein pulverförmiges P-Präparat, wurde nur schlecht aufgenommen. 0,23 g wirkten auf 100 g Rattengewicht tödlich. *Bafum ungefährlich* der gleichen Firma besteht aus Meerzwiebeln u. Zucker, wird gern genommen u. wirkt bei 0,24 g auf 100 g Ratte in 48 Stdn. tödlich. *Mors, giftfreie Rattenbrocken* der Chem. Fabrik Mors, Berlin, ist ein Meerzwiebelpräparat mit geringerer Wrkg. *Ratthan* der Landwirtschaftskammer für Brandenburg ist ein Meerzwiebelpräparat mit Aniswitterung. Aufnahme sehr gut, Wrkg. unsicher. *Neue Hora-Räucher-Patronen* der Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung, Frankfurt a. M., sind sehr wirksam. Beim Verbrennen entstehen SH_2, CO u. SO_2. *Zeliopaste* der I.-G. Farbenindustrie wirkt langsam, aber sehr sicher. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 217—20. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

G. Lüstner, *Prüfung einiger Raupenleime zum Fangen des kleinen Frostnachtspanners.* Von den 6 untersuchten Raupenleimsorten waren die Leime „Höchst", „Riela" u. „Mainz" wochenlang fängig, haben sich also bewährt, „Asta" u. „Asta Extra" trocknen zu leicht ein, „Kleblang" überzieht sich mit einer milchigen Haut, wodurch die Klebfähigkeit geschädigt wird. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 371—72. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Höstermann, *Bekämpfung der durch Heterosporium gracile hervorgerufenen Fleckenkrankheit der Irisblätter.* Als wirksam erwiesen sich 1%ig. Bordeauxbrühe, kolloidales CuS, 1%ig. Solbarlsg., Schwefelkalkbrühe 1 : 40. Als Haftmittel war in allen Fällen 5% neutrale Schmierseife zugesetzt worden. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 415—17. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Bünger und **Lamprecht**, *Weiterer Versuch über die Wirkung der Zufütterung von Fischmehl an Kälber.* Vergleichende Fütterungsverss. ergaben die Überlegenheit von

Fischmehl gegenüber Trockenhefe bei erhöhter Rentabilität. Beste Gabe an Fischmehl 10% des Kraftfutters. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 121—22. Kiel.) Gri.

Bünger und **Lamprecht**, *Fütterungsversuch mit Maiszucker und Kunstmilch (Danolac) als Ersatz von Vollmilch bei der Fütterung von Kälbern.* Vergleichende Fütterungsverss. ergaben zwischen Vollmilch u. Maiszucker kaum einen Unterschied, während Kunstmilch sehr enttäuschte. Maiszuckerfütterung bewirkte wenig Fettansatz u. dunkle Fleischfarbe, Kunstmilch ergab mehr Fett u. helles Fleisch. Die Kostprobe fiel sehr zugunsten der Vollmilch aus. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 120—21. Kiel.) Grimme.

Burr, *Fütterungsversuche mit Silofutter an Milchkühen.* Durch die Silagefütterung machte sich kein Unterschied in Geruch u. Geschmack bemerkbar, Veränderung der Milchkonstanten unwesentlich, außer Rückgang der fettfreien Trockenmasse. Grassilage erniedrigt die Polenskezahl des Milchfettes von 2,55 auf 1,50, VZ. fällt merklich, Jodzahl steigt bis auf 36,94. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 136—37. Kiel.) Grimme.

Burr, *Der Einfluß des Sumpfschachtelhalmes (Equisetum palustre) auf die Milch und das Milchfett.* Der Einfluß der Duwockfütterung macht sich schon am ersten Tage durch Sinken der Milchmenge u. Steigerung des Fettgeh. u. der Trockenmasse bemerkbar. Der Fettgeh. stieg während des Vers. von 2,7% auf 3,85%, die Trockenmasse von 10,95% auf 12,04%, der Fettgeh. der Trockenmasse von 24,66% auf 31,98%. Die fettfreie Trockenmasse sank auf 7,85% herab. Der Säuregrad der Milch ist sehr gering, die Labträgheit sehr groß. VZ. des Milchfettes fällt von 236,74 auf 224,15, Jodzahl steigt bis auf 44,98. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 135—36. Kiel.) Grimme.

Bünger und **Lamprecht**, *Fütterungsversuch mit stark Schachtelhalm (Duwock) enthaltendem Gras an Milchkühen.* Fütterung mit stark duwockhaltigem Grase bewirkt starken Rückgang des Milchertrages mit oftmals beträchtlichem Ansteigen des Fettgeh. Nach Aufhören der Duwockfütterung steigt der Milchertrag wieder, der Fettgeh. sinkt, doch erreichte der Milchertrag seinen früheren Stand nicht wieder. Bei fortgesetzter Duwockfütterung kann der Milchrückgang bis zum vollständigen Versiegen führen. Der Ernährungszustand der Tiere geht dabei stark zurück. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 119—20. Kiel.) Grimme.

Bünger, **Lamprecht** und **Meetz**, *Der Einfluß der Verfütterung verschiedener Arten eingesäuerten Grünfutters auf die Milchleistung und die Beschaffenheit der Milch.* Mais- bzw. Rübenblattsilage als Ersatz für Rüben bewirkten in kleineren Mengen bei gleichbleibender Milchmenge Steigen des Fettgeh., in größerer Gabe Fallen der Milchmenge u. Steigen des %ig. Fettgeh., wobei jedoch die Gesamtfettausbeute etwas fiel. Reine Maissilage erhöhte die Milchleistung bei gleichbleibendem Fettgeh. Auf Geruch u. Geschmack der Milch hatte das Silofutter in keinem Falle Einfluß. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 118—19. Kiel.) Grimme.

Bünger, **Lamprecht**, **Sanders** und **Meetz**, *Fütterungsversuche mit dem Milchleistungsfutter der Vereinigten Meiereiverbände G. m. b. H. in Kiel.* In Vergleich gestellt wurden „Weiße Fahne" (bestehend aus Erdnuß-, Lein-, Sonnenblumen-, Kokos-, Palmkernkuchen, Sojaschrot, Malzkeimen u. Weizenkleie) u. „Gelbe Fahne" (außerdem Sesamkuchen) mit den landesüblichen Kraftfuttermischungen. In bezug auf Milchmenge konnte keine Einw. festgestellt werden, woraus folgt, daß es unnötig ist, in der Futtermischung über 3—4 Bestandteile herauszugehen. Weiße Fahne wirkte etwas günstiger auf die Fettproduktion, gelbe Fahne drückte letztere herab. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 117—18. Kiel.) Grimme.

Zorn und **Richter**, *Die Einwirkung fettreichen Fischmehles im Vergleich zu fettarmem Dorschmehl auf die Qualität von Fett und Fleisch bei der Mast der Schweine.* Fettreiches Fischmehl erwies sich im Vers. gegenüber fettarmem Dorschmehl als vollkommen gleichwertig. Wenn auch die Jodzahl des Fettes etwas höher lag, so ergab doch die Brat- u. Kochprobe keinen Unterschied. Beide Sorten waren einwandsfrei. Dagegen zeigte der Speck bei der fettreichen Gruppe einen gewissen Trangeschmack, der Schinken eine etwas geringere Festigkeit, so daß bei der Mast für Dauerware eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung fettreicher Fischmehle geboten ist. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 96. Tschechnitz.) Grimme.

Zorn und **Richter**, *Mastversuch mit getrockneter Kartoffelpülpe gegenüber gedämpften Kartoffeln.* Getrocknete Kartoffelpülpe mit 14—16% Rohfaser ist ein gänzlich un-

geeigneter Ersatz für gedämpfte Kartoffeln bei der Schweinemast. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 95—96. Tschechnitz.) GRIMME.

Densch und **Pfaff**, *Versuche zur Nachprüfung der von Mitscherlich aufgestellten Wachstumsfaktoren.* Die Verss. bestätigten für K_2O den von MITSCHERLICH aufgestellten Wirkungsfaktor, während er für P_2O_5 schwankte. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 169—74. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Densch und **Pfaff**, *Versuche mit der Methode Neubauer.* Die Verss. zeigten, daß besonders bei P_2O_5 Böden vorkommen, welche weit hinter dem NEUBAUERschen Grenzwerte zurückbleiben u. doch Vollernten bringen, ferner, daß Böden mit gleichem P_2O_5-Geh. nach NEUBAUER ganz verschiedene Ernten geben können. Bei K_2O zeigten sich diese Verhältnisse nicht so stark. Zusatz von CaO bewirkte keine Einw. auf die P_2O_5-Löslichkeit, bei K_2O fanden in 2 Fällen Mehraufnahmen statt. Zusatz von Na_2SO_4 bewirkt besonders in K_2O-armen Böden eine Förderung der K_2O-Aufnahme. Düngung der Keimpflanzen mit N u. P_2O_5 war bei der K_2O-Aufnahme ohne Erfolg, mit N u. K_2O bewirkte sie bei der P_2O_5-Aufnahme in allen Fällen eine Steigerung. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 165—69. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

[russ.] **W. Kotschetkow**, Die Chemie im Dienste des Landwirts. Anweisungen zur Düngung mit den hauptsächlichen mineralischen Düngemitteln. Instruktion zur Anstellung der einfachsten Düngungsversuche. Moskau: „Ossoaviachim" 1927. (31 S.) Rbl. 0.20.

E. C. Jul. Mohr, De beteekenis der bodemkunde, in het bijzonder voor de tropen. Utrecht: J. van Druten. (21 S.) gr. 8⁰. fl. —.75.

[russ.] **A. Otryganjew**, Düngungsversuche an Tabak im Dorf Wesseloje bei Adler im Jahre 1925. Krassnodar: Wissenschaftl.-techn. Verlag 1927. (20 S.)

Constant Schreiber, Traité d'agrologie et d'alimentation végétale. Le sol et les engrais. 2 vol. Paris: Libr. agricole de la Maison rustique 1924—1926. (171 S.; 308 S.) (Ier vol., 16 fr. 80. 2ᵉ. vol., 27 fr.) Bibliothèque agronomique belge, n. 3 et 6.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

I. Plaksin, *Die Golderze von Askold und Versuche ihrer Cyanisierung.* Die Insel Askold liegt 50 km entfernt von Wladiwostok. (Memoires de l'Université d'Etat à l'Extreme-Orient [12] **1**. 23 Seiten. Sep. 1926. [russ.].) BIKERMAN.

I. Plaksin, *Über einige Fälle der Amalgamierung von Golderzen.* Beim Amalgamieren von Golderzen im fernen Osten benutzt man oft — da kein Flußwasser vorhanden — stark salzhaltiges Quellenwasser, was die Bldg. von eisenhaltigen Amalgamen u. große Verluste an Hg zur Folge hat. Vf. zeigt, daß das Meerwasser beim Amalgamieren besser verwendbar ist. (Arbeiten d. 1. Konferenz zur Erforschung von Naturkräften des fernen Ostens 165—178. 1927. Sep. [russ.]. Wladiwostok, Univ.) BIKERMAN.

Julius Meyer und **Kurt Pukall**, *Die Einwirkung von Zement und Gips auf Leichtmetalle.* Zur Unters. der Einw. von *Zement* u. *Gips* auf *Leichtmetalle* werden bestimmte Mengen der feingepulverten Metalle — von 0,1 bis 1,5% — mit bestimmten Mengen Gips oder Zement u. Sand vermischt, dann eine solche Menge W. hinzugefügt, bis ein gießbarer Brei entsteht, der sich beim Stehen nicht in Schichten absetzt. Dieser Brei wird in Glasröhren von 5 ccm Durchmesser u. 20 cm Höhe gefüllt, worauf von Zeit zu Zeit die Höhe der Säulen in den Röhren gemessen wird. Aus der Volumzunahme des Breis läßt sich die entwickelte Gasmenge mit für Vergleichszwecke genügender Genauigkeit entnehmen. *Al* verhält sich in Zement in unberechenbarer Weise. Meist tritt eine Passivierung ein, die wohl auf Bldg. von Schutzhäuten aus kolloidalem Al-Silicat zurückzuführen ist; das Verh. in Gips ist ähnlich. — *Mg* ist widerstandsfähiger als Al, im Verlauf mehrerer Wochen geht die Oxydation jedoch ebenfalls ziemlich tief in das Metall hinein. — *Al-Ca-Legierungen* mit 60% Ca u. 40% Al geben in feuchtem Zement auffallenderweise keine Rk. zwischen W. u. Legierung. Noch nach 17 Stdn. war die Gasentw. u. Volumzunahme minimal; in Gips tritt dagegen lebhafte H_2-Entw. auf. — *Ca-Mg-Legierungen* werden nicht nur in Gips, sondern auch in Zement-Sandmischungen vom W. angegriffen. — *Al-Mg-Legierungen* lassen erst nach Wochen einen Angriff erkennen. Die Metalloberfläche überzieht sich allmählich mit einer weißen Oxydkruste, die die Legierung vielleicht vor weiteren Zerstörungen zu schützen vermag. Jedenfalls ist die Verwendung der untersuchten Metalle u. Legierungen zu Metallbetonkonstruktionen teils bedenklich u. teils unmöglich. (Chem.-Ztg. **51**. 757 bis 758. Breslau, Univ.). SIEBERT.

H. v. Wartenberg, *Zur Verchromung von Stahlwaren.* Um die beim Verchromen chirurg. Stahlwaren eingetretene Sprödigkeit der Gegenstände zu beseitigen u. ihnen die ursprüngliche Elastizität wiederzugeben, werden diese in ein vorgeheiztes Luftbad gebracht u. 2 Stdn. auf 100°, darauf $^1/_2$ Stde. auf 150° u. $^1/_4$ Stde. auf 200° erwärmt. (Chem.-Ztg. **51**. 759. Danzig, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

K. H. Logan, *Elektrolyse und ihre Rolle bei der Betrachtung der Bodenkorrosion.* Die Korrosion der in der Erde verlegten Rohrleitungen kann durch vagabundierende Ströme hervorgerufen werden, oder auf der sog. Bodenkorrosion, wobei durch ungleichmäßige Materialbeschaffenheit verursachte galvan. Ströme wahrscheinlich eine Rolle spielen, beruhen. Bei Erneuerung korrodierter Leitungen soll die Stärke der vorhandenen Ströme festgestellt werden. Galvan. Ströme sind konstant, während vagabundierende Ströme, z. B. von elektr. Bahnen, Schwankungen aufweisen. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 4. G 224—26.) TYPKE.

K. H. Logan, *Ergebnisse von Forschungen über Bodenkorrosion.* Die Schutzanstriche der Rohrleitungen müssen je nach den Verhältnissen, unter denen sie verwandt werden sollen, ausgewählt werden. Dicke Anstriche haben sich besser gehalten als dünne. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 4. G 221—23.) TYPKE.

R. Rademacher und **E. Goebel**, Neurode, *Behandeln von Erzen*, welche magnet. Bestandteile enthalten. Die Erze werden bei 300—600° oder oberhalb 1100° geröstet u. dann magnet. geschieden oder bei 300—600° geröstet, magnet. geschieden u. dann bei 1100° geröstet. (**E. P. 274 889** vom 21/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 23/7. 1926.) KÜHLING.

D. Guggenheim, M. Guggenheim, S. R. Guggenheim, S. Guggenheim, J. K. Macgowan und **E. A. C. Smith** (eingetragen als **Guggenheim Bros**), übert. von **A. H. Fischer**, New York, *Konzentration von Erzen.* Die Konz. erfolgt mittels Schaumschwimmverf. bei Ggw. von organ. Verbb., welche mehrere doppelt gebundene Schwefelatome in der Mol. enthalten u. prakt. unl. in W. sind, z. B. Dixanthogen u. Xanthogenanhydrid. Zweckmäßig werden die Verbb. in Öl, z. B. Petroleum, gel., die M. angesäuert oder alkalisiert u. ein Schaumerzeugungsmittel, wie Terpentinöl, zugegeben. Dixanthogen bildet sich bei der Einw. von J-KJ-Lsg. auf alkylxanthogensaures Kalium oder beim Einleiten von Cl_2 in eine wenig NaJ enthaltende Mischung von CS u. alkoh. NaOH. Xanthogenanhydrid erhält man durch Zusatz von ClCOOR zu einer Mischung von alkylxanthogensaurem Kalium u. A., u. Fällen der M. nach längerem Stehen mit W. — An Stelle der genannten Verbb. können übrigens auch Thiocarbanilid u. xathogensaures Kalium verwendet werden. (**E. PP. 275 561, 275 562** u. **275 563** vom 29/4. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 3/8. 1926.) KÜH.

F. Krupp Akt.-Ges. Friedrich-Alfred-Hütte, Rheinhausen, *Hochofenbetrieb.* Es werden zwecks Erzielung möglichst hoher Tempp. u. möglichster Vermeidung von Temperaturschwankungen unter Verringerung der Koksmenge als Gebläsewind Gichtgase verwendet, welche gegebenenfalls vorerhitzt oder mit O_2 oder Kohlenstaub vermischt werden. (**E. P. 275 601** vom 25/7. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 6/8. 1926.) KÜHLING.

B. Stoces, Pribram, Tschechoslowakei, *Gold aus Seewasser.* Das Seewasser wird mit Metallsulfiden, wie Antimonsulfid behandelt. (**E. P. 273 346** vom 23/12. 1925, ausg. 28/7. 1927.) KÜHLING.

K. Schmidt, Neckarsulm, *Aluminiumlegierungen*, welche außer Al enthalten: 0,1—10% Mg, 0,1—4% Mn u. 0,05—6% Sb. Die Legierungen sind gegen zerstörende Einflüsse beständig. (**E. P. 272 972** vom 22/12. 1925, ausg. 21/7. 1927.) KÜHLING.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **J. W. Elmen**, Leonia, V. St. A., *Magnetische Legierungen*, enthaltend Co u. Ni oder Fe oder beide u. gegebenenfalls kleine Mengen Cr, Mn oder andere Metalle, welche die mechan. Bearbeitung der Erzeugnisse erleichtern; eine geeignete Legierung enthält z. B. 45% Ni, 25% Co, 30% Fe u. 0,5% Mn. Die Legierungen werden zweckmäßig einer Hitzebehandlung unterzogen, bei denen auf 1100° erhitzt, wenigstens 1 Stde. auf dieser Temp. erhalten, mit mäßiger Geschwindigkeit auf 725° u. dann rasch auf 350° abgekühlt wird. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch geringe Schwankungen der Permeabilität u. geringe Hystereseverluste aus. (**E. P. 273 638** vom 16/8. 1926, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 30/6. 1926.) KÜHLING.

C. Claus, Plainfield, V. St. A., *Selbstschmierende Lagermetalle.* Innige, möglichst oxydfreie Mischungen von feingepulvertem Sn, Zn, Graphit u. stark überwiegenden

Mengen von Cu werden zu Stücken geeigneter Form gepreßt u. dann 10—20 Min. in geschlossenen Gefäßen auf 750—825° erhitzt. Die Erzeugnisse werden einer erneuten Formung unterworfen u. können vor oder nach dieser mit Schmieröl getränkt werden. (**E. P. 275 444** vom 13/10. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KÜHLING.

Ford Motor Co., Highland Park, übert. von: **Henry Gardner**, Detroit, V. St. A., *Vernickeln von Metallen.* Die Vernickelung erfolgt elektrolyt. unter Verwendung eines Elektrolyten, welcher $NiSO_4$ oder ein Doppelsulfat des Ni, H_3BO_3, HCl, $CaCl_2$ u. Glycerin in wss. Lsg. enthält. Die Stromspannung beträgt 1—5 V. Zu vernickelndes Fe ist zunächst mit Cu zu überziehen. (**A. P. 1 642 238** vom 19/2. 1923, ausg. 13/9. 1927.) KÜHLING.

Lord Aberconway, The basic industries of Great Britain: coal, iron, steel, engineering, ships: an historic and econimic survey. London: Benn 1927. (390 S.) 8°. 25 s. net.

Em. Dewaey, Calcul du lit de fusion des hauts fourneaux. Paris et Liège: Ch. Béranger 1927. (71 S.) 8°.

Ulick Richardson Evans, The corrosion of metals; 2 nd ed. New York: Longmans 1926. 8°. Lw. $ 6.—.

[russ.] **I. Ssokolow**, Über die Reduzierbarkeit von Eisenerzen. 2. Aufl. Sswerdlowsk 1927. (69 S.) Rbl. 1.80.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

J. Dugué, *Der Kautschuk und seine Zukunft.* (Vgl. S. 1515) Kurze Geschichte der Vulkanisation. Technologie des Kautschuks u. des Latex. (Rev. gén. Caoutchouc **4**. Nr. 34. 19—22.) EVERS.

M. L. P., *Die Elektrolyse des Kautschuks.* (Vgl. S. 1516.) Die Verwendung von elektrolyt. niedergeschlagenem Kautschuk hat mehrere Vorteile vor dem auf gewöhnliche Weise bereiteten; nämlich 1. Verbesserung der Qualität, 2. Ersparnis an Rohgummi, 3. Senkung der Anlagekosten, 4. Gewinn an Handarbeit, 5. Red. der zur Fertigstellung von 1 kg Ware nötigen Kraft, 6. Verminderung von Ausschuß, 7. Anpassung der Fabrikation für alle Gegenstände aus Kautschuk. (Rev. gén. Caoutchouc **4**. Nr. 34. 15—17.) EVERS.

Paul Bary, *Vulkanisation und Devulkanisation von Kautschuk.* Vf. befaßt sich kurz mit der Bindung von S an Kautschuk, wobei er die Adsorptionstheorie ablehnt. Er geht dann zur Diskussion der Kautschukformeln über. Die Solvatation des Kautschuks wird in Parallele gesetzt mit der der Cellulose, $—HO—(C_6H_{10}O_5)_n—H—$, u. des Kupfersulfids, $—HS—(CuS)_n—H—$. Als einzig möglicher Ausdruck für das Kautschukmol. ist die Formel $=(C_{10}H_{16})_n=$ von WEBER ,wobei das monomere Mol. 2 Doppelbindungen besitzt, die die Polymerisations- u. Solvatationserscheinungen bewirken. Die Formel $—(C_5H_8)—$ ist der obigen gleichwertig. Durch die Hydrierung nach STAUDINGER u. PUMMERER werden Stoffe erhalten, die nur nach der zweiten Formel gebaut sein können, während die Bromide sich nur von einem Grundkörper der ersten Formel ableiten. (Rev. gén. Caoutchouc **4**. Nr. 34. 10—12.) EVERS.

R. Ariano, *Der Widerstand von vulkanisiertem Kautschuk gegen Ausdehnung.* II. (Vgl. India Rubber Journ. **70**. 1027. 1145; C. **1926**. II. 2121.) Vf. setzt die in der 1. Mitt. an reinen vulkanisierten *Kautschuk*-S-Gemischen ausgeführten Unterss. an Gemischen mit Zusatz von *ZnO*, *$MgCO_3$*, *$CaCO_3$*, *Kaolin*, *Baryt* oder *Kohle* fort. Bei gegebenem Füllstoff wächst die Volumenzunahme mit dem Geh. an Füllstoff u. oberhalb einer gewissen Dehnung (im allgemeinen unter 100%) mit der Dehnung; bei kleineren Dehnungen findet geringe Volumenabnahme statt. Bei gleichem Geh. an Füllstoff ist die Volumenzunahme bei den inerten [z. B. $Ba(OH)_2$] am größten. Der Kontraktion am Anfang entspricht eine geringe Abkühlung, der Volumenzunahme eine Erwärmung des gezogenen Gummis. Vf. bespricht den Einfluß des Füllstoffs u. des Vulkanisationsgrades einer Kautschuk-S-*$Ca(OH)_2$*-Mischung auf die Konstanten der früher für die Zug-Dehnungskurven aufgestellten Gleichungen. Theoret. Betrachtungen im Anschluß an die früher entwickelten Formeln. (Nuovo Cimento **4**. 263—81. Società Ital. Pirelli.) KRÜGER.

Ernest Kahane, *Verwendung der Perchlorsäure als Oxydationsmittel bei der Bestimmung des Schwefels in Kautschuk.* (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **9**. 261—64. — C. **1927**. II. 986.) RÜHLE.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Lorin B. Sebrell**, Akron, Ohio, *Beschleunigen der Kautschukvulkanisation.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man *1-Mercapto-3,5-dimethylbenzothiazol,* erhältlich durch Einw. von Schwefel auf ein Xylyldithiocarbamat, gelbe Krystalle, F. etwa 250°, das aus dem Mercaptan durch Oxydation erhältliche *Disulfid* krystallisiert in Nadeln, F. 193°; es wirkt ebenfalls beschleunigend auf die Vulkanisation. Man kann auch die Zn-, Pb- usw. Salze verwenden. (**A. P. 1 635 193** vom 4/4. 1924, ausg. 12/7. 1927.) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Winfield Scott**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Herstellung von Di-p-xylylguanidin.* Man läßt gasförmiges oder wss. NH_3 in Ggw. von Pb-Verbb., wie Bleiglätte, auf s. Di-p-xylylthioharnstoff einwirken. — Z. B. wird gepulverter *s. Di-p-xylylthioharnstoff* bei ca. 40—50° mit 0,5% Bzl. enthaltendem 95%ig. A. versetzt u. im geschlossenen Gefäß zu dem Gemisch langsam unter Rühren eine dünne Paste von Bleiglätte u. 28%ig. wss. NH_3 gegeben. Nach Zugabe der Paste wird bei ca. 50° 2 Stdn. weitergerührt, gegebenenfalls nochmals 10—20% Bleiglätte hinzugefügt, ½ Stde. gerührt, dann zum Sieden erhitzt u. h. abgesaugt. Der Pb-Schlamm wird mit der Mutterlauge von der ersten Krystallisation extrahiert, nach dem Krystallisieren aus der Mutterlauge der A. abdest., der Rückstand bei 15° mit verd. HCl extrahiert u. die in der HCl unl. teerigen Stoffe abfiltriert Die Lsg. des *Di-p-xylylguanidinhydrochlorids* macht man mit NaOH neutral gegen Claytongelb, wobei die freie Base ausfällt, die nach dem Filtrieren NaCl-frei gewaschen wird. Ausbeute 80—82% der Theorie. Das *Di-p-xylylguanidin* aus A. oder Toluol Nadeln, F. 170—170,5°, *Hydrochlorid,* ll. in k. W., findet als *Vulkanisationsbeschleuniger* für *Kautschuk* Verwendung. (**A. P. 1 642 180** vom 27/11. 1922, ausg. 13/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Ernest Smith, Turin, *Vulkanisieren von Kautschuk.* (**D. R. P. 449 903** Kl. 39 b vom 30/11. 1924, ausg. 23/9. 1927. Ital. Prior. 6/12. 1923. — C. **1925**. I. 2047.) FR.

Stanley John Peachey, London und **Allon Skipsey**, Surrey, England, *Vulkanisieren von Kautschukwaren mit Phosporsulfidlösungen.* (**D. R. P. 450 152** Kl. 39 b vom 25/2. 1925, ausg. 29/9. 1927. E. Prior. 26/3. 1924. — C. **1926**. I. 2748.) FRANZ.

Lester C. Peterson, Akron, Ohio, *Kautschukschichten, die nur auf einer Seite vulkanisiert sind.* Die zur Herst. der unvulkanisiert bleibenden Seite dienende Kautschukmischung besteht aus Rohkautschuk, Baryt, Harzöl u. Natriumbisulfat oder einem anderen die Vulkanisation verhindernden Stoff wie H_2SO_4, H_3PO_4 usw. Die zu vulkanisierende Schicht besteht aus einer Mischung Rohkautschuk, Schwefel, ZnO, Lithopone u. Di-o-tolylthioharnstoff; die beiden Mischungen werden zu dünnen Schichten ausgewalzt, übereinander gelegt u. erwärmt, hierbei wird die den Schwefel u. den Beschleuniger enthaltende Schicht vulkanisiert, während die andere Seite unvulkanisiert bleibt. Die Schichten dienen zum Ausbessern von Kautschukreifen usw. (**A. P. 1 640 800** vom 3/1. 1927, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

Featheredge Rubber Co., Chicago, V. St. A., *Kautschukschwamm.* Zur Erzeugung von Schwammkautschuk von großer Länge bringt man die Kautschukmischung, die mit Talk o. dgl. überzogen sein kann, in einen Gewebeschlauch u. vulkanisiert. Man kann auch um die geformte Kautschukmischung ein Gewebe legen u. das Ganze durch ein erwärmtes Metallrohr ziehen. (**E. P. 273 223** vom 11/4. 1927, ausg. 21/7. 1927.) FRANZ.

John R. Gammeter, übert. von: **John Hadfield**, Akron, Ohio, *Herstellung von Kautschukgegenständen nach dem Tauchverfahren.* Man taucht die erwärmte nicht poröse glatte Form in konz. Kautschukmilchsaft, der mit Schwefel u. einem bei niedriger Temp. wirksamen Vulkanisationsbeschleuniger, wie Dimethyldithiocarbaminsäure, Tetramethylthiurammonosulfid vermischt ist. Sobald sich auf der Form eine dünne Schicht von vulkanisiertem Kautschuk niedergeschlagen hat, wird die Form aus der Kautschukmilch entfernt, das Erwärmen wird unterbrochen u. getrocknet; erforderlichenfalls kann der Gegenstand weiter vulkanisiert werden. (**A. P. 1 635 576** vom 12/1. 1927, ausg. 12/7. 1927.) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Harry L. Fisher**, Akron, Ohio, V. St. A., *Umwandlungsprodukte des Kautschuks.* Man läßt Trichloressigsäure in der Wärme auf Kautschuk einwirken. Man vermischt 100 Teile einer 5%ig. Kautschuklsg. in Bzl. mit 6 Teilen *Trichloressigsäure* u. erwärmt unter Rückfluß; das nach dem Abdestillieren des Kautschuklösungsmittels verbleibende Prod. wird säurefrei gewaschen. Man kann die Einw. der Trichloressigsäure auch unter Zusatz von 10 Teilen Phenol oder in Abwesenheit von Lösungsmm. ausführen, indem man 100 Teile Kautschuk

mit 20 Teilen Resorcin u. 20 Teilen Trichloressigsäure vermischt u. dann erwärmt Das Prod. eignet sich zur Herst. von *plastischen Massen*, die Lsg. in organ. Lösungsmm. kann als *Farbenbindemittel*, als *Klebstoff* u. zum *Wasserdichtmachen* verwendet werden. (**A. P. 1 642 018** vom 28/12. 1926, ausg. 13/9. 1927.) FRANZ.

R. & F. Rissik, Fraser & Co., Ltd., Croydon und **A. Fraser**, Purley, *Gegenstände aus Hartkautschuk.* Man erhitzt fein pulverisierten nicht ausvulkanisierten Hartkautschuk in einer Form unter Druck auf 220—250° u. entfernt den Gegenstand nach dem Abkühlen. Ein aus 70 Teilen Kautschuk u. 30 Teilen Schwefel hergestellter nicht ausvulkanisierter Hartkautschukstaub wird unter hohem Druck 10 Min. auf 220° erhitzt; man kann hiernach Metalle mit Hartkautschuk vereinigen. (**E. P. 273 355** vom 2/2. 1926, ausg. 28/7. 1927.) FRANZ.

Vultex Ltd., St. Helier, Jersey, Kanalinseln, übert. von: **P. Schidrowitz**, London, *Kautschukgegenstände und Imprägnieren von Geweben mit Kautschuk.* Man schlägt den Kautschuk aus einer vulkanisierten Kautschukmilch mit Hilfe des elektr. Stromes auf die Form oder das Gewebe nieder. (**E. P. 273 662** vom 31/3. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 5/7. 1926.) FRANZ.

H. P. Butler, New York, *Kautschuklösungen.* Man löst Kautschuk in Bzl. mit oder ohne Zusatz von CCl_4 u. erwärmt etwa 2—3 Stdn. auf 100°. Die erhaltene Lsg. ist leichtflüssig u. stark klebend; sie eignet sich zum *Überziehen von Geweben.* Der Lsg. kann man Harze, Öle oder Celluloseester zusetzen. (**E. P. 274 742** vom 2/2. 1927, ausg. 18/8. 1927.) FRANZ.

P. Allman, H. N. Morris und **L. H. Marlor**, Manchester, *Kautschuk-Celluloseestermassen.* Eine Lsg. von Kautschuk in einem hydrierten aromat. KW-stoff oder den Oxy-, Keton- oder Esterderivv. wird mit einer Lsg. von Cellulosenitrat oder -acetat in Aceton vermischt. Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk in Cyclohexanon mit einer Lsg. von Cellulosenitrat in Butylacetat. (**E. P. 274 968** vom 30/4. 1926, ausg. 25/8. 1927.) FRANZ.

V. Villa, Paris, *Kautschukersatz.* Man behandelt tier. oder pflanzliche Öle mit Schwefelchlorid in Ggw. eines Katalysators bei 0—15° im geschlossenen Gefäß; man gebraucht hiernach geringere Mengen Schwefelchlorid, eine vorherige Oxydation oder Schwefelung der Öle ist nicht erforderlich, die Bldg. von HCl u. Schwefelsäuren wird vermieden. Der Katalysator besteht aus einem depolymerisierten chlorfreien Kautschukersatz. Man vermischt z. B. 75—85 Teile Colazöl mit 3—8 Teilen des Katalysators in einem Mischapp. u. gibt dann 6—12 Teile Schwefelchlorid zu. Die Mischung wird in Formen gebracht, die Luft entfernt u. in eine Kühlfl. gestellt; nach einigen Stdn. ist die Rk. beendet. Füllstoffe, wie Asbest, Erden, Pigmente usw. müssen dem Öl vor dem Schwefelchlorid beigemischt werden. (**E. P. 273 029** vom 1/4. 1926, ausg. 21/7. 1927.) FRANZ.

A. J. Ultée, Kautschuk, Bearbejdet fra hollandsk af **Frits Heide.** (Koloniale Produkter. VII.) (Haandbog i Varekundskab.) København: J. H. Schultz. (76 S.) 2.50.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Parow, *Welches ist die beste Pülpeverwertung.* Es ist die Verfütterung. (Ztschr. Spiritusind. **50**. 254.) RÜHLE.

—, *Entkeimungsfilter. Filter* zur keimfreien Filtration auf kaltem Wege von Getränken u. sonstigen Fll., bei denen längere Haltbarkeit verlangt wird. (Ztschr. angew. Chem. **40**. Chem. App.- u. Maschinenwesen 26.) SIEBERT.

Karl Kroemer und **Krumbholz**, *Über die Einwirkung der Essigsäure auf die Gärtätigkeit einiger Heferassen.* Weinhefen werden bei der Umgärung von zuckerhaltigen Weinen durch Essigsäure stärker geschädigt als bei der Vergärung von Most, was auf eine Kummulationswrkg. von Essigsäure u. A. zurückzuführen ist. Verss. ergaben, daß die Essigsäureempfindlichkeit bei einzelnen Hefen verschieden ist, daß sich die Empfindlichkeit im Most-Wein-Verschnitt weniger auswirkt als in gezuckertem Wein, daß die Hefen gegen Essigsäure um so unempfindlicher sind, je mehr sie im n. Gärungsverlauf selbst davon erzeugen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 357. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Karl Kroemer und **Krumbholz**, *Über die Zusammensetzung eines sogenannten Weinpilzes.* Die mkr. Unters. ergab, daß der „Weinpilz" in der Hauptsache aus Bacterium xylinum besteht, mit Einsprengungen von Mycoderma- u. Torulaarten,

vereinzelt auch A. bildenden Hefen. Gärverss. ergeben, daß schwach gesüßter dünner Tee eine schwache Säuerung, verbunden mit geringer A.-Bldg. erfährt. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 357—58. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

P. Bauer, *Die Braugerste, ihre Veredelung und Verarbeitung.* Zusammenfassende Erörterung bei Gelegenheit eines Vortrages. (Wchschr. Brauerei **44**. 385—88. 395 bis 399. 410—14. Erfurt.) RÜHLE.

E. Ehrich, *Die Kontrolle der Sudhausausbeute.* Betriebswirtschaftliche Betrachtungen über die Erzielung hoher Ausbeuten. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **67**. 1257 bis 1259. Worms a. Rh.) RÜHLE.

E. Huber, *Das Reisbier (Sake) in Japan.* (Vgl. S. 2018.) Schlußbetrachtung. Eine sehr alte u. nur noch in einigen abgelegenen Gegenden Japans erzeugte Getränkeart, das *Midzuame*, ist anscheinend eine Übergangsform vom alten Hirsebier zu dem von den Chinesen übernommenen Reisbier. Die Zus. des Midzuame wird angegeben zu (%): W. 13,02, Protein 0,26, Maltose 53,03, Dextrin 31,85, Asche 0,15, Fett u. Unl. 0,79. Die Zus. des *japan. Reisbieres* liegt etwa zwischen (%): A. 3,04—4,60, Extrakt 5,06—5,85, Maltose 0,77—1,73, Protein 0,45—0,53, Säure 0,077—0,161, Asche 0,188—0,240, Phosphorsäure 0,051—0,072. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **67**. 1248—49.) RÜHLE.

Fr. Muth, *Über die Entstehung des Frostgeschmackes in Traubenwein.* Die Verss. ergaben, daß Veränderungen des Gerbstoffs beim Gefrieren der Trauben die wichtigste Ursache bei der Entstehung des Frostgeschmacks im Traubenwein darstellen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 318—20. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

H. F. Stoll, *Verschiedene Trauben- und Weinprodukte.* Besprechung einiger Verwertungsarten von Trauben, von denen der Traubensirup viel Aussicht hat. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **7**. Nr. 1. 14—15.) GROSZFELD.

C. von der Heide und **R. Föllen**, *Zur Mikrobinfrage.* (Vgl. S. 1767.) Vff. stellen folgende Forderungen auf: 1. Mikrobin ist bei Traubenweinen ohne weiteres verboten; denn es ist nicht unter den erlaubten Stoffen der Ausführungsbestst. zu §§ 4, 11 u. 12 aufgeführt. — 2. Mikrobin ist auch bei Obst- u. Fruchtwein nicht erlaubt; auch eine Deklaration vermag nicht vor Beanstandungen zu schützen. — Mikrobin ist das Na-Salz der p-Chlorbenzoesäure. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 361—62. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Karl Kroemer und **Krumbholz**, *Das Verhalten der Weinhefen in Mosten von höherem Zuckergehalt.* Geisenheimer Hefereinzuchten vermehrten sich in Mosten mit einem Geh. von 35—100 g Zucker in 100 ccm anfangs nur in den oberen Fl.-Schichten u. dringen erst allmählich in die tieferen Schichten ein. Je nach der Zuckerkonz. des Mostes geht diese Entw. langsamer oder schneller vor sich. Die Wachstumsgrenze liegt bei 100 g Zucker in 100 ccm Most. Die Hefeentw. bleibt bei dieser Konz. auf eine 1—2 mm dicke Schicht begrenzt. Größe u. Form der Hefezellen erleiden in Mosten bis zu 60% Zucker keine oder nur geringe Veränderungen, während bei 80 u. 100% Zucker die Größenabnahme sehr beträchlich ist. Das Optimum für den gesamten Gärverlauf lag bei einem Zuckergeh. von 40—45%, die Ausbeute an A. überstieg nicht 50 g im Liter. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 356. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

Kochs, *Untersuchung von Süßmosten.* Zur Unters. lagen vor: *A* Apfelsaft (Seitzwerke Kreuznach), B. Rabenhorster Rebenmost, C. Apfelsaft (Württemberg. Alkoholfreie Getränke-Industrie, Balingen), D. Obstsaft (Karl Gotz, Augsburg), E. Apfelsüßmost (Bayer. Obst- u. Gemüseversorgung A.-G., Nürnberg). Eine Tabelle gibt die Kennzahlen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 421. Berlin-Dahlem.) GR.

Erich Walter, *Der Einfluß des Extraktgehaltes bei der Alkoholbestimmung.* Vorhandene Extraktmengen täuschen bei der Spindelung einen geringeren Geh. an A. vor, weshalb zur Best. des A. nach erfolgter Dest. geraten wird. (Getränke-Ind. **1927**. 285—86.) GROSZFELD.

E. Lühder, **B. Lampe** und **W. Kilp**, *Untersuchung und Wertbeurteilung von Fuselölen.* Es wird gezeigt, daß die üblichen Untersuchungsverff. nicht ausreichen, um auf deren Ergebnissen eine Wertbeurteilung der *Rohfuselöle* aufzubauen. Nur das von HEINZELMANN empfohlene Verf. der fraktionierten Dest. kann einwandfrei dazu dienen. Vff. haben dieses Verf. vereinfacht, ohne dabei seine Genauigkeit zu beeinträchtigen, u. beschreiben ihre Arbeitsweise. (Ztschr. Spiritusind. **50**. 245 bis 246. 255.) RÜHLE.

Karl Kroemer, *Zur Methodik der Trubuntersuchungen.* Vf. verwendet zur Entnahme der Trubbestandteile Siebe aus Seidengaze von 50—80 μ Maschenweite (66 Fäden auf 1 cm). Die Trubproben werden auf den Sieben unter einem Wasserstrahle ausgewaschen u. lassen sich dadurch leicht in feinere u. gröbere Bestandteile (Gewebetrümmer, Krystallmassen, Verunreinigungen usw.) trennen, deren mkr. Unters. wertvolle Anhaltspunkte über Herkunft der Weine u. Art ihrer Herst. gibt. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 359—60. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

K. Müller und **E. Vogt** (unter Mitwirkung von **O. Raesch**), *Neue Methoden zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein.* (Getränke-Ind. **1927**. 275—77. — C. **1927**. II. 1212.) GROSZFELD.

Frederick C. Raeth, Milwaukee, Wisconsin, *Überführung von chemischen Düngemitteln in Hefe o. dgl.* Man versetzt eine wss. Lsg. von $^1/_2$ g $(NH_4)_2SO_4$, $^1/_2$ g $(NH_4)_3PO_4$, $^1/_2$ g NaH_2PO_4, 0,05 g NaCl, 0,05 g $MgSO_4$, 0,1 g $CaCO_3$, 0,01 g $FeSO_4$, 0,005 g $MnSO_4$ u. 100 g W. mit 2 g Hefe, worauf man dieses Gemisch 10—20 Stdn. bei 25—30° belüftet. (**A. P. 1 632 312** vom 25/1. 1924, ausg. 14/6. 1927.) KAUSCH.

Willem Elisa Klaversteyn, Patricias, Mendoza, Argentinien, *Verfahren zur Gewinnung von Tartraten aus den Nebenprodukten der Weinherstellung. Weinhefe, roher Weinstein* oder *Trester* werden getrocknet, gemahlen u. bei Tempp. nicht über 150° geröstet. Hierauf bringt man das Pulver in einen mit Rührwerk versehenen Kessel, mischt es mit W. oder der Mutterlauge von einem früheren Arbeitsgang, schließt den Kessel dicht ab u. leitet unter ständigem Rühren SO_2 ein, bis ein Druck von 3 at entstanden ist. Dabei finden folgende Rkk. statt: 1. $KHC_4H_4O_6 + SO_2 + H_2O = KHSO_3 + C_4H_6O_6$ u. 2. $CaC_4H_4O_6 + 2\,SO_2 + H_2O = CaH_2(SO_3)_2 + C_4H_6O_6$. Nach $^1/_2$ Stde. läßt man den Druck auf 1—$^1/_2$ at zurückgehen u. filtriert die Lsg. unter Luftausschluß in einen anderen Behälter, der luftleer gepumpt wird. Unter der Einw. des Vakuums vollziehen sich obige Rkk. in umgekehrtem Sinne, u. die freiwerdende SO_2 wird in einen Behälter mit frischem Ausgangsstoff gedrückt. Das *K-Ditartrat* fällt hierbei aus u. wird bis auf einen Rest von ca. 2%, der in Lsg. bleiben soll, abfiltriert. Hat sich die Mutterlauge im Verlauf des Verf. allzu stark mit Ca-Tartrat angereichert, so führt man sie in einen anderen Behälter über, gibt die den noch gel. K-Salzen äquivalente Menge Ca-Disulfit hinzu u. evakuiert den Behälter. Die gesamte Weinsäure fällt dann als *Ca-Tartrat* aus, während das gel. gebliebene $KHSO_3$ durch Konzentrieren u. Abkühlen der Mutterlauge abgeschieden werden kann. (**E. P. 263 340** vom 15/2. 1926, ausg. 20/1. 1927. **F. P. 611 055** vom 13/2. 1926, ausg. 20/9. 1926.) SCHOTTL.

Alkoholometrische Tafeln zur einheitlichen Lösung von Aufgaben der Alkoholometrie. 2., neubearb. Aufl. d. „Alkoholometrischen Tafeln zur einheitl. Lösg. aller in d. Alkoholometrie auftauchenden Fragen", hrsg. von d. Normal-Eichungs-Kommission. Hrsg. vom Bundesamt f. Eich- u. Vermessungswesen in Wien. Wien: Staatsdruckerei [Österr. Verlag] 1927. (VII, 213 S.) gr. 8°. Öst. Sch. 14.—.

T. Landré, De groote bedrijven in werking. Het bierbrouwerijbedrijf. Antwerpen: De Sikkel 1926. (141 S.) 32 fr. 50.

Luigi Mameli, La cura dei vini difettosi e malati con la rifermentazione. 3. edizione. Casale Monferrato: F. Ili Marescalchi 1927. (VII, 160 S.) 16°. Manuali Marescalchi No. 13. L. 8.—.

Chr. H. Olesen, Gaer-og Spiritusindustrien i Danmark. Foredrag holdt i Industriforeningen 1926. (34 S.) Nicht im Buchh.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Paul Francis Sharp und **Barbor L. Herrington**, *Weizen- und Mehluntersuchungen.* XI. Mitteilung *über die Extraktion der Proteine aus Weizenmehl.* Tabellen über Proteinmengen, die durch A. verschiedener Konz. u. alkoh. Salzlsgg. aus einem Weizenmehle ausgezogen wurden. Beim Kochen am Rückfluß gingen größere Mengen als beim einfachen Schütteln in Lsg. (Cereal Chem. **4**. 249—60. Montana, Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

M. P. Neumann und **A. Mühlhaus**, *Über die Verwendung von Trockenmilch in der Bäckerei.* Es war zu prüfen, ob qualitativ Trockenmilch einen vollwertigen Ersatz für Frischmilch darstellt. Trockenvollmilch hatte in jedem Falle eine ganz andere Wrkg. als Trockenmagermilch, bei der das Fehlen des Fettes gröbere Porung u. geringere Vol.-Ausbildung bedingte. Gegenüber frischer Vollmilch zeigte sich kein

Unterschied, wenn das Milchpulver vorher mit W. zur Emulsion gebracht worden war. Mischen von Mehl mit Trockenmilch behindert die Teighomogenität, auch ist die Gare weniger wollig. In bezug auf Rentabilität ist Trockenmilch unterlegen. Trockenmagermilch kann überhaupt nicht empfohlen werden. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 48—49. Berlin.) GRIMME.

Kochs, *Geölte Einwickelpapiere.* Gegen die Schädigungen der Obstlagerkrankheit „Scald" hat sich mit 15% Kotoöl imprägniertes Einwickelpapier bewährt. Die Wrkg. beruht darauf, daß ein Überschuß von Fruchtestern, der beim Lagern entsteht, von dem Öl gebunden wird. Kotoöl ist ein strohgelbes, leichtfl., geruchloses Mineralöl mit SZ. 0,0 u. VZ. 0,0. Die untersuchten Papiere hatten einen Geh. von 5,59—6,76% W. u. 14,65—16,76% Öl. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 420—21. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Kochs, *Fruchtschnitten „California".* Fruchtschnitten „California," nach einem besonderen Verf. von C. HESSEL, Berlin, aus getrockneten Obstarten hergestellt, mit u. ohne Schokoladenüberzug. Analysen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 427—28. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Franz Hundeshagen, *Verunreinigung von chinesischem Eigelb durch Insekten.* Gefunden wurden in einer größeren Sendung abgestorbene, teils schwarze, teils grünblau metall. glänzende Käfer, deren Larven, Puppe u. Gliederteile, ferner eine Anzahl toter Hauswanzen. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 974—75. Stuttgart, Inst. von Dr. HUNDESHAGEN u. Dr. SIEBER.) GROSZFELD.

Mohr, *Die Verteilung des Fetts in der Milch.* Die Verteilungskurve des Fetts ist für die verschiedenen Rassen so charakterist., daß man mkr. die Rasse der Kühe aus der Milch bestimmen kann. Die Größe der Fettkügelchen nimmt bei Stallfütterung mit Kraftfutter zu, steigend mit der Größe der Kraftfuttergabe. Duwock zeigt deutliche Vergrößerung der Fettkügelchen bei Abnahme der Milchmenge, Sauerfutter bewirkt keine nennenswerte Änderung. Im Laufe der Laktation nimmt die Größe ab. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 155. Kiel.) GRIMME.

Marcel Paget, *Beitrag zum Studium des Fettgehaltes der Milch vlämischer Kühe in Flandern.* Vf. fordert für Milch einzelner Kühe bei Mischung sämtlicher Gemelke eines Tages einen Mindestfettgeh. von 2,7% u. für Mischmilch von 2—12 u. mehr Kühen einen Mindestfettgeh. von 3,3—3,5%. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **9**. 265 bis 266.) RÜHLE.

Burr, *Die bulgarischen Käsesorten „Kaschkawal" und „Belo sirene".* Kaschkawal ist ein Hartkäse aus Schafmilch, sehr fest, vollfett, hellgelb mit einem Stich ins Grünliche. Geh. an W. sehr gering, Geschmack erinnert an Emmenthaler Käse. Säuregrad relativ gering. NaCl im Verhältnis zur Gesamtasche sehr hoch, ca. die Hälfte. In der Asche außerdem P_2O_5, CaO u. MgO. Die Best. der einzelnen N-Bindungsformen zeigte, daß der N-Abbau ähnlich verläuft wie im Emmenthaler Käse. — Belo sirene ist ein schneeweißer Weichkäse, gut schmierbar, leicht sauer u. salzig, angenehm im Geschmack. Eiweißgeh. nicht sehr hoch, Fettgeh. deutet auf Mitverwendung von Rahm, NaCl mehr als die Hälfte der Gesamtasche. N-Abbau ziemlich weitgehend. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 133—35. Kiel.) GRIMME.

Burr, *Verwendungsmöglichkeit milchsäurefester Bezüge in der Sauermilchkäserei und Molkenverwertung.* Zur Aufbewahrung bzw. Verarbeitung von Milch werden an Stelle von verzinnten Cu- u. Fe-Gefäßen solche von Al oder mit Kautschuk ausgekleidete empfohlen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 140—41. Kiel.) GRI.

M. P. Neumann und **A. Mühlhaus**, *Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Korns.* D. des Getreides ist ein wertvoller Beurteilungsfaktor für seine Güte, da eine brauchbare Parallele zwischen D. u. Backfähigkeit besteht. Zu seiner Best. bringt man die Getreideprobe in eine von der Versuchsanstalt zu beziehende Mischfl. u. titriert diese solange mit der beigegebenen leichteren Fl., bis zum Untersinken der Hälfte der Probe. Aus der Zahl der verbrauchten ccm kann man aus beigegebener Tabelle direkt D. ablesen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 48. Berlin.) GRIMME.

—, *Salzbestimmung im Eigelb.* Um Chlorverluste bei Unterss. von chines. fl. *Hühnereigelb* zu vermeiden, löst man etwa 5 g Eigelb in 200 ccm W. u. bringt durch Aufkochen das Eiweiß zur Gerinnung. 25 ccm des auf 250 ccm aufgefüllten Filtrats werden unter Zusatz von Soda u. Salpeter eingedampft. Nach vorsichtigem Veraschen titriert man im salpetersauren Auszug das Chlor. Frisches Eigelb enthält bereits 0,26—0,31% NaCl. — Um das Chlor direkt in einem wss. Auszug des Eigelbs

ohne vorhergehende Verkohlung zu bestimmen, werden die Eiweißstoffe mittels einer Lsg. von Phosphorwolframsäure gefällt, filtriert, die Lsg. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. versetzt u. mit $^1/_{10}$-n. KCNS zurücktitriert. Auch in Futtermitteln wie Fischmehl u. a. läßt sich der Salzgeh. auf diese Weise festlegen. (Chem.-Ztg. **51**. 758—59. Hamburg, Chem. Lab. Dr. H. ULEX.) SIEBERT.

Burr, *Untersuchungen über das Spontanserum von Kolostralmilchen.* Die Farbe der Spontansera geht von dunkelgelb allmählich in die grünliche der Sera reifer Milch über. Die Unters. ergab, daß eine durch Zahlen ausdrückbare Beziehung zwischen dem Geh. der fett- u. caseinfreien Kolostralmilchen u. ihrer Sera an löslichen N-Substanzen nicht besteht. Dies erklärt sich wahrscheinlich so, daß während der langen Dauer der Selbstsäuerung die Eiweißstoffe mehr oder weniger in Fäulnis übergehen, wobei auch die gel. Eiweißstoffe angegriffen werden. Es empfiehlt sich deshalb, nicht das Spontanserum, sondern das Essigsäureserum zu untersuchen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 139—40. Kiel.) GRIMME.

Leslie Carl Frank, Definitions of pasteurization and their enforcement. Washington: D. C. Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. (13 S.) 8°.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

G. Stadnikow, *Über die sibirische Bogheadkohle.* (Brennstoff-Chem. **8**. 244—45. Moskau. — C. **1927**. II. 1110.) BÖRNSTEIN.

Etienne Audibert und **Louis Delmas**, *Beitrag zum Studium des Vorganges bei der Umwandlung der Kohle in Koks.* (Vgl. S. 197.) Vff. haben mit Hilfe der Ausdehnungsmessung den Punkt der zuerst eintretenden Erweichung u. des darauf folgenden Aufblähens festgelegt. Auf Grund mkr. Bilder unterscheiden sie 3 Strukturarten des Kokses. (Chim. et Ind. **17**. 355—66.) TYPKE.

Tadao Kimura, *Der Tieftemperaturteer als Heizöl.* (Vgl. S. 1526.) (Journ. Fuel. Soc. Japan **6**. 131—38. [japan.].) TAMAKI.

F. Raschig, *Destillation des Benzolwaschöls im Vakuum.* Vortrag über die Entw. des Verf. der Gewinnung der *Benzol-KW-stoffe* der *Kokereigase* aus dem Waschöl mit besonderer Berücksichtigung einer Neuanlage auf der Zeche Consolidation, bei der zunächst mit einem mäßigen Vakuum von etwa 500 mm Hg gearbeitet u. dadurch nur die Abscheidung der leichter sd. Benzolbestandteile aus dem Waschöl erreicht wird. Sodann wird das Waschöl unter volles Vakuum gesetzt; hierbei treten auch die höher sd. Bestandteile als Dampf aus u. werden gleichfalls durch Abkühlung restlos niedergeschlagen. Bei dem Vakuumverf. bleibt das Waschöl längere Zeit brauchbar, da ein Dickwerden langsamer u. unvollständiger eintritt. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1089—90.) SIEBERT.

P. Borgstrom und **E. Emmet Reid**, *Schwefelverbindungen in Mineralölen.* Die Schwefelverbb. können als H_2S-freier S u. organ. S-Verbb. vorhanden sein. Die Literatur über die identifizierten S-Verbb. wird angeführt. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 4. 352—53.) TYPKE.

Fr. Meyer, *Das Tränken von Holz mit Schwefel.* Nach einem Aufsatz von KOBBÉ (vgl. Chem. metallurg. Engin. **33**. 354; C. **1926**. II. 959). (Chem. Apparatur **14**. Korrosion **2**. 29—30.) E. JOSEPHY.

—, *Holzkonservierung.* Konservierung u. *Imprägnierung* von *Hölzern* mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung zur Herst. von Straßenpflaster. (Science et Ind. **11**. Nr. 160. 148—51.) SIEBERT.

O. Philipp und **E. von Wangenheim**, *Versuche betr. die Möglichkeit und Zweckmäßigkeit der Verwendung von Spiritus als Kraftstoff in Verbrennungsmotoren.* Spiritus in Mengen von 20—30% dem Brennstoff zugesetzt, veredelt letzteren, ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Verhütung des Klopfens. Monopolin-Extra, ein spiritushaltiges Brennstoffgemisch, ist sehr zu empfehlen. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. Erg.-Bd. I. 289—90. Landsberg [Warthe].) GRIMME.

Arthur E. Davis, *Jodfarbe von Petroleumprodukten.* An Stelle der direkten Vergleichung mit Jodlsgg. wird das TAG-ROBINSON-Colorimeter, das genauere Resultate gibt, benutzt. Tafeln für die Berechnung der Jodfarbe sind beigefügt. (Oil Gas Journ. **25**. Nr. 51. 154—55.) TYPKE.

N. Swindin, London, *Tanks*, Gefäße u. dgl. werden aus Holz, Ziegeln usw. hergestellt u. mit einem Futter von Zement, Gips o. dgl., dem man Kautschuk zugesetzt hat, versehen. Nach Absetzen einer Kautschukschicht wird diese mittels einer Kautschuklsg. befestigt. (**E. P. 275 316** vom 3/5. 1926, ausg. 1/9. 1927.) KAUSCH.

P. E. Welton Engineering Co., übert. von: **Park E. Welton** und **George H. Wadsworth**, Akron, Ohio, *Brikettieren von Brennstoff*. Man mischt 3 Teile gekörntes oder geschrotetes Ölraffinierückstandswachs mit 2 Teilen Sulfitlauge zu einer Kittkonsistenz aufweisenden M. u. setzt 100 Teile Kohlepulver oder -staub hinzu u. formt die M. nach Zusatz von W. in einer Brikettiermaschine, worauf die Briketts erhitzt werden. (**A. P. 1 642 055** vom 25/11. 1922, ausg. 13/9. 1927.) KAU.

Illingworth Carbonization Co., Ltd., Manchester, *Verkokung von Kohle in Stufen*. (**D. R. P. 449 916** Kl. 10 a vom 18/10. 1923, ausg. 23/9. 1927. — C. **1924**. I. 1541.) KAUSCH.

C. B. Wisner, Canton, Ohio, *Verkoken von Kohle*. Kohle wird in zwei Stufen dest.; die erste Stufe besteht im Erhitzen der Kohle unter Zufuhr von Luft, die zweite in der Verkokung der erhaltenen M. bei einer Temp. von 750—900° F. (**E. P. 275 602** vom 25/7. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 7/8. 1926.) KAUSCH.

Soc. Internationale des Procédés Prudhomme-Houdry, (früher **Soc. Internationales des Procédés Prudhomme**), Paris, *Flüssige Brennstoffe* werden erhalten durch in Berührung bringen der gasigen Prodd. der Verbrennung von Teeren, Schwerölen usw. mit hydrierenden Mitteln (H_2, Wassergas usw.), die durch ein Metallfilter hindurchgeschickt werden, in Ggw. eines Katalysators. (**E. P. 275 585** vom 12/7. 1927, Auszug veröff. 28/9. 1927. Prior. 3/8. 1926.) KAUSCH.

E. Piron, Brooklyn, N. Y., *Destillation bei tiefer Temperatur*. Man zerteilt Kohle in Teilchen, die nicht breiter als $^1/_4$ Zoll im Durchmesser sind, u. erhitzt sie in einer Lage von zwischen $^1/_4$ u. $^3/_4$ Zoll Dicke auf einer ruhenden h. Fläche, deren Temp. zwischen 595 u. 730° liegt. (**E. P. 275 178** vom 13/6. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **John E. Bell**, Brooklyn, N. Y. und **Edward W. Isom**, Locust Valley, N. Y., *Apparat zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus einer Trommel (retorte) mit Abteilen, die miteinander in Verb. stehen, Vorr. zum Einführen des Öls in das eine Ende der Trommel, einem Ofen mit einer Reihe von Heizkanälen, die mit einer Feuerbuchse in Verb. stehen, u. Vorr. zum Zurückführen eines Teiles der Verbrennungsprodd. von einem Punkt aus in den Heizkanälen, entfernt von der Feuerbuchse, in den Ofen. (**A. P. 1 641 941** vom 25/7. 1925, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

F. Tinker, Warwickshire, *Destillieren und Cracken von Kohlenwasserstoffölen* in Anlagen, in denen die Rohöle durch den Rückstand u. die Dämpfe u. Kondensate vorgewärmt werden. Die verschiedenen Ströme der vorgewärmten Öle leitet man in ein Mischgefäß u. dann in eine Dampfabscheidekammer. (**E. P. 274 959** vom 28/4. 1926, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

V. W. Northrup, Hurlock, Maryland, *Cracken von Kohlenwasserstoffen*. Ein Gemisch der Dämpfe von schwereren KW-stoffen u. Gas mit beträchtlicher Menge H_2 wird durch eine elektr. beeinflußte Katalysatorzone geleitet. (**E. P. 275 120** vom 21/3. 1927, ausg. 25/8. 1927.) KAUSCH.

Petroleum Hydrogenation Co. of America, Inc., Wilkinson, Delaware, übert. von: **Vernon W. Northrup**, Hurlock, Maryland, *Überführung von schwereren in leichtere Petroleumöle*. Man bringt ein Gemisch von Dämpfen der schweren Öle u. ein H_2 in beträchtlicher Menge enthaltendes Gas hervor u. führt das Gemisch durch eine elektr. u. hierauf durch eine katalyt. Zone, die von der elektr. unabhängig ist. (**A. P. 1 642 624** vom 20/11. 1924, ausg. 13/9. 1927.) KAUSCH.

H. F. Bulman, The working of coal and other stratified minerals. London: Benn 1927. (338 S.) 8°. 42 s. net.

José Colomo, La industria des petróleo en México. Su aspecto legal y su reglamentación. El estado actual de esa industria por **Gustavo Ortega**. México: Talleres Gráficos de la Nación 1927. (23 S.) 4°. S. P.

russ.] M. Rabinowitsch, Die Verbrennung von staubförmigem Brennstoff und ihre Bedeutung für Kesselanlagen. Moskau-Leningrad: „Promisdat" 1927. (119 S.) Rbl. 2.—.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 24. Oktober 1927.